

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DES SCIENCES  
DE LA NATURE ET DE LA VIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA  
NATURE ET DE LA VIE  
FILIERE : BIOTECHNOLOGIE  
OPTION : BIOTECHNOLOGIE  
VEGETALE

N° : .....

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: DOUFFI SARRA  
CHIDAI CHAIMA

**Intitulé**

**L'effet de la température sur la  
concentration micellaire critique du  
tensioactif CTAB**

Soutenu devant le jury composé de:

BENHISSEN SALIHA	MCA	Université de M'Sila	Présidente.
SAOUDI OUARDA	MCB	Université de M'Sila	Rapporteuse.
ARAB RADHIA	MCB	Université de M'Sila	Examinatrice.

Année universitaire : 2020 /2021

## **REMERCEMENT**

*الحمد لله الذي أعاننا على إنهاء هذا العمل وسخر لنا القوة لإتمامه فكل توفيق منه وحده وكل سهو أو خطأ فمنا ومن الشيطان.*

*Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant, pour m'avoir donnée la Force et la patience.*

*J'exprime mes remerciements à mon encadreur, (Saoudi Ouarda) pour avoir Dirigé ce travail, ses conseils ses encouragements et à finir ce travail.*

*C'est avec un grand merci que j'adresse à tous les ingénieurs des laboratoires de biologie*

*Nous remercions s'étendent également à tous nos enseignants Durant l'année des études.*

*Merci à tous mes collègues de la promotion de Master biotechnologie.*

*Je remercie tout particulièrement ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes Choix et qui été présente chaque fois que cela a été nécessaire.*

*Merci à tous.*



### ***Dédicace***

*Je dédie ce mémoire :*

*A mes très chers parents (Fateh et Samia) qui ont toujours été là pour moi, et qui  
m'ont donné un*

*Magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce  
Travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

*A mes chères sœurs.*

*A mes chers frères.*

*Je fais une dédicace très spéciale à mon mari qui m'aide dans ce travail.*

*Tous mes collègues de spécialité de Biotechnologies végétales.*

***DOUFFI SARRA***



***Dédicace***

*Je dédie ce travail*

*Mes Très Chers Parents (Amar et chahrazed), et des sentiments que nous éprouvé a leur égard je souhaite que dieu leur octroie une longue vie.*

*A Mes bonheur.*

*A Mes Sœurs Et Mes Frères.*

*A Tous Mes Amies.*

*A Tous Mes Collèges De Promotion.*

*A Toute Ma Grande Famille.*

**CHIDAI CHAIMA**

<b>Sommaire</b>	<b>Page</b>
Liste des figures	i
Liste des tableaux	iii
Liste des abréviations	iv
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Etudes bibliographique des tensioactifs</b>	
I.1 Un peu d'histoire	3
I.2 Définition des tensioactifs	3
I.3 Structure d'un tensioactif	4
I.4 Les différentes familles de tensioactifs	5
I.4.1. Anioniques	5
I.4.2. Cationiques	6
I.4.3. Amphotères ou zwitterionique	6
I.4.4. Non-ioniques	7
I.4.5. Naturels	7
I.5 Le marché des tensioactifs	8
I.6 Les propriétés des tensioactifs	9
I.6.1 Tension superficielle	9
I.6.2 Comportement des tensioactifs dans l'eau	10
I.6.3 Morphologie des agrégats	11
I.6.4 Paramètre d'empilement	12
I.7 solubilité	13
I.7.1 Point de Krafft	13
I.7.2 Point de trouble	13
I.8 concentration micellaire critique	14
I.9 paramètres influençant la CMC	15
I.9.1 Effet de la structure du tensioactif	15
I.9.1.1 Groupe Hydrophiles (Nature de la tête polaire)	15
I.9.1.2 Groupe Hydrophobe (Nombre d'atomes de carbone carbonés)	15
I.9.2 Effet de l'ajout d'électrolyte:	16
I.9.3 Nature du contre – ion	16
I.9.4 l'effet de la présence de composés organiques	17
I.9.5 Effet de la température sur la CMC	18
I.10 Tensioactifs bio-sources	19
I.11 La bio-raffinerie	20
I.12 produit étudié	20
I.12.1 Tensioactifs hydrocarbonés cationiques (sels d'ammonium quaternaire) CTAB	20
I.13 Domaine d'application des tensioactifs	21
I.13.1 Secteur de la détergence	21
I.13.2 Secteur de la cosmétique	21
I.13.3 Secteur industriel	22
I.13.3.1 L'industrie agroalimentaire	22
I.13.3.2 L'industrie les industries de la pâte à papier et de la papeterie	22
I.13.3.3 L'industrie textile	22
I.14. La conductimétrie	22
I.15. Les paramètres décrivant les solutions électrolytiques	23
I.16. Méthode conductimétrique d'étude de la micellisation	24

I.16 .1 Les modèles décrivant la micellisation	24
I.16.2 Détermination de la CMC des tensioactifs	26
I.16.3 Prémicellisation et formation de paire d'ions	27
I .17 Appareillage utilisé	28
<b>Chapitre II: Partie Expérimentale.</b>	
II. Partie expérimental	
II.1 Introduction	30
II.2 Préparation des solutions	30
II.2.1 Préparation des solutions de CTAB	30
II.2.2 Préparation des solutions d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )	31
II.3 protocole de l'étude conductimétrique de la solution	32
II.3.1 Etude conductimétrique de la solution CTAB	33
II.3.2 Etude conductimétrique de la solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )	33
II.4 Résultats et discussions	33
II.4.1 Solution de CTAB	38
II.4.2 Solution d'acide sulfurique	39
II.5 Conclusion	49
Conclusion générale	50
Références	51
Résumé	

<b>Liste des figures</b>	
<b>Chapitre : I</b>	
Figure I.1: Représentation schématique d'une molécule amphiphile	4
Figure I.2: Exemple de Tensioactifs anioniques	5
Figure I-3: Exemple de Tensioactif cationique	6
Figure I-4: Exemple de Tensioactif amphotère : carboxybétaine	7
Figure I.5. Exemples de tensioactifs non-ioniques	7
Figure 1.6 : Les différentes classes de tensioactifs	8
Figure I-7: comportement des tensioactifs en milieu aqueux (Phénomène de micellisation).	10
Figure I.8 : Structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives. (a) micelle sphérique, (b) cylindrique, (c) structure en bicouche, (d) micelle sphérique inverse	11
Figure I.9: Relation entre la forme micellaire et le paramètre d'empilement	12
Figure I.10 : Exemples de tensioactifs bio-sourcés. (a) octyl- $\beta$ -D-glucoside, (b) palmitoyl-phenylalanine, (c) palmitoyl ascorbate, (d) retinoyl- $\beta$ -D-glucuronide	19
Figure I.11 : illustration de la production d'un tensioactifs bio-sourcé à partir d'une plante oléagineuse (le colza)	20
Figure I.12 : Représentation de la micellisation suivie par conductimétrie	27
Figure I.13 : Effet de la formation de paires d'ions et d'agrégats pré-micellaires sur la conductivité d'une solution de tensioactif avant la CMC	28
Figure I.14: Conductimètre utilisé	29
<b>Chapitre : II</b>	
Figure II.1 : Image représentant l'agitation d'une solution à l'aide d'un agitateur magnétique	30
Figure II.2 : Image représentant la Préparation des solutions d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )	32
Figure II.4 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à différentes température ( $H_2SO_4=0$ g/l)	34
Figure II.5 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'STPP à de température (283.15K), ( $H_2SO_4=0$ g/l)	34
Figure II.6 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (293.15K), ( $H_2SO_4=0$ g/l)	35
Figure II.7: la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (298.15K), ( $H_2SO_4=0$ g/l)	35
Figure II.8 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (303.15K), ( $H_2SO_4=0$ g/l)	36
Figure II.9 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (313.15K), ( $H_2SO_4=0$ g/l)	36
Figure II.10: La variation de CMC d'CTAB en fonction de la température	37
Figure II.11 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à différentes température ( $H_2SO_4=196$ g/l)	39
Figure II.12 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (283.15K), ( $H_2SO_4=196$ g/l)	39
Figure II.13 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (293.15K), ( $H_2SO_4=196$ g/l)	40

Figure II.14: la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (298.15K), ( $H_2SO_4=196$ g/l)	40
Figure II.15 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (303.15K), ( $H_2SO_4=196$ g/l)	41
Figure II.16 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (313.15K), ( $H_2SO_4=196$ g/l)	41
Figure II.17: La variation de CMC d'CTAB en fonction de température	42
Figure II.18 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à déférentes température ( $H_2SO_4=392$ g/l)	44
Figure II.19 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (283.15K), ( $H_2SO_4=392$ g/l)	44
Figure II.20 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (293.15K), ( $H_2SO_4=392$ g/l)	45
Figure II.21 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (298.15K), ( $H_2SO_4=392$ g/l)	46
Figure II.22 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'CTAB à de température (313.15K), ( $H_2SO_4=392$ g/l)	46
Figure II.23 : La variation de CMC d'CTAB en fonction de la température	47
Figure II.24: La variation de CMC d'CTAB en fonction de la température (0, 196,392 g/l)	47

<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Chapitre : I</b>	
Tableau I.1 : les différents types de tensioactifs	4
Tableau I.2 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999	9
<b>Chapitre : II</b>	
Tableau II.1: Les résultats montrés au tableau sont tracés sous forme de courbes des conductivités en fonction de la concentration à l'aide du logiciel origine Pro6.0	33
Tableau II.2 : obtenue on peut tracer la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4=0$ g/l) en fonction de la température	37
Tableau II.3 : Les résultats montrés au tableau sont tracés sous forme de courbes des conductivités en fonction de la concentration à l'aide du logiciel Origine Pro 6.0	38
Tableau II.4 : obtenue on peut tracer la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4=196$ g/l) en fonction de la température	42
Tableau II.5 : Les résultats montrés au tableau sont tracés sous forme de courbes des conductivités en fonction de la concentration à l'aide du logiciel Origine Pro 6.0	43
Tableau II.6 : obtenue on peut tracer la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4 =39$ g/l) en fonction de la température	47

<b>Liste des abréviations</b>	
<b>CTAB</b>	bromure de cetyltriméthylammonium
<b>CMC</b>	concentration micellaire critique
<b>SDS</b>	dodécylsulfate de sodium
<b>APG</b>	Alkylpolyglucoside
<b>PH</b>	sigle signifiant potentiel hydrogène
<b>TK</b>	température de Krafft



**INTRODUCTION  
GENERALE**

# Introduction générale

---

## Introduction générale :

Les tensioactifs ou les agents de surface, également appelés amphiphiles, sont des molécules avec une double affinité par des solvants polaires, tels que l'eau et les liquides apolaires, tels que l'huile. Il se compose de deux parties : l'un polaire et donc hydrophile, et l'autre peut polaire et donc hydrophobe.

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

Ces molécules vont se placer préférentiellement à l'interface eau/air jusqu'à saturation de cette dernière molécules tendance à s'auto-liaison dans des agrégats appelés micelles.

Les tensioactifs sont parmi les plus souples d'utilisation de l'industrie chimique apparaissant dans des produits aussi divers que les huiles de moteur les pharmaceutiques ou les détergent les dernières décennies ont vu l'expansion des applications des tensioactifs à des secteurs de technologie de pointe tel que la microélectronique ou les biotechnologies .

Ce phénomène d'agrégation concerne l'origine de plusieurs applications industrielles, Commerciales et médicales. En fait, en plus de sa présence bien connue dans les détergents et les produits d'utilisation personnelle, La diversité de ses applications varie de produits agroalimentaires. À l'extraction du pétrole, en passant par l'industrie pharmaceutique, et solubilisation dans différentes émulsions.

La Bromure de cetyltriméthylammonium ou CTAB est un composé organique solide ,il se présente sous la forme d'une poudre blanche utilisée dans une grande variété de produit de détergent et cosmétique et dans les domaines de la catalyse, l'optique, l'électronique, les appareils de détection et de mesure, et la médecine et utilisé pour l'extraction de l'ADN afin de dissoudre la membrane plasmique des cellules et de provoquer leur lyse. La séparation fonctionne également avec les tissus riches en polysaccharides.

Le CMC est un paramètre caractéristique de surfactant. Différents facteurs peuvent influencer principaux distingués: la structure du tensioactif, la température de la solution, la présence de composition organique et la présence d'électrolytes.

Ce travail se concentre sur le CTAB et la modification de sa conductivité électrique dans les différents milieux et la variation de CMC en fonction de la température comprise

## Introduction générale

---

entre 283,5 et 313. 15k avec de la variation de 10k dans une solution aqueuse composée d'eau seule et également à partir d'acide sulfurique à différent concentration (0g/l ; 196g/l ; 392g/l).

En premier chapitre de ce mémoire résume une étude bibliographique sur les tensioactifs et leurs morphologies .Et présente une étude bibliographique sur la méthode conductimétrique de détermination de la CMC, et d'étude de la micellisation.

Dans le deuxième chapitre on a présenté nos résultats expérimentaux pour la Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) en solution aqueuse et on a mesuré dans ces cas la conductivité dans un intervalle de température entre 283.15K et 313.15K avec 10K de variation à chaque fois.

**CHAPITRE I : ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE SUR  
LES TENSIOACTIFS**

# Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

## I.1 Un peu d'histoire :

Depuis des siècles, les tensioactifs avaient toujours été utilisés dans la formulation des savons. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées.

L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour origine la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des décennies, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il fallait attendre le Moyen-Âge pour que le savon soit utilisé pour laver le linge.

Il restera pendant longtemps un produit de luxe et ne deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle [1]. Ce n'est qu'en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le Nékala, a été industrialisé en Hollande [2].

A partir des années 50, le savon était remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [3].

## I.2 Définition des tensioactifs :

Les tensioactifs ou agent de surface sont des molécules amphiphiles sont composés que Modifient la tension superficielle entre des surfacés constituées deux parties différents de nature antagoniste :

-la partie polaire ou ionique est la partie hydrophile aussi appelée tête polaire et donc soluble en milieu aqueux.

-la partie apolaire ou peu polaire est la partie hydrophobe aussi appelée chaîne Hydrocarbonée linéaire ou branchée que peut contenir des hétéroatomes comme l'oxygène l'azote le soufre ... et donc insoluble dans l'eau [4].

Selon Dupasquier, M.-L. et al : Un tensioactif (aussi appelé surfactant ou agent de surface) une molécule modifiant la tension interfaciale entre deux phases.

Généralement, un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est à dire possédant à la fois une partie hydrophile polaire et une autre hydrophobe apolaire [5].

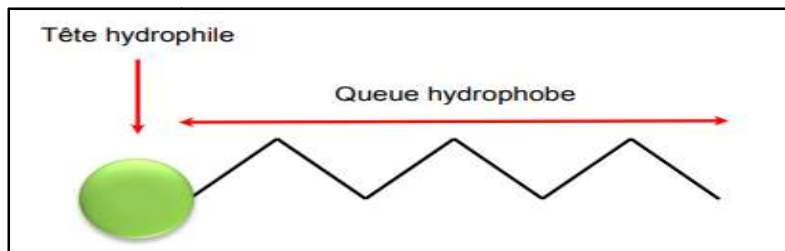


Figure I.1: Représentation schématique d'une molécule amphiphile.

### I.3 Structure des tensioactifs:

On peut classer les tensioactifs en plusieurs types en fonction de leur structure

- Structure monocaténaire : contenir une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe
- Structure Bicaténaire et Tricaténaire : possèdent plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile
- .- Structure Bola forme monocaténaire, et bicatinaire : est constituée de plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes [6].
- Les tensioactifs géminés sont constitués de deux têtes polaires portant chacune une chaîne alkyle et reliées par un segment hydrophile ou hydrophobe appelé espacer [7].

Tableau I.1 : les différents types de tensioactifs

Structure d'un tensioactif	Type d'un tensioactif
	<b>Structure monocaténaire</b>
	<b>Structure Bicaténaire et Tricaténaire</b>
	<b>Bola forme monocaténaire, et bicatinaire</b>
	<b>Géminé</b>

# Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

## I.4 Les différentes familles de tensioactifs :

Il existe différentes familles possibles des tensioactifs s'ils peuvent être classés selon

-la nature de tête polaire (la charge)

-la longueur de la partie hydrophobe

-La disposition et le nombre de pôles hydrophiles et lipophiles au sein de la molécule [8].

On distingue ainsi quatre classes de tensioactifs : les non-ioniques, les anioniques, les cationiques et les amphotères.

### I.4.1 Anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont actuellement le plus utilisés dans le domaine de la détergence ils sont représentés surtout par les savons traditionnels. Ils se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium ils se dissocient pour donner des ions amphiphiles chargés négativement tels que les sulfates  $\text{RHSO}_3\text{Na}^+$ , dont le plus connu est le dodécylsulfate de sodium (SDS), les ions carboxylates  $\text{RHCO}_2\text{Na}^+$  dont le dodécylcarboxylate de sodium. Et les sulfonates d'alkylbenzène tel que le dodécylbenzènesulfonate de sodium [9].

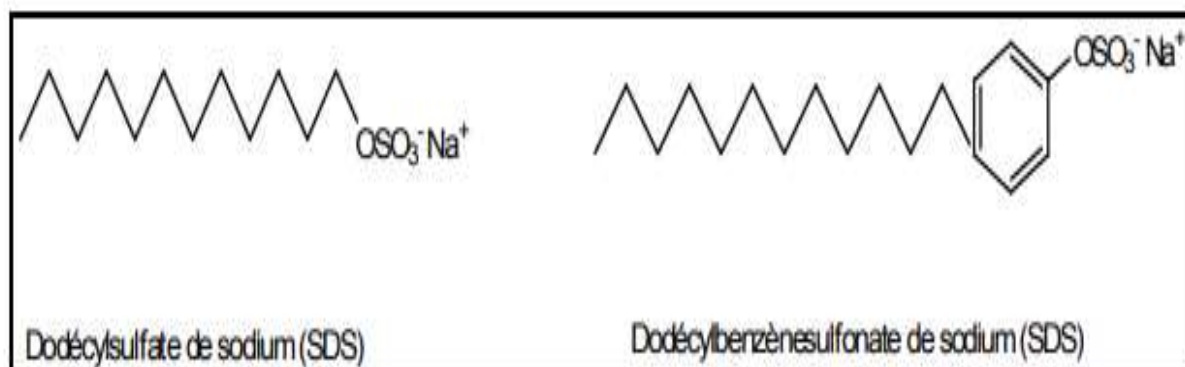


Figure I.2: Exemple de Tensioactifs anioniques.

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

### I.4.2 Cationiques :

Ils possèdent une partie hydrophile (tête polaire) chargée positivement, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire, ou des alkyls pyridinium. Du fait de cette charge, ces composés s'adsorbent fortement sur les surfaces solides qui sont généralement chargées négativement. Ces composés sont des agents antistatiques et des adoucissants pour produire de rinçage du linge, de cheveux et de textiles, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides [10].

En solution aqueuse, les tensioactifs cationiques (figure3) se dissocient pour donner des ions amphiphiles chargés positivement comme les ammoniums quaternaires, par exemple le bromure de cetyltriméthylammonium CTAB utilisé dans le domaine de la détergence [11].

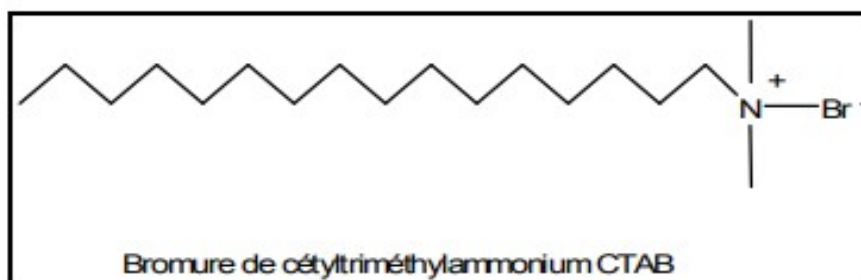


Figure I-3: Exemple de Tensioactif cationique

### I.4.3 Amphotères ou Zwitterionique :

Les Tensioactif amphotères ou zwitterioniques Sont des molécules que possèdent deux groupes fonctionnelles chargent opposés l'un anioniques (charge négative) l'autre cationiques (charge positive). Cependant, selon le pH du milieu, certains composés peuvent devenir anioniques ou cationiques. De nombreuses substances naturelles telles que les bétaïnes [12].

Ils se comportent comme des tensioactifs anioniques à pH alcalin ou cationiques à pH acidel'exemple le plus connue est celui des carboxybétaïnes, utilisées dans nombreuses d'applications dans le domaine des produits à usage personnel [13].

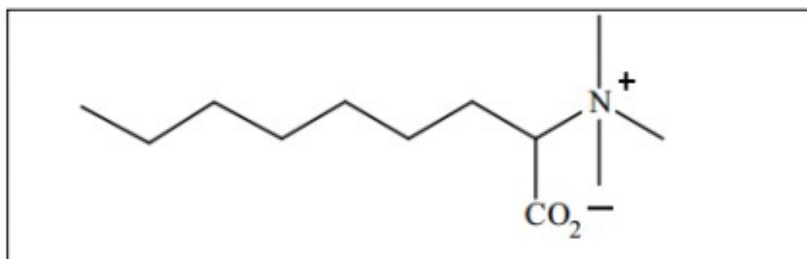


Figure I-4: Exemple de Tensioactif amphotère : carboxybétaine[14].

### I.4.4 Non-ioniques :

Les tensioactifs non ioniques sont des substances amphiphiles .ils ne sont pas ionisables en solution aqueuse, ils ont une tête constituée de chaîne hydrocarboné Pouvoir faire de forme des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau [15].

Ils sont constitués par une chaîne hydrocarbonée saturée ou légèrement insaturée à laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle, amine ou une chaîne polymérique en particulier une chaîne polyoxyéthylénée telle que : [16] les alkyles oxydes de polyéthylène  $R(OCH_2CH_2)_nOH$ .

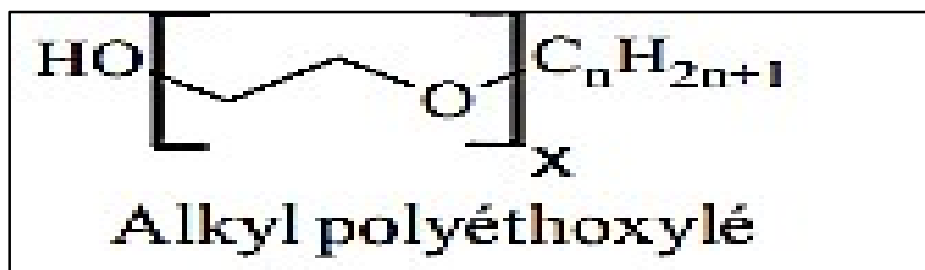


Figure I.5. Exemples de tensioactifs non-ioniques

### I.4.5 Naturels :

Un tensioactif naturel provient de ressources naturelles .cette source peut être d'origine animale ou végétale. (Également appelé bio-tensioactif)[17].

Un tensioactif naturel provient de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation comme l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution.

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

Aucune méthode de synthèse organique ne doit être réalisée. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, comme les lécithines, proviennent du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif vraiment naturel.

Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels, est son coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux avec des propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement coûteux en petites quantités et les processus de séparations sont laborieux [18].

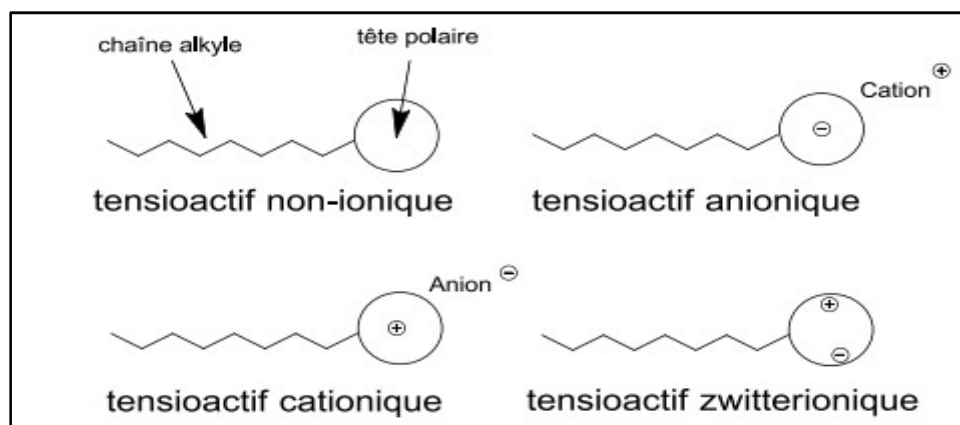


Figure 1.6. Les différentes classes de tensioactifs

### I.5 Le marché des tensioactifs :

En 2007, toutes les applications des tensioactifs représentent, à travers le monde, une consommation de 11 millions de tonnes par an dont environ 3 millions pour l'Europe contre 2,6 millions de tonnes en 2002, ce qui représente une augmentation de 3% par an [19]. Les composés anioniques représentent la plus grande part de la production mondiale (Tableau I-2) Les tensioactifs non ioniques, sur le plan du tonnage, sont moins importants mais rassemblent une variété bien plus large d'espèces chimiques.

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

Tableau I-2 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999 [20].

Classes	Volume de la production en Europe (10 <sup>3</sup> tonnes)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	970	40	>60
Non ioniques	1245	51	30
Cationiques	179	7	<10
Amphotères	57	2	
Total	2451	100	100

En 2005, la consommation française de biotensioactifs est de l'ordre de 100 000 à 120 000 tonnes par an, avec une part de marché des biotensioactifs de 25 à 30%. Deux secteurs consomment plus de 70% des biotensioactifs : le secteur de la détergence ménagère avec 42 000 tonnes, ce qui représente un taux de pénétration de 20 à 25% et celui des cosmétiques avec 35 000 tonnes, soit un taux de pénétration de 60 à 80% [21]. Les APG représentent les tensioactifs à base de sucre les plus utilisés par les industries agrochimiques et la détergence. Ils sont produits à hauteur de 100 000 t/an, dont 50 000 t/an pour l'Europe. Ils constituent la gamme d'agents de surface glucidiques la mieux implantée sur le marché [22]. Cependant, ils ne représentent que 2% du marché européen des tensioactifs [19]. Une étude prospective du marché français des tensioactifs et biotensioactifs a été menée pour l'ADEME [21].

### I.6 Les propriétés des tensioactifs

#### I.6.1 Tension superficielle :

Dans une solution aqueuse, les tensioactifs adsorbent à l'interface liquide/air pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau conservant sa partie hydrophile dans une solution. Par conséquent, certaines molécules d'eau à l'interface seront remplacées par des molécules de surfactant provoquant une modification à la surface du liquide, il y a une réduction de la tension superficielle.

( $\gamma$ ) : tension superficielle

(F) : Une force qui est définie comme l'énergie libre

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

(A) : par rapport à l'aire interfaciale

(T) : à la température

(v) : volume

(n) : composition constante [23].

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n}$$

### I.6.2 Comportement des tensioactifs dans l'eau :

La structure amphiphile des molécules tensioactives cause une très forte tendance à migrer aux interfaces de la solution. Constitué de deux parties de nature antagonisme, le tensioactif possède un comportement spécifique dans un solvant polaire:

-les parties hydrophobes insolubles dans l'eau tendent à s'arranger aussi près que possible les unes des autres pour réduire le contact avec l'eau

-les parties hydrophiles solubles dans l'eau se repoussent le plus Possible [24].

Ainsi en milieu aqueux, les molécules amphiphiles vont se placer préférentiellement à l'interface eau/air jusqu'à saturation de cette dernière molécules tendance à s'auto-liaison dans des agrégats appelés micelles à partir d'une concentration critique, pour limiter l'interaction entre l'eau et les chaînes hydrophobes .un tensioactifs engendre une réduction de la tension superficielle par l'effet d'un film mono moléculaire [25].

La formation aléatoirement de ces agrégats engendre alors une modification des propriétés physico chimique de la solution comme la conductivité et la tension de surface ...etc.

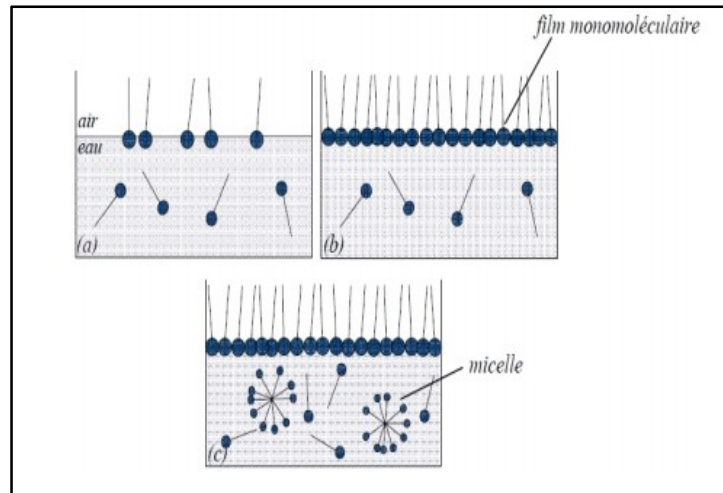


Figure I-7:comportement des tensioactifs en milieu aqueux (Phénomène de micellisation).

(a). dans un milieu aqueux, les molécules amphiphiles sont de préférence disposées sur l'interface eau/air jusqu'à ce que la saturation de cette dernière soit atteinte et abaissée l'abaissement de la tension superficielle.

(b).lorsque la concentration est augmentée dans les tensioactifs en solution, les molécules amphiphiles s'accumulent dans l'interface de sorte que la tête hydrophile est hors de l'extérieur, formant à la surface de la solution une monocouche compacte. (c).après une certaine concentration appelée concentration micellaire critique la solution est saturée en molécules tensioactifs qui n'ont plus d'autre alternative de la conformation stable formant une micelle.

### I.6.3 Morphologie des agrégats:

L'existence de différence d'affinité de la partie hydrophile et la partie hydrophobe dans la même molécule, est à la source de ses propriétés de l'organisation automatique de l'eau.Ces dernières propriétés, peuvent conduire à des agrégats de tailles et de morphologies très différentes, ainsi que la capacité des adsorbants pour les interfaces, induisant une réduction de la tension superficielle de l'eau ce qui leur a valu le nom de « tensio-actifs »[26].

Les molécules surfactives s'auto-lient pour former également une grande variété de structures micellaires par exemple cylindriques, vésiculaires en bicouches, micelles inverses, etc...La formation de ces structures dépend de la nature du tensioactif et de sa concentration, de la nature du solvant mais également d'un rapport géométrique entre les parties hydrophobe et d'hydrophile. Par exemple, les tensioactifs non ioniques constituent des micelles de grandes

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

tailles, avec un nombre très important d'agrégation (centaines de milliers) par rapport aux homologues tensioactifs ioniques qui forment des micelles plus petites de l'ordre de dizaines à des centaines [27].

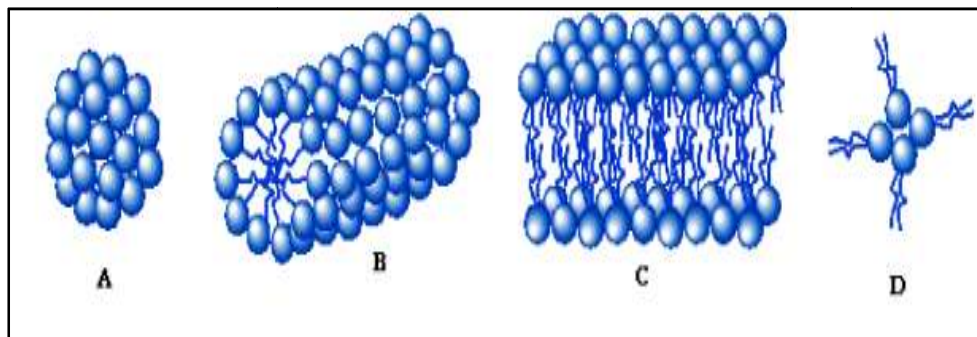


Figure I-8: Structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives. (a) micelle sphérique, (b) cylindrique, (c) structure en bicouche, (d) micelle sphérique inverse.

### I.6.4 Paramètre d'empilement :

L'équilibre entre les forces intermoléculaires dans un agrégat micellaire peut être quantifié via le paramètre d'empilement  $P$  (ou géométrique) introduit par Israelachvili et al [28].

Ninham et al [29] ont proposé un paramètre d'empilement  $P$  d'un détergent, déterminé par l'équation suivante :

$$P = \frac{V}{(a_0 l)}$$

$V$  : volume de la chaîne du détergent ( $\text{\AA}^3$ )

$l$  : longueur de la chaîne ( $\text{\AA}$ ).

$a_0$  : Surface de la section à l'interface ( $\text{\AA}^2$ )

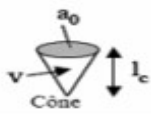







$\frac{v}{a_0 l_c}$	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
$< 1/3$	 Cône	 Micelles sphériques
$1/3 - 1/2$	 Cône tronqué	 Micelles cylindriques
$\sim 1$	 Cylindre	 Bicouche plane
$> 1$	 Cône tronqué inversé	 Micelles inverses

Figure I.9: Relation entre la forme micellaire et le paramètre d'empilement [30].

### 1.7 Solubilité :

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

La manière la plus conventionnelle d'étude la solubilité des tensioactifs repose sur l'analyse des diagrammes de phase [31].

#### I.7.1 Point de Krafft :

Les tensioactifs ioniques sont caractérisés par l'augmentant leur solubilité dans l'eau lors de la création de la température. A partir d'une certaine température, appelée "point de Krafft", la solubilité augmente beaucoup plus rapidement [32].

Ce phénomène correspond au début de la formation micellaire dans la solution. Le point de Krafft est très sensible à la formule chimique du tensioactif, comme exemple citons : le laurylsulfate de sodium (TK= 16°C) et le dodecanoate de sodium (TK= 36°C). Dans nombreuses applications, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif avec un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation [33].

### I.7.2 Point de trouble :

Les tensioactifs non-ioniques ne peuvent pas non être efficaces en tant que tel au dessus du point de trouble (ASTM D5773). Cette température définit la limite thermique au dessus de laquelle il est observé une chute brutale de la solubilité d'un surfactif dans l'eau. Le trouble est dû à une démixtion avec une phase aqueuse dont la concentration en tensioactifs est faible et une phase riche en tensioactifs. Cette démixtion correspond à une agrégation des micelles en « super micelles » et s'explique par une réduction du degré d'hydratation de la partie hydrophile des amphiphiles [34].

En fait, la solubilité d'un tensioactif non-ionique est principalement due à des interactions faibles formées avec le solvant. Pour surmonter les problèmes que ces limites possèdent, les molécules peuvent être modifiées chimiquement ou formulées [35].

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque une solution micellaire chauffe, refermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau [36-37].

### I.8 Concentration Micellaire Critique :

Comme expliqué précédemment, un comportement d'association de molécules amphiphiles d'une certaine concentration critique est mis en évidence. Ce dernier est défini comme la concentration sur laquelle l'addition de monomères conduit à la formation de micelles [38].

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration du tensioactif au-delà de ce qui est une apparence de micelles à une certaine température. C'est un paramètre très important utilisé pour caractériser les tensioactifs car plusieurs propriétés des solutions de tensioactifs changent après la CMC [39].

La valeur de la CMC est influencée par plusieurs paramètres comme la longueur de la chaîne, la taille de la tête polaire, ainsi que les facteurs contre -ion et les facteurs externes comme la concentration en sel et la température [40].

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif ; Cela dépend du naturel du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, du type de tête polaire), mais également des facteurs externes comme la concentration en électrolytes ou la température [41].

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

Nous pouvons mentionner certaines règles générales [41]:

- Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de  $10^{-5}$  M) sont inférieurs aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de  $10^{-3}$  M).
  - Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).
  - La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif (par exemple, dans le cas de tensioactifs polyéthoxylés, la CMC croît avec le nombre de motifs polyéthylènes).
  - La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.
  - La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.
  - Beaucoup de formulations utilisent des mélanges de composés tensioactifs, qui s'avèrent souvent plus efficaces qu'un tensioactif unique. Cet effet de synergie, couramment rencontré dans le cas de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques, est justifié en partie par la formation de micelles mixtes. Dans ce cas, la CMC du mélange est inférieure aux CMC des tensioactifs pris séparément.
  - Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles (on parle alors de micelles gonflées) donc la capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles.
- Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important (100 à 1000 monomères par micelle) par rapport aux tensioactifs ioniques qui se situe entre 10 et 10
- Une solution aqueuse micellaire peut être considérée comme un milieu "pseudo- biphase". En effet à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), les parties lipophiles s'associent pour former des micelles [42].

### I.9 Paramètres Influençant La CMC :

Nous avons de nombreux facteurs qui ont un effet sur la valeur de la concentration micellaire critique des différents tensioactifs : à structure du tensioactif, l'ajout d'électrolyte, Nature du contre – ion, l'effet de la présence de composés organiques, température.

### I.9.1 Effet de la structure du tensioactif :

#### I.9.1.1 Groupe Hydrophiles (Nature de la tête polaire) :

L'interaction électrostatique entre les têtes hydrophiles dans la micelle dépend de sa nature et de la charge que vous pouvez supporter .ainsi les tensioactifs non ioniques ont une CMC beaucoup plus faibles que leurs homologues ioniques; en fait la solubilité de ces derniers est plus importante que celles des tensioactifs déchargés. De plus les défenses, électrostatiques entre les têtes chargés des molécules amphiphiles ioniques sont également désavantagées un facteur défavorisé dans la croissance des micelles des tensioactifs ioniques [43].

Les surfactants cationiques présentent des CMC élevées de l'ordre de  $10^{-3} M$ , alors que pour leurs homologues non ioniques, elles sont de l'ordre de  $10^{-4} M$  [44].

#### I.9.1.2 Groupe Hydrophobe (Nombre d'atomes de carbone carbonés) :

La solubilité des tensioactifs dans un milieu aqueux diminue lorsque le nombre d'atomes de carbonés augmente dans la chaîne hydrophobe. Cette réduction de la solubilité induit donc une autoagrégation plus rapide, donc la diminution généralement observée de la CMC avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée. En ce sens, les travaux de Nakagaki et al [45].

La CMC va dans un minimum de chaînes contenant plus de 18 atomes de carbone dans lesquelles la variation de sa valeur devient presque nulle et celle-ci en raison d'un phénomène d'enroulement des longues chaînes [46].

Klevens et al. [47] décrit une relation (Éq.) détermination de la CMC d'un tensioactifs à partir du nombre d'atomes de carbone ( $n_c$ ) qui forment la chaîne lipophile et de deux constantes A et B qui seraient caractéristiques du tensioactifs.

$$\log_{10}(CMC) = A - B \cdot n_c$$

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

### I.9.2 Effet de l'ajout d'électrolyte:

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence significative sur les propriétés d'un système de tensioactif ionique. Selon Mukerjee, la modification de la CMC du tensioactif en présence de sel peut être attribuée aux effets de "salting out" ou de "salting in" dans les différents groupes hydrophobes de tensioactifs. Cette influence sur les différents [48].

L'effet de la concentration d'un électrolyte sur la CMC a été donné par (Corin, 1947) [49] selon l'équation suivante :

$$\log CMC = -m \log C_i + P$$

Où, **m** et **p** sont constants connectés à la tête ionique à une certaine température et constitue la concentration totale contre les ions dans la solution. Le type du contre ion peut intervenir dans le changement de CMC [50].

### I.9.3 Nature du contre – ion :

Un changement significatif des propriétés physiques chimiques, notamment la valeur de la CMC, est induite en modifiant le contre ion des composés ioniques. [51] C'est en fait la solubilité des molécules amphiphiles qui est influencée par la nature de ce contre-ion. Par exemple, le chlorure d'hexyldécafluorodécylpyridinium (ClHexPy) possède une CMC de 0.17mM à 25C°, alors que celle de l'iodure hexyldécafluorodécylpyridinium (IHexPy) [52].

### I.9.4 l'effet de la présence de composés organiques:

Les petites quantités de composés organiques peuvent modifier de manière significative les valeurs CMC des tensioactifs dans une solution aqueuse. La performance de ces effets est très très importante, tant du point de vue théorique que pratique. On peut distinguer deux classes de composés organiques:

- Les composés de la classe I :

Qui affectent la CMC entrant dans l'intérieur des micelles. Par exemple, certains composés organiques polaires sont cités, tels que des alcools et des amides, peuvent diminuer la CMC en milieu aqueux, même en faible concentration.

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

- Les composés de classe II :

Modifiant les interactions de l'eau avec tensioactif ou molécule de micelles. C'est dans cette classe : l'urée, le formamide, les alcools avec des chaînes courtes, la dioxine, le fructose [53].

### 1.9.5 Effet de la température sur la CMC :

Selon Rosen [54], l'effet de la température sur la CMC est complexe. Du fait de l'augmentation de la température, il s'ensuit une déshydratation du groupement hydrophile qui favorise la micellisation [55]. Généralement, pour un surfactant ionique la CMC exhibe une faible dépendance avec la température. Par contre, pour les surfactants non ioniques la CMC diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est dû à l'augmentation de l'hydrophobicité causée par la destruction des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et le groupement hydrophile des tensioactifs non ioniques [56].

Selon Prasad et al. [57]. dans le cas des tensioactifs cationiques, l'augmentation de la température peut avoir une influence remarquable et ils ont distingué un minimum pour les valeurs de CMC obtenues.

-La CMC est donnée par la relation suivante :

$$\frac{CMC(T)}{CMC^*-1} = |1 - T/T^*|^y \dots \dots \dots (1)$$

-La CMC\* est la minimum CMC qui se produit par la température T\* mais ce minimum a une signification thermodynamique et y est un exposant égal à 1,74

- La variation d'énergie libre standard de micelles peut être écrite :

$$\Delta G_m^0 = RTl_n(CMC) \dots \dots \dots (2)$$

Donc le minimale de CMC représente un minimum de l'énergie libre de micelles. L'équation de Gibbs-Duhem pour l'enthalpie de formation de micelles peut être écrite : (Chaghik, 2007) [58].

$$\Delta H_m^0 = \left[ \frac{\delta \Delta G}{T} \right]_P \dots \dots \dots$$

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

### I.10 Tensioactifs bio-sources :

Les tensioactifs de bio-sources proviennent, comme leur nom indique, de matériaux biologiques. Il peut être indirectement tensioactif de biomasse, y compris les bio-tensioactifs, une catégorie très étudiée de tensioactifs produits par des micro-organismes. [59] soit s'agit de tensioactifs synthétisés à partir de molécules issues de la biomasse. Dans le premier cas, de très nombreux surfactants, souvent sous la forme de mélanges complexes, peuvent être obtenus. Une série d'articles de Dembitsky [60, 61-62].répertorie ces différentes molécules. Les têtes polaires sont généralement des glycosides comme dans les revues de Dembitsky, mais peuvent aussi être des acides aminés [63]. Les parties hydrophobes peuvent être des chaînes alkyles linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, mais aussi des terpènes ou des carotènes [64].

Dans le deuxième cas, les différents précurseurs (ou synthétisés) de la biomasse peuvent être utilisés pour synthétiser des tensioactifs. Les acides gras, présents en grande quantité, en particulier dans les huiles végétales, sont de bons précurseurs de chaînes d'alkyle de tensioactifs [65]. D'autres molécules végétales, comme les stérols, produisent également des fragments hydrophobes [66].têtes polaires potentielles peuvent également être extraites, en particulier des sucres [60].qui peuvent être fonctionnalisés, notamment par des groupements amides [67].

La Figure I. 10 regroupe quelques exemples représentatifs simples [68, 69, 70].

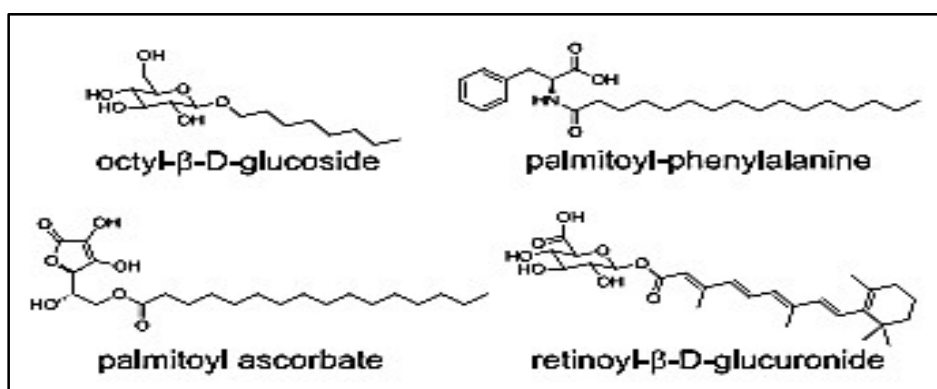


Figure I. 10 Exemples de tensioactifs bio-sourcés. (a) octyl-β -D-glucoside, (b) palmitoyl-phénylalanine, (c) palmitoylascorbate, (d) retinoyl-ù-D-glucuronide.

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

### I.11 La bio-raffinerie :

La bio-raffinerie offre des méthodes pour produire de grandes quantités, et donc à moindre coût, tensioactifs bio-sources. La bio-raffinerie désigne le concept d'amélioration de toutes les parties de plantes cultivables (notamment les feuilles et les tiges) [71]. Considérant la nature renouvelable des biomatériaux des plantes cultivées, la raffinerie biologique porte les grands sens pour déterminer le métabolisme industriel, par opposition à l'industrie pétrolière. [71]

La bio-raffinerie est en essor et il est prévisible que de plus en plus de bio-raffineries seront construites dans un avenir proche [72, 71, 73].

Par conséquent, une meilleure compréhension de la relation entre la structure moléculaire des substances bio-raffineries et leurs propriétés serait avantageuse.

La Figure 10 illustre comment la bio-raffinerie peut aboutir à la production de tensioactifs bio-sourcés.

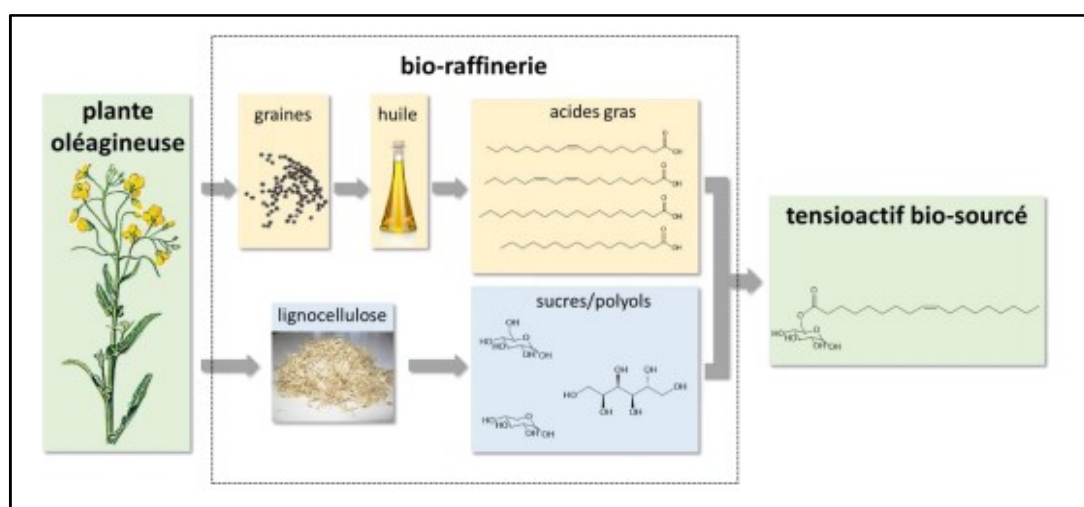


Figure I.11 illustration de la production d'un tensioactifs bio-source à partir d'une plante oléagineuse (le colza)

Parmi les différentes molécules précieuses de la bio-raffinerie, des sucres tels que le glucose ou la xylose peuvent être trouvés, des polyols comme sorbitol, xylol ou glycérol, acides gras saturés et insaturés [71, 73]. Toutes ces molécules peuvent être combinées pour produire des tensioactifs bio-sources aux propriétés similaires, voire meilleures à celles des surfactants issus du pétrole [74].

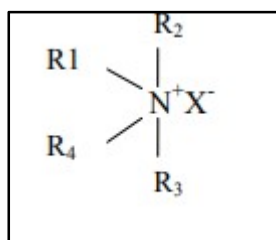
## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

### I.12 Produits Etudies :

#### I.12.1 Tensioactifs hydrocarbonés cationiques (sels d'ammonium quaternaire) :

CTAB est un tensioactif cationique avec une tête d'ammonium quaternaire, et un contre ion bromure. de formule générale  $C_nTAB$ , comportant une chaîne hydrocarbonée variant généralement de 8 à 20 atomes de carbone, et une tête constituée d'un groupement triméthylammonium ou triéthylammonium.



Avec  $R_1=C_8$  à  $C_{20}$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4=H$ ,  $CH_3$  ou  $C_2H_5$ .

Cette famille de tensioactifs cationiques est très étudiée dans la littérature, car d'une part, ces tensioactifs peuvent être facilement synthétisés [75].

De nombreuses études ont indiqué ces tensioactifs cationiques et, d'autre part, ont des propriétés antibactériennes très marquées, ou leurs utilisations comme des agents antiseptiques, germicide et fongicides dans de nombreuses préparations pharmaceutiques et cosmétiques. En particulier, Le  $C_{16}TAB$  est utilisé dans de nombreux produits cosmétiques, produits de soin des cheveux, grâce à ses propriétés émulsifiantes. Il est également utilisé dans des désinfectants et des produits hygiéniques pour ses propriétés biocides.

CTAB est soluble dans l'eau à la température ambiante et est compatible avec chaque pH. [76] La Température de Krafft ( $T_k$ ) donnée dans la littérature, est de 297,88 K dans l'eau, elle est influencée par la présence de sel [77].

### I.13 Domaine d'application des tensioactifs :

#### I.13.1 Secteur de la détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la

## **Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs**

---

détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché [78].

### **I.13.2 Secteur de la cosmétique :**

Il y a deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavant tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant [78].

### **I.13.3 Secteur industriel :**

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile [79].

Ces tensioactifs modifient la nature de la surface argileuse d'un état hydrophile à un état hydrophobe ainsi que d'augmenter l'espace interfolier de l'argile et, en conséquence, ils favorisent plus d'affinité et d'espace pour les polymères [80].

#### **I.13.3.1 L'industrie agroalimentaire :**

Les tensioactifs, en général, sont utilisés pour leurs propriétés détergentes et éventuellement bactéricides. Ils sont également nécessaires pour de nombreuses préparations alimentaires industrielles telles que les mousses, les crèmes et les émulsions dans le but d'améliorer la stabilité de ces dernières, favoriser l'aération et le foisonnement et modifier la viscosité [81, 82].

#### **I.13.3.2 Les industries de la pâte à papier et de la papeterie :**

Ces substances amphiphiles se trouvent dans la pulpe de cellulose. Ils réduisent également la mousse pendant la fabrication de papier, de la dissolution et du blanchiment et de l'élimination des additifs dans la préparation du papier recyclé [83-84].

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

### I.13.3.3 L'industrie textile :

Ce secteur, classé deuxième en termes de consommation en tensioactifs, est à l'origine de beaucoup de progrès dans la détergence. Ces composés sont présents à tous les stades de la filature à la confection. [85] Ils sont déterminants pour les opérations de teinture, et ils minimisent la charge statique [86].

### I.14 La Conductimétrie :

La conductimétrie est une technique simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs ioniques, en présence ou en absence de polymère [87].

Il permet également de déterminer le degré d'ionisation des micelles ou des agrégats du tensioactif, qui est lié au polymère [88].

Cette technique est basée sur la puissance du conducteur des solutions ioniques (électrolytes). Une solution ionique mène au courant électrique grâce aux transporteurs de charge qui sont les ions. La direction du déplacement des cations donne la signification du courant électrique, les anions se déplacent dans la direction opposée [89].

### I.15 Les paramètres décrivant les solutions électrolytiques :

On peut déterminer la conductivité  $\sigma$  à partir de la conductance  $S$  d'une solution électrolytique comme suit [90].

Electrolyte : c'est une solution dans l'eau. Un sel est un composé ionique composés d'écations et d'anions, formant un produit neutre sans charge net. C'est un milieu conducteur dans lequel les ions se déplacent sous l'effet d'un champ électrique [91].

$$S = \frac{1}{R} = \sigma \frac{A}{d} \quad (1)$$

**S** : La conductance s'exprime en Siemens (S) et elle est inverse de la résistance  $R$  de la solution (en ohm,  $\Omega$ ),

**A**:est l'aire microscopique de chaque électrode (en  $\text{cm}^2$ ).

**D** : distance en (cm) entre les deux électrodes.

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

La grandeur  $d/A$  : est appelée « constante de cellule », et elle est fréquemment de (1/cm), ce qui permet alors l'identification entre la conductivité et la conductance.

La conductivité peut être décrite comme la somme de toutes les contributions des ions  $i$  présents

$$\sigma F \sum_i |Z_i| u_i c_i \quad (2)$$

$Z_i$  : la valence de composé.

$u_i$  : la mobilité de composé.

$C_i$  : concentration en (mol/cm<sup>3</sup>) de chaque espèce ionique qui est mobile et peut supporter le courant.

$F$  : la constante de Faraday en (C/mol).

La mobilité d'union est une grandeur spécifique qui dépend de plusieurs paramètres :

$$u_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta R_i} \quad (3)$$

Où  $R_i$  est rayon solvaté,  $\eta$  est la viscosité du solvant et  $e$  la charge élémentaire

### I. 16 La méthode conductimétrique d'étude de la micellisation :

Nous savons que la conductivité d'une solution évolue en fonction des concentrations de toutes espèces ioniques en solution. Ainsi, lors de la formation des micelles, les concentrations du tensioactif ionique et de son contre-ion sont modifiées, ce qui ne répercute sur la conductivité de la solution. Nous présenterons tout d'abord la méthode conductimétrique de détermination de la CMC, et les modèles utilisés pour estimer le degré d'ionisation des micelles à la CMC. Nous avons évoqué la possibilité pour les tensioactifs de former des agrégats prémicellaires ou des paires d'ions avant la CMC. Ces phénomènes ont des conséquences différentes sur la courbe de la conductivité avant la CMC [90].

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

### I.16.1 Les modèles décrivant la micellisation :

Les deux modèles principaux qui ont été introduits pour décrire la micellisation :

1. modèle de la pseudophase.
2. modèle de la loi d'action de masse.

1. modèle de la pseudophase :

Dans le modèle de la pseudophase, les micelles sont décrites comme une phase organique dispersée dans l'eau, similaire à une émulsion « huile dans l'eau ». Par conséquent, lorsque la concentration en amphiphile excède la CMC, une phase micellaire apparaît dont les propriétés sont uniformes et sont typiques de la molécule. La CMC est alors vue comme une concentration de saturation au-delà de laquelle chaque nouvelle molécule tensioactive introduite viendra grossir les micelles tandis que la concentration de l'amphiphile en solution restera grossièrement constante. Si on désigne par C la concentration totale en mol/l de tensioactif, on peut écrire les concentrations ioniques de molécules tensioactives et de contre-ions avant la CMC [90].

$$[A_j^{iz_s}] = C \quad (4)$$

$$[X^{z_c}] = \Omega c \quad (5)$$

$[A_j^{iz_s}]$ : Est la concentration du tensioactif ionique

$[X^{z_c}]$  : est la concentration du contre-ion

$\Omega$  : Est le rapport  $\left[\frac{iz_s}{z_c}\right]$  de nombre de charges du tensioactif et la valence du contre-ion.

Après la CMC, le modèle de la pseudophase signifie presque la concentration en tensioactif reste constante et égale à la CMC [90].

$$[A_j^{iz_s}] = \text{CMC} \quad (6)$$

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

Le tensioactif qui est introduit après la CMC fait grossir le pseudo phase micellaire qui est dispersée dans l'eau, et la concentration des micelles en mol/l dépend du nombre d'agrégation N à la CMC [90].

$$\left[ A_{j,N}^{iz_{s+pZc}} \right] = \frac{C-CMC}{N} \quad (7)$$

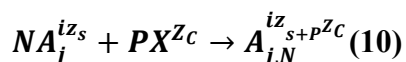
A la fin, la concentration des contre-ions fait l'intervention du degré d'ionisation des micelles

$$[X^{Zc}] = \Omega [CMC + (C - CMC)\alpha] \quad (8)$$

$$[X^{Zc}] = \Omega [\alpha C + (1 - \alpha)CMC] \quad (9)$$

2. modèle de la loi d'action de masse :

La micelle est vue comme un complexe réversible de monomères qui s'agrègent, et le processus de la micellisation est traité comme la réaction [90].



La réaction si dessus a été validée sur CMC, est accompagnée d'une constante d'équilibre K [90].

$$K = \frac{\left[ A_{j,N}^{iz_{s+pZc}} \right]}{\left[ A_j^{iz_s} \right]^N \left[ X^{Zc} \right]^P} \quad (11)$$

À partir de là, on peut offrir l'avancement de la réaction par unité de volume,  $\xi_c$  qui s'exprime en mol/L.

$\xi_c$  Est la concentration de tensioactifs impliqués dans les micelles en mol/L.

La concentration des amphiphiles libres peut être exprimé en fonction de  $\xi_c$  et de la concentration totale C :

$$\left[ A_j^{iz_s} \right] = C - \xi_c \quad (12)$$

De même la concentration des micelles s'écrire:

$$\left[ A_{j,N}^{iz_{s+p}z_c} \right] \frac{\xi_c}{N} \quad (13)$$

A la fin, la concentration des contre -ions libres s'exprime en fonction du degré d'ionisation  $\alpha$  et de l'avancement de la réaction  $\xi_c$  [90].

$$[X^{z_c}] = \Omega [c - (1 - \alpha)\xi_c] \quad (14)$$

### 1.16.2 Détermination de la CMC et du degré d'ionisation :

(La Figure I.12) illustre la micellisation et son effet sur la conductivité de la solution de tensioactif. En-dessous de la CMC avec l'absence d'agrégation pré-micellaire ou de formation des paires d'ions, la conductivité évolue linéairement en fonction de la concentration du tensioactif. A la CMC, la diminution de la mobilité des amphiphiles agrégés dans les micelles ainsi que le confinement des contre - ion provoque une rupture de pente.

Donc la micelle étant chargée elle est une espèce ionique conductrice possédant une conductivité ionique molaire  $\lambda_M$ . Les pentes des deux droites avant et après la CMC sont notées S1 et S2 respectivement [90].

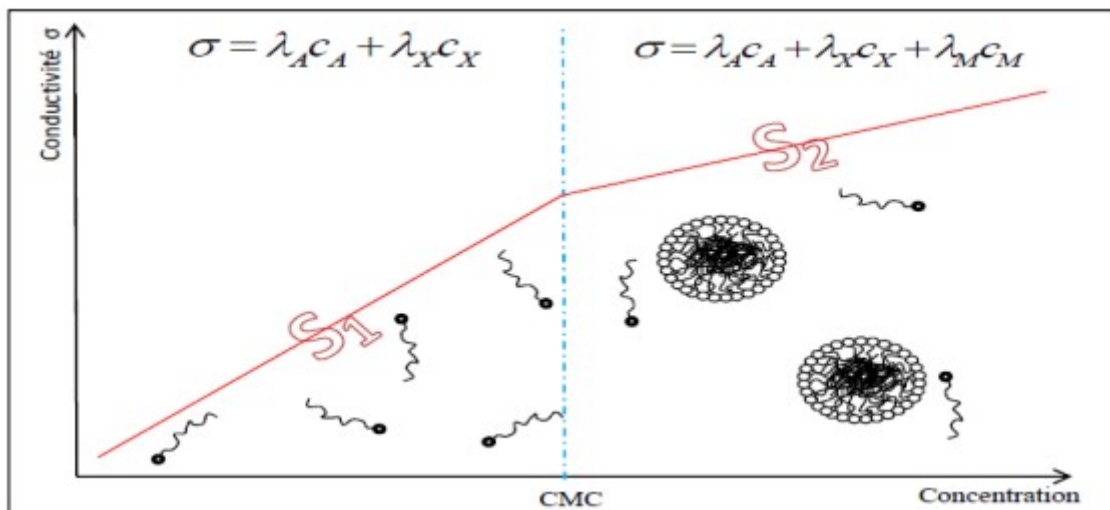


Figure I.12 : Représentation de la micellisation suivie par conductimétrie

-La CMC est fréquemment déterminée comme étant la concentration à l'intersection des deux droites extrapolées à partir des valeurs expérimentales de  $\sigma_c < \text{CMC}$  et  $\sigma_c > \text{CMC}$  [90].

## Chapitre I Etudes bibliographique des tensioactifs

---

\*Avant la CMC, la conductivité  $\sigma_C < \text{CMC}$  est la somme des conductivités partielles du tensioactif ionique et de son contre - ion [90].

$$\sigma = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X \quad (15)$$

\*Après la CMC,  $\sigma_C > \text{CMC}$  comprend un terme supplémentaire correspondant à la contribution des micelles [90].

$$\sigma = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X + \lambda_M c_M \quad (16)$$

$C_A$ : est la concentration du tensioactif ionique  $[A_j^{izs}]$ .

$C_X$ : est la concentration du contre-ion  $[X^{zc}]$ .

$C_M$ : est la concentration des micelles.

C: représente la concentration totale en mol.l-1 de molécules tensioactive.

### I.16.3 Prémicellisation et formation de pair d'ions :

Les travaux de Raoul Zana sur le comportement des tensioactifs en solution à concentration inférieure à la CMC ont permis de préciser les effets induits par la formation de paires d'ions ou d'agrégats prémicellaires sur les mesures conductimétriques décrites ci-

La Figure I.13 Il compare schématiquement les effets de la formation de paires d'ions (à gauche) et d'agrégats prémicellaires (à droite) par rapport à une solution idéale dans laquelle toutes les espèces ioniques présentes sont dissoutes isolément. Le comportement "idéal", qui est montré au centre de la figure, provoque un développement linéaire de conductivité avec la concentration  $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)$  selon les équations décrites au paragraphe précédent. Lors de la formation de paires d'ions, les molécules tensioactives et les contre - ion impliqués dans la liaison ne participent plus à la conductivité totale de la solution, de sorte que celle-ci est inférieure à celle obtenue pour un comportement idéal. Il a été observé au paragraphe II que la conductivité molaire  $\lambda$  diminue lorsque la concentration augmente l'effet de la formation de couples ions dans la conductivité avant la CMC  $\sigma_C < \text{CMC}$  s'accroît avec la concentration. Selon Zana, la formation de paires d'ions n'est sensible que si les systèmes ont une CMC très élevée, de sorte que ce phénomène puisse apparaître, c'est-à-dire pour les systèmes de chaîne courte hydrophobe [90].

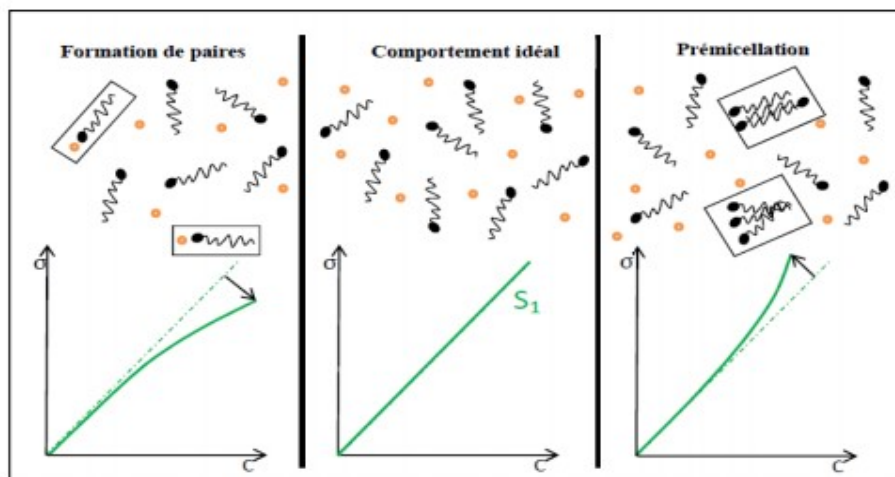


Figure I.13 : Effet de la formation de paires d'ions et d'agrégats prémicellaires sur la conductivité d'une solution de tensioactif avant la CMC.

### I.17 Appareillage utilisé :

Nos expériences ont été réalisées pour déterminer la conductimétrie de plusieurs solutions de tensioactifs qui diffèrent selon les concentrations de sels d'ammonium quaternaire mélangée soit avec l'eau distillée soit dans un milieu acide.

Pour les mesures des valeurs de conductivité ; on a utilisé le conductimètre de paillasse de la gamme inoLab dont la référence est cond \_ level 1et qui mesure la conductivité ; la température ; la salinité ; le pH.

Performance et simplicité le conductimètre de paillasse a été spécialement conçu pour les laboratoires de recherche biologique.



Figure I.14 Conductimètre utilisé.

# **CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE**

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

### II.1 Introduction :

Dans le présent travail expérimental, on a étudié l'influence de la température sur la CMC d'un CTAB. En général, selon la littérature revue, la température de travail utilisée pour les tensioactifs est de 298.15K. Pour une bonne étude on a aussi analysé conductométriquement deux types de solution de l'CTAB : l'une dans un milieu aqueux (qui contient les sels d'ammonium quaternaire, avec l'eau distillée) et l'autre dans un milieu acide (qui contient sels d'ammonium quaternaire avec l'acide sulfurique de différentes concentrations). Ensuite nous changeons la température dans un intervalle entre (283.15K et 313.15K) chaque fois avec un pas de 10K de variation.

### II.2 Partie expérimental :

#### II.2.1 Préparation des solutions :

##### II.2.1.1 Préparation des solutions du CTAB :

Nous commençons à dissoudre une quantité de CTAB (0,1g ; 0,2g/l ; 0,25g/l ; 0,3g/l ; 0,34g/l ; 0,4g/l ; 0,45g/l ; 0,5g/l ; 0,55g/l) dans 100ml d'eau distillée on retrouve respectivement les concentration suivantes : ( 0,1g/l ; 0,15g/l ; 0,2g/l ; 0,25g/l ; 0,3g/l ; 0,34g/l ; 0,4g/l ; 0,45g/l ; 0,5g/l ; 0,55g/l) ensuite, chaque solution est agitée avec un agitateur magnétique jusqu'à ce que le produit soit dissous avant l'utilisation..(Figure II.1)

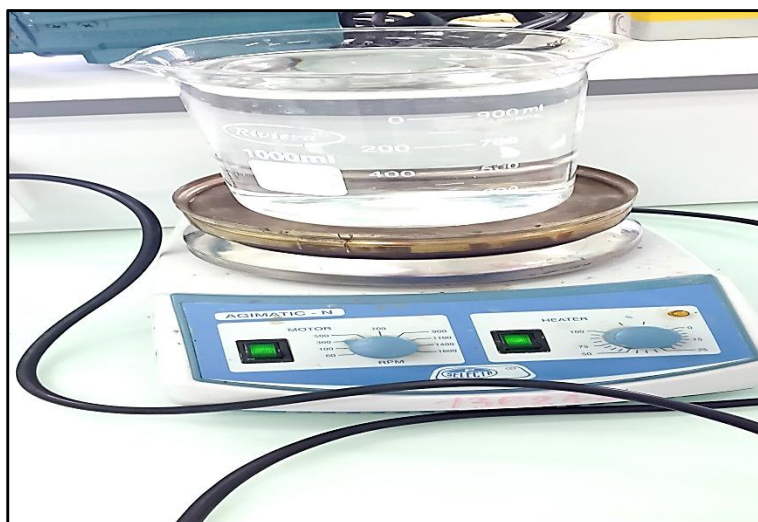


Figure II.1. Image représentant l'agitation d'une solution à l'aide d'un agitateur magnétique.

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

### II.2.1.2 Préparation des solutions d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) :

#### A - Pour C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0 g/l:

On a voulu de préparer une solution mère d'acide sulfurique d'un volume de 100ml à concentration C=0 g/l, et cela avec un volume d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0ml et celui d'eau distillée de 100ml.

A chaque fois on fait dissoudre une quantité d' CTAB dans 100ml de la solution mère, qu'on fait agiter à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à le produit est soluble avant l'utilisation.

#### B - Pour C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=196 g/l:

On a voulu de préparer une solution mère d'acide sulfurique d'un volume de 100ml à concentration C=196g/l, et cela avec un volume d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 11.124ml et celui d'eau distillée de 88.876ml.

A chaque fois on fait dissoudre une quantité d' CTAB dans 100ml de la solution mère, qu'on fait agiter à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à le produit est soluble avant l'utilisation.

#### C - Pour C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=392 g/l:

On a préparé une solution mère d'acide sulfurique d'un volume de 100ml à concentration C=392g/l avec un volume d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 22.248ml et celui d'eau distillée de 77.752ml.

A chaque fois on fait dissoudre une quantité d' CTAB dans 100ml de la solution mère, et agiter à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à le produit est soluble avant l'utilisation



Figure II.2. Image représentant la Préparation des solutions d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )

### II.2.2 Etude conductimétrique de la solution :

#### II.2.2.1 Etude conductimétrique de la solution de sels d'ammonium quaternaire CTAB :

Après son agitation ; on peut déterminer les valeurs de la conductivité de chacun des solutions sans oublier la solution mère ; en utilisant le conductimètre, Ces résultats sont relevées en fonction de l'augmentation de la température chaque fois d'un intervalle de 283.15K jusqu'à une température finale de 313.15 K (voir le tableau III.1)

#### III.3.2.2 Etude conductimétrique de la solution d'acide sulfurique( $H_2SO_4$ ) à différentes concentration :

##### a-Pour $C_{H_2SO_4} = 0 \text{ g/l}$ :

Après son agitation ; on peut déterminer les valeurs de la conductivité de chacun des solutions sans oublier la solution mère ; en utilisant le conductimètre, Ces résultats sont relevées en fonction de l'augmentation de la température chaque fois d'un intervalle de 283.15K jusqu'à une température finale de 313.15K (voir le tableau II.1).

##### b-Pour $C_{H_2SO_4} = 196 \text{ g/l}$ :

Après son agitation ; on peut déterminer les valeurs de la conductivité de chacun des solutions sans oublier la solution mère ; en utilisant le conductimètre, Ces résultats sont

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

relevées en fonction de l'augmentation de la température chaque fois d'un intervalle de 283.15K jusqu'à une température finale de 313.15K (voir le tableau II.3).

**c-Pour  $C_{H_2SO_4} = 392\text{g/l}$  :**

Après son agitation ; on peut déterminer les valeurs de la conductivité de chacun des solutions sans oublier la solution mère ; en utilisant le conductimètre, Ces résultats sont relevées en fonction de l'augmentation de la température chaque fois d'un intervalle de 283.15K jusqu'à une température finale de 313.15K (voir le tableau II.5).

### II.3 Résultats et discussions

#### II.3.1 Solution de CTAB :

Le tableau dressé si dessous représenté les valeurs prises de conductivité pour chaque solution.

**a-Pour  $C_{H_2SO_4} = 0\text{ g/l}$ :**

Tableau II.1 La variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations d'CTAB.

CTAB (g/l)	les conductivités ( $\mu\text{s/cm}$ )				
	283.15k	293.15k	298.15k	303.15k	313.15k
0.1	33.4	34.1	35.5	36.7	38.2
0.15	38.8	38.7	39.5	42.8	45
0.2	49.6	54.5	55.3	57.6	59.5
0.25	58.1	68.7	70	72	74.6
0.30	63.3	79	80.1	85.7	88
0.34	68	87.9	92.3	97.9	102
0.4	72.4	92.5	98.5	103	109.2
0.45	72.4	94.7	104.1	106.9	113.8
0.5	72.5	96	110.2	113.3	122.1
0.55	73.2	101.5	117.5	129.6	140.9

## Chapitre II: Partie Expérimentale

Tableau. II.1 Les résultats montrés au tableau sont tracés sous forme de courbes des conductivités en fonction de la concentration à l'aide du logiciel origine Pro6.0 (Figure II.2)

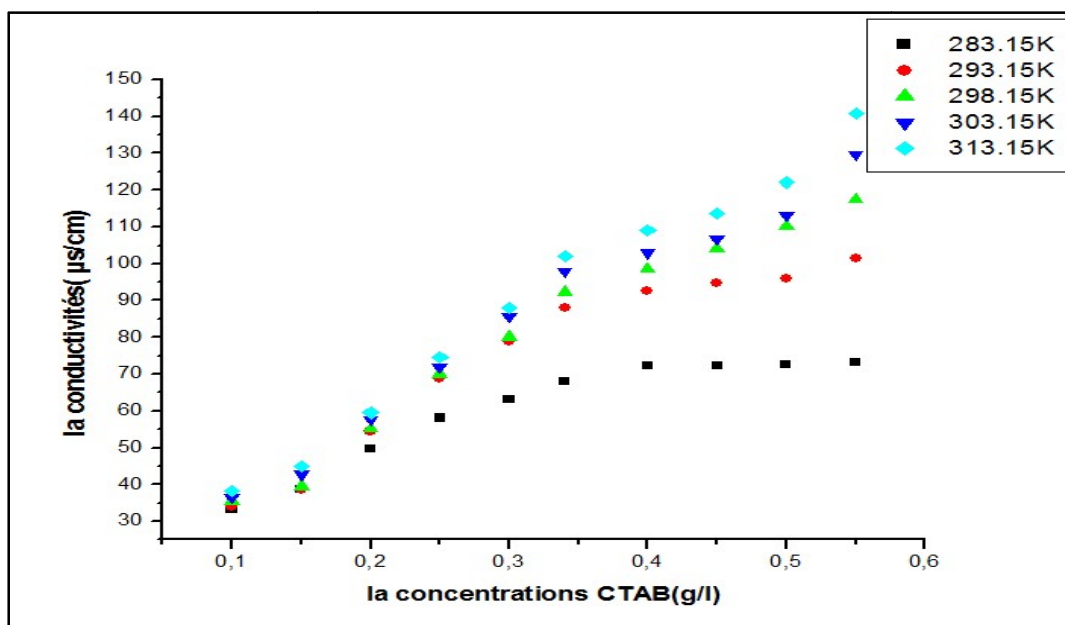


Figure II.3 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à différentes température ( $H_2SO_4=0$  g/l).

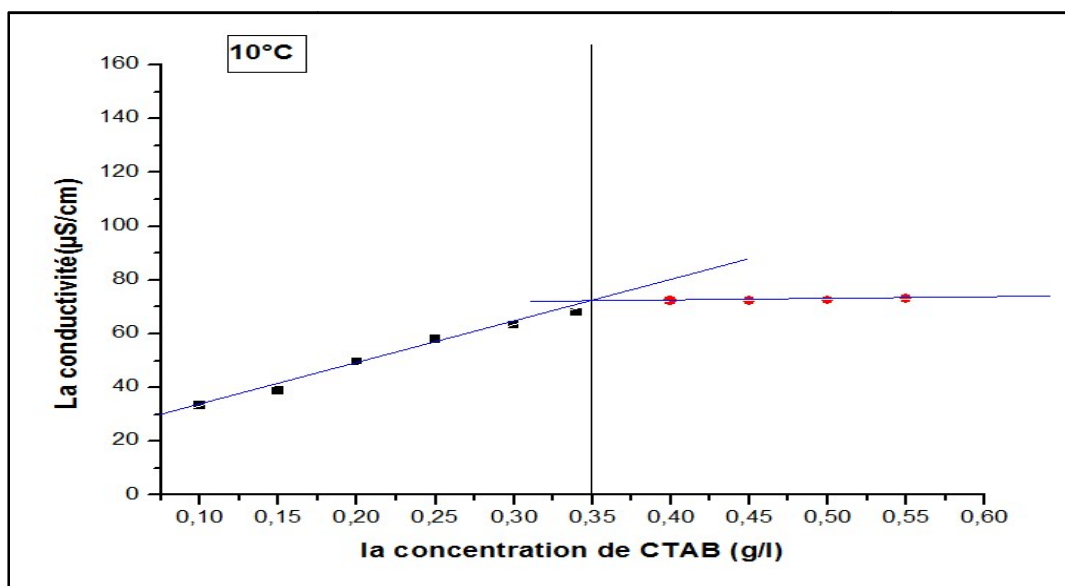


Figure II.4 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (283.15K), ( $H_2SO_4=0$ g/l).

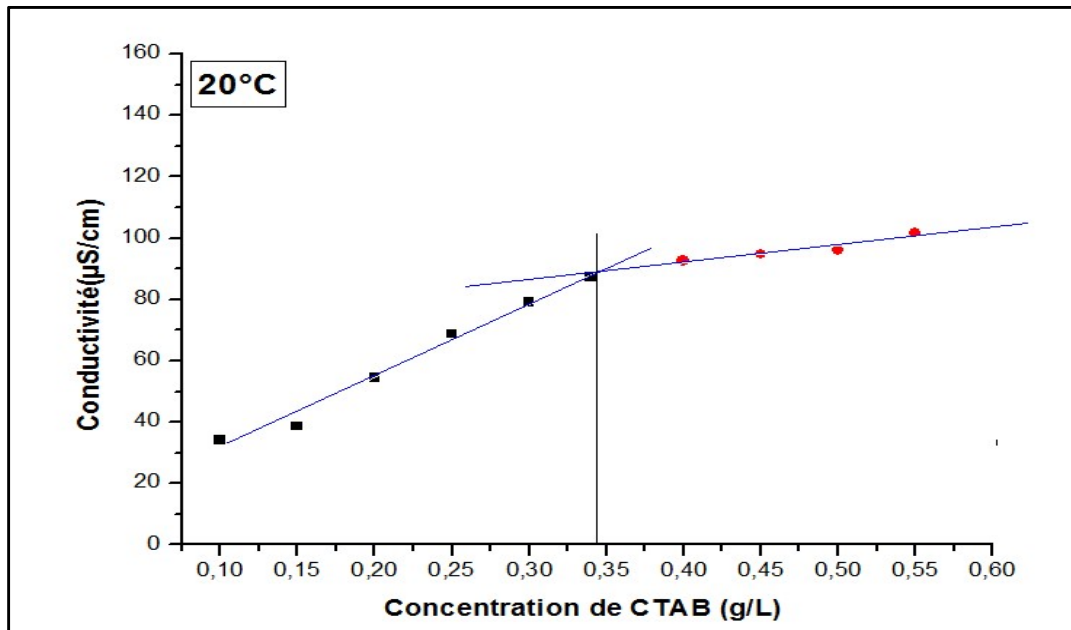


Figure II.5 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (293.15K), ( $H_2SO_4=0$  g/l).

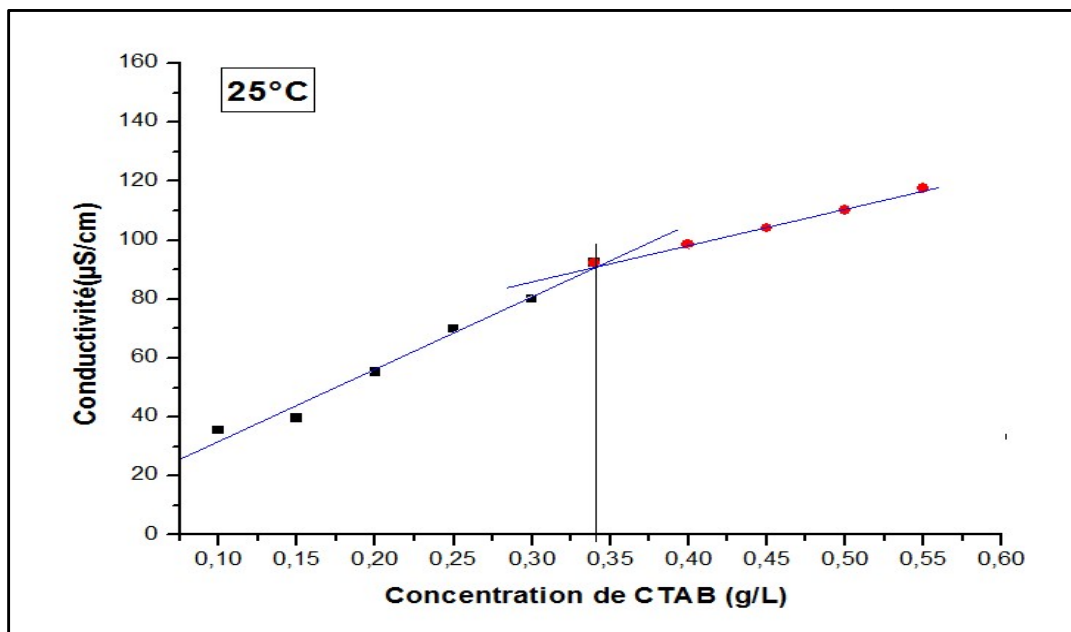


Figure II.6 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (298.15K), ( $H_2SO_4=0$  g/l).

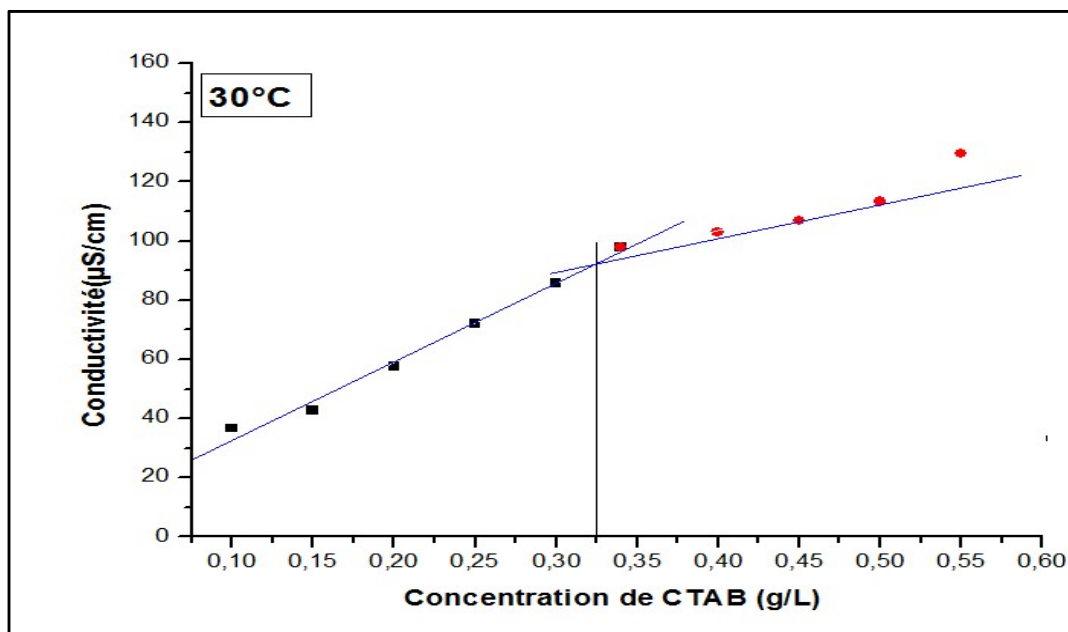


Figure II.7 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (303.15K), ( $H_2SO_4=0$  g/l).

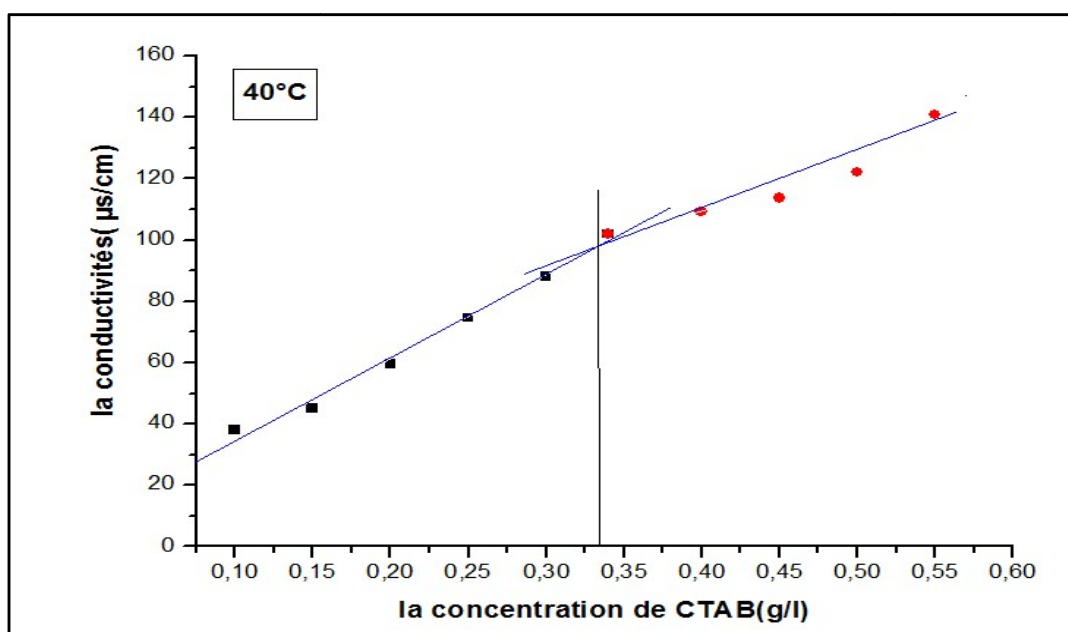


Figure II.8 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (313.15K), ( $H_2SO_4=0$  g/l).

## Chapitre II: Partie Expérimentale

Les valeurs de CMC sont représentées sur le tableau ci-dessus (tableau. II.2) et cela en utilisant l'intersection de deux pentes de chaque courbe (On donne les courbes qui sont présentées à la Figure. II. (3.4.5.6.7.8))

Tableau II.2 Variation de la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4=0$  g/l) en fonction de la température.

Température (K)	CMC (g/l)
283.15	0.350
293.15	0.344
298.15	0.339
303.15	0.324
313.15	0.333

Selon le Tableau II.2 obtenue on peut tracer la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4=0$  g/l) en fonction de la température

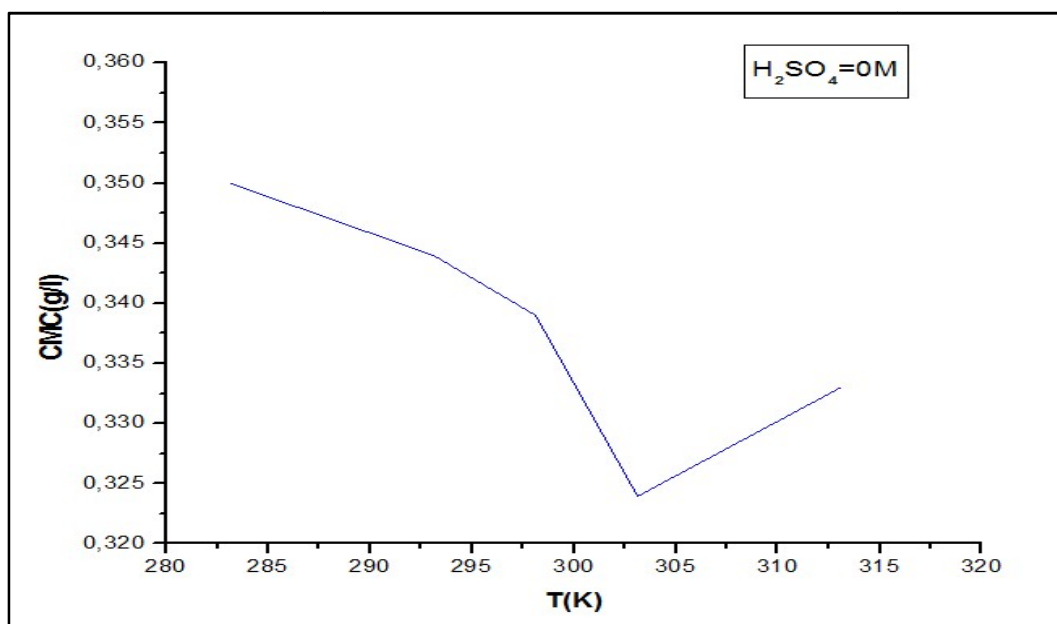


Figure II.9 La variation de CMC d'CTAB en fonction de la température

-on remarque le comportement de CMC diminue avec la température entre (283k ; 303k) et augmente entre (303k ; 313k).

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

### 2. Solution d'acide sulfurique à différente concentration:

**b-Pour  $C_{H_2SO_4}=196$  g/l:**

Le tableau dressé si dessus représenté les valeurs prises de conductivité pour chaque solution.

Tableau II.3 La variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations d'CTAB

CTAB (g/l)	les conductivités ( $\mu S/cm$ )				
	283.15K	293.15K	298.15K	303.15K	313.15K
0.1	710	660	700	670	657
0.15	960	888	893	906	867
0.2	1001	929	943	905	908
0.25	1578	1435	1436	1474	1376
0.3	1876	1723	1733	1768	1656
0.34	2122	1942	1954	1989	1855
0.4	2425	2202	2186	2251	2086
0.45	2667	2453	2460	2508	2342
0.5	2903	2652	2647	2707	2517
0.55	3000	2980	2944	3050	2790

Tableau. II.3 Les résultats montrés au tableau sont tracés sous forme de courbes des conductivités en fonction de la concentration à l'aide du l'logiciel Origin Pro 6.0. (Figure II.10)

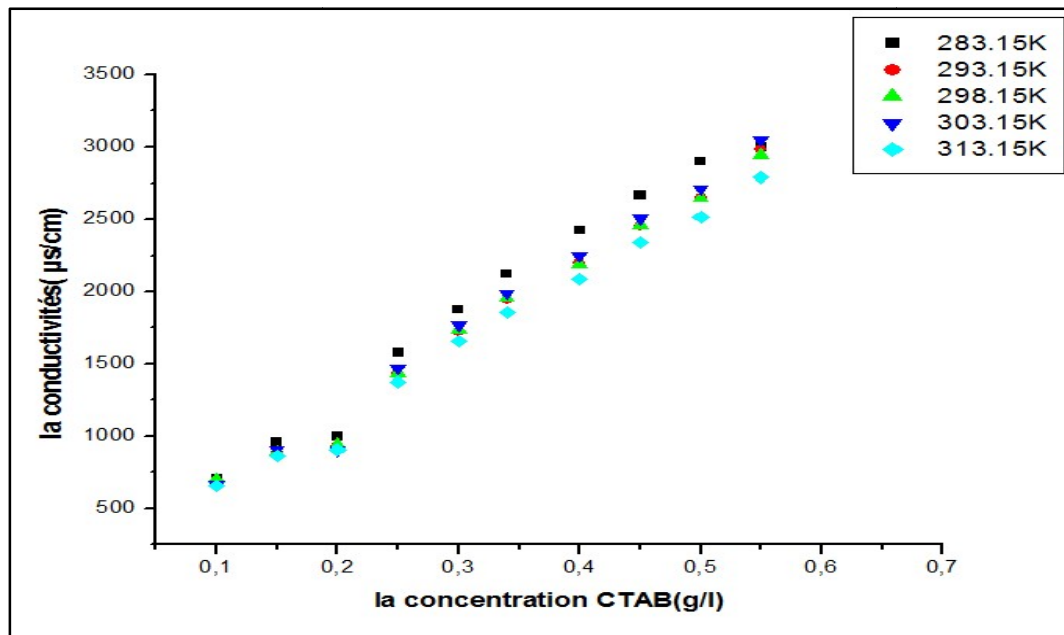


Figure II.10 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à différentes température ( $H_2SO_4=196$  g/l).

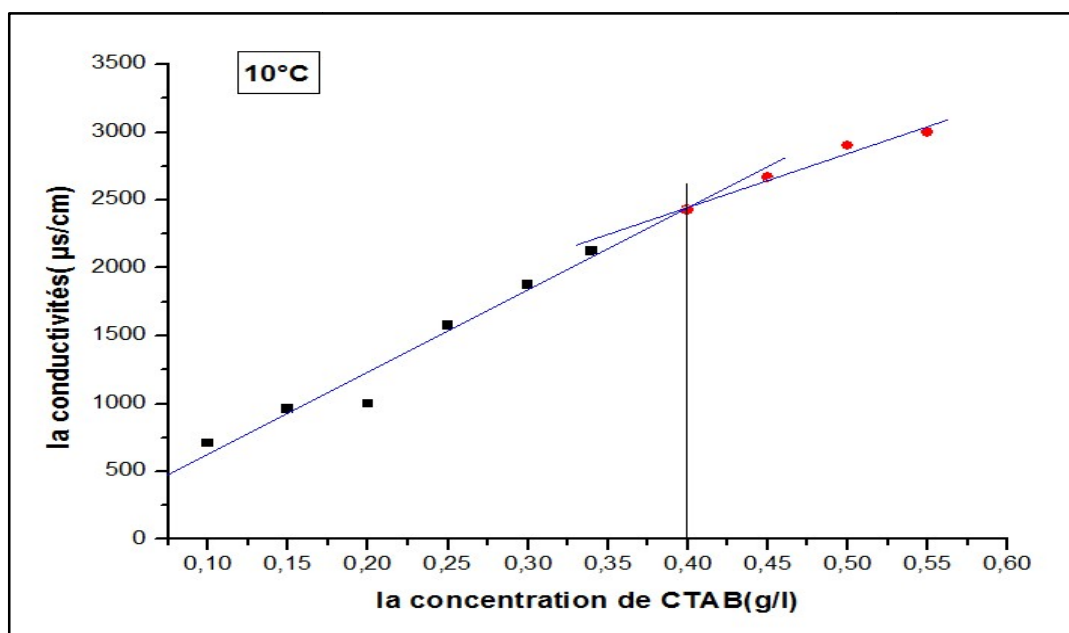


Figure II.11 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (283.15K), ( $H_2SO_4=196$  g/l)

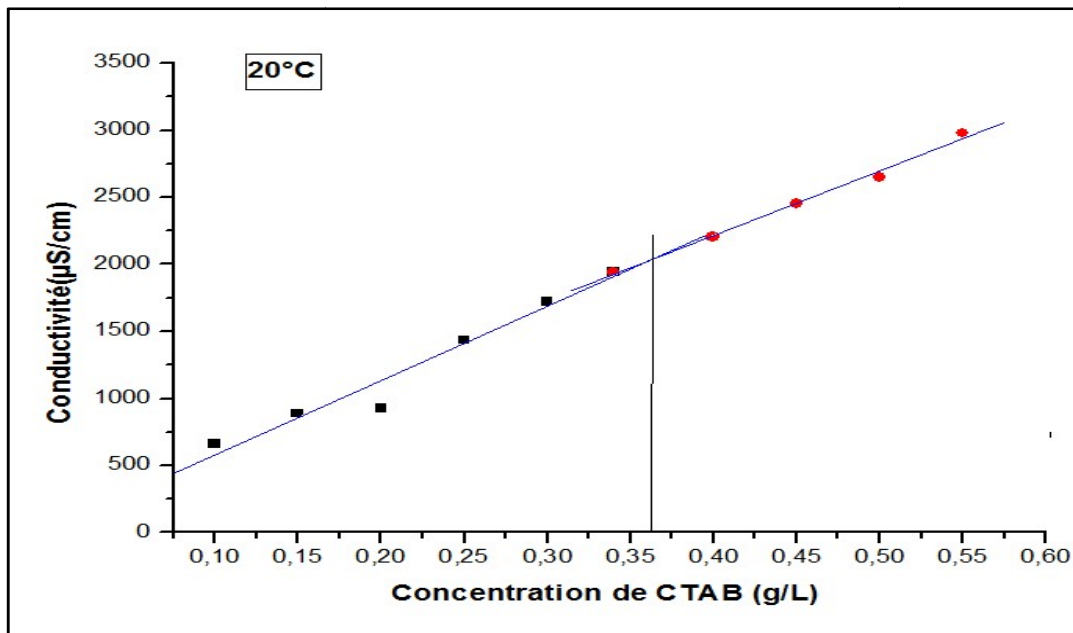


Figure II.12 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (293.15K), ( $H_2SO_4=196$  g/l)

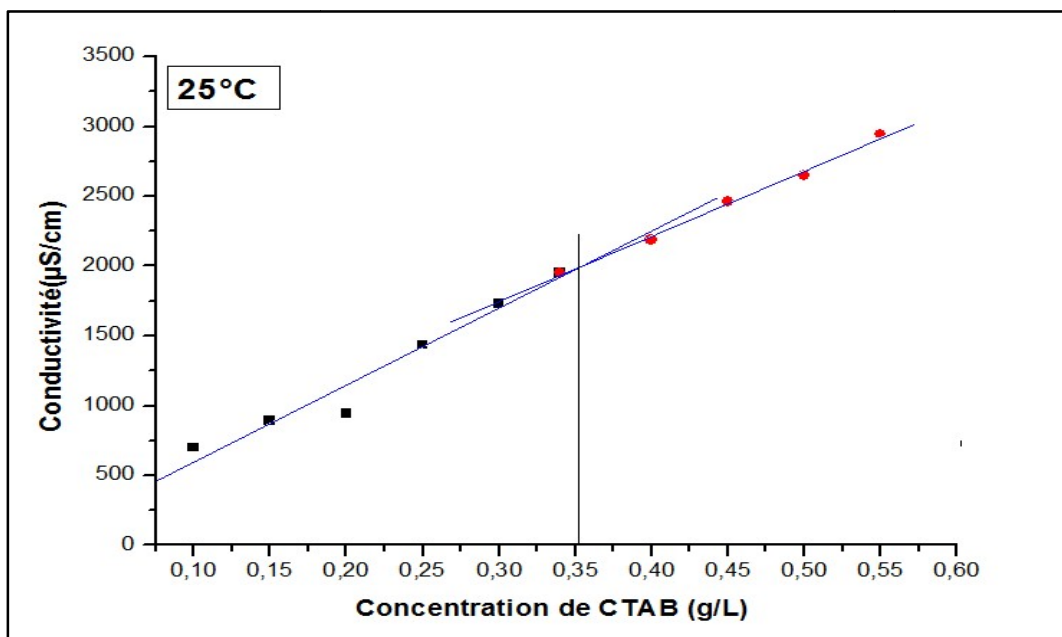


Figure II.13 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (298.15K), ( $H_2SO_4=196$  g/l).

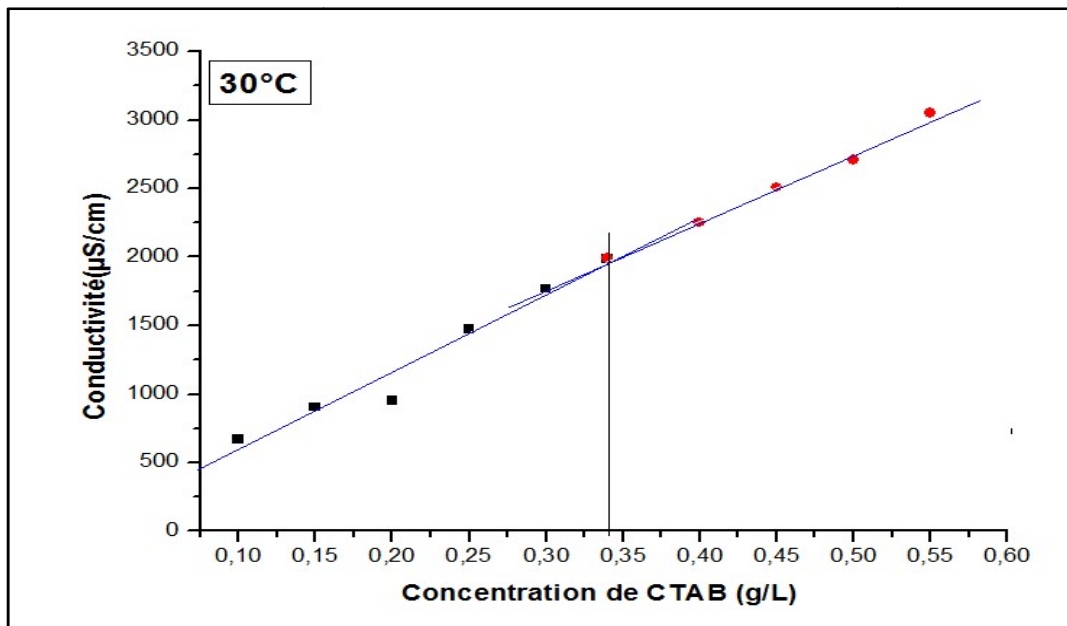


Figure II.14 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (303.15K), ( $H_2SO_4=196$  g/l)

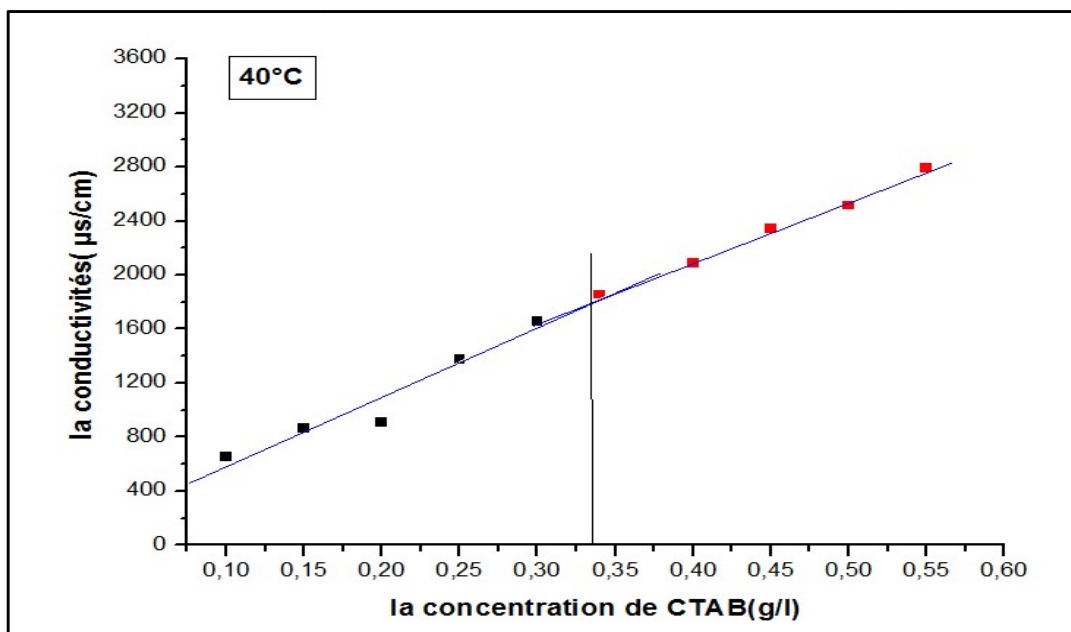


Figure II.15 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (313.15K), ( $H_2SO_4=196$  g/l)

## Chapitre II: Partie Expérimentale

Les valeurs de CMC sont représentées sur le tableau ci-dessus (tableau. II.4) et cela en utilisant l'intersection de deux pentes de chaque courbe (On donne les courbes qui sont présentées à la Figure. II (11.12.13.14.15)).

Tableau II.4 Variation de la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4=196$  g/l) en fonction de la température.

Température (K)	CMC (g/l)
283.15	0.399
293.15	0.352
298.15	0.352
303.15	0.340
313.15	0.334

Selon le Tableau II.4 obtenue on peut tracer la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4=196$  g/l) en fonction de la température

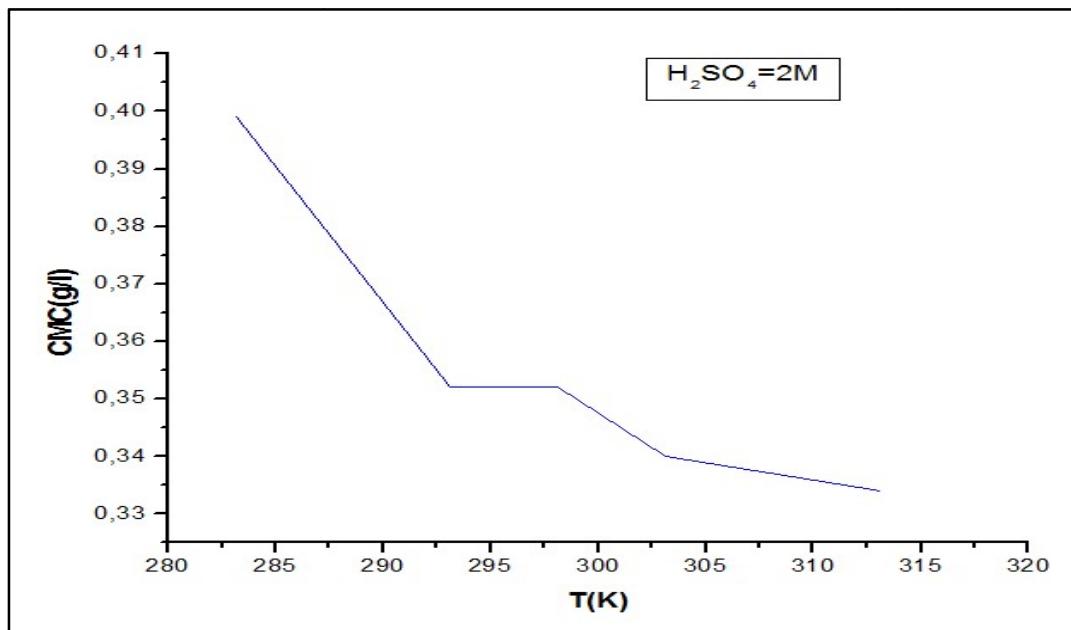


Figure II.16 La variation de CMC d'CTAB en fonction de la température

-on remarque le comportement de CMC diminue avec la température entre (283k ; 303 k) et constant entre (303k ; 313k).

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

c-Pour  $C_{H_2SO_4}=392$  g/l :

Tableau II.5 La variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations d'CTAB

CTAB (g/l)	les conductivités ( $\mu S/cm$ )				
	283.15k	293.15k	298.15k	303.15k	313.15k
0.1	583	507	517	557	537
0.15	1183	1000	1109	1126	1100
0.2	1453	1305	1345	1372	1337
0.25	1845	1636	1715	1740	1699
0.3	2184	1884	1963	2046	1985
0.34	2468	2144	2242	2304	2261
0.4	2793	2413	2529	2608	2551
0.45	3090	2620	2741	2854	2769
0.5	3380	2955	3090	3150	3070
0.55	3500	3210	3380	3490	3380

Tableau. II.5 Les résultats montrés au tableau sont tracés sous forme de courbes des conductivités en fonction de la concentration à l'aide du logiciel Origine Pro 6.0. (Figure. II.16)

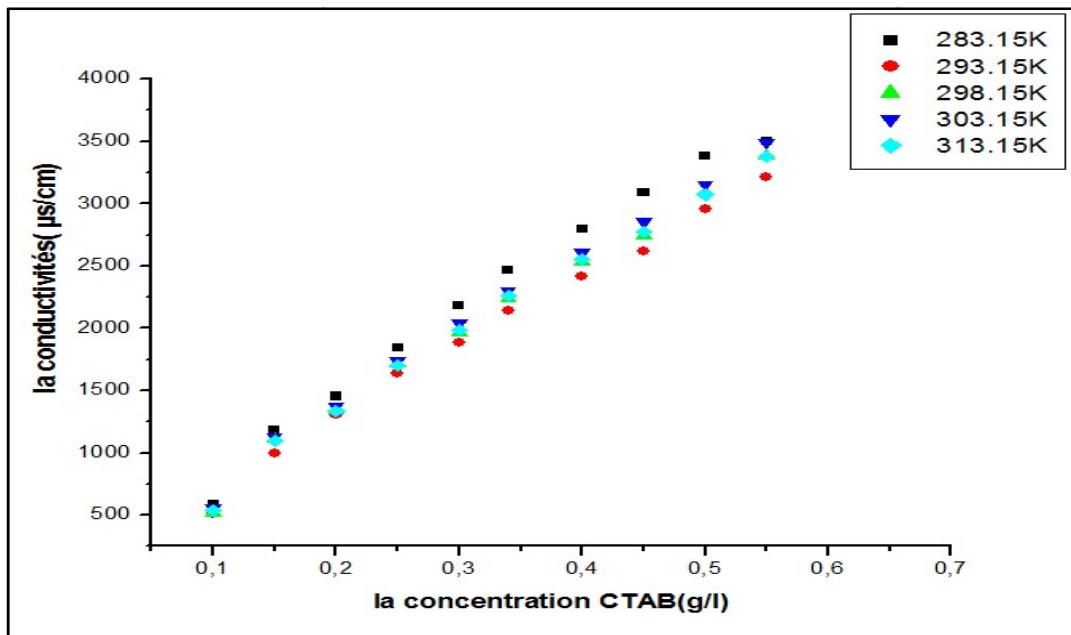


Figure II.17 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à différentes température ( $H_2SO_4=392$  g/l).

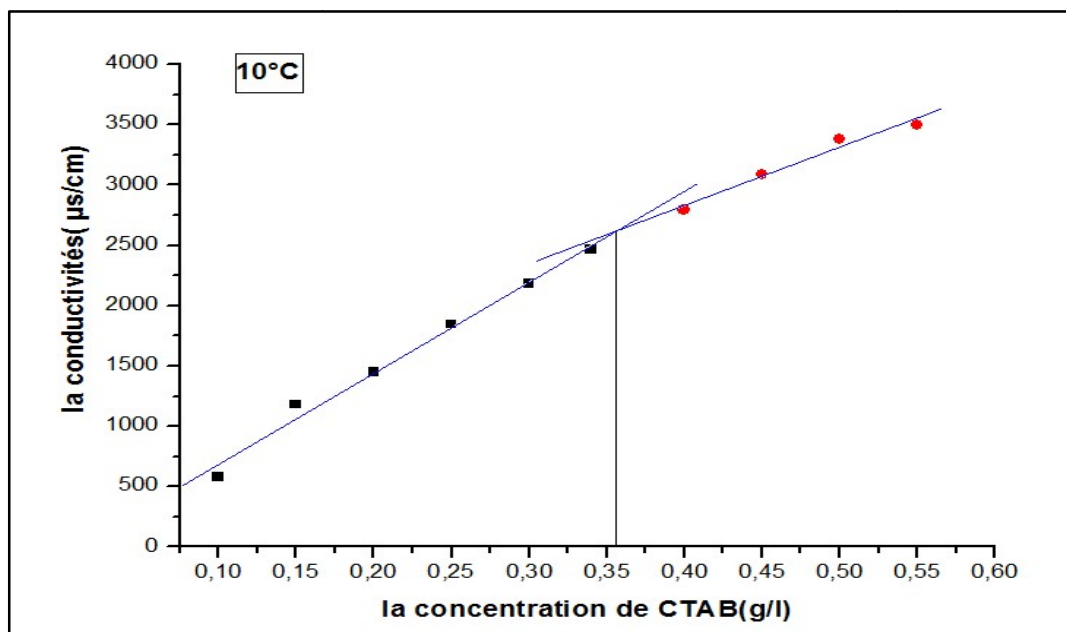


Figure II.18 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (283.15K), ( $H_2SO_4=392$  g/l).

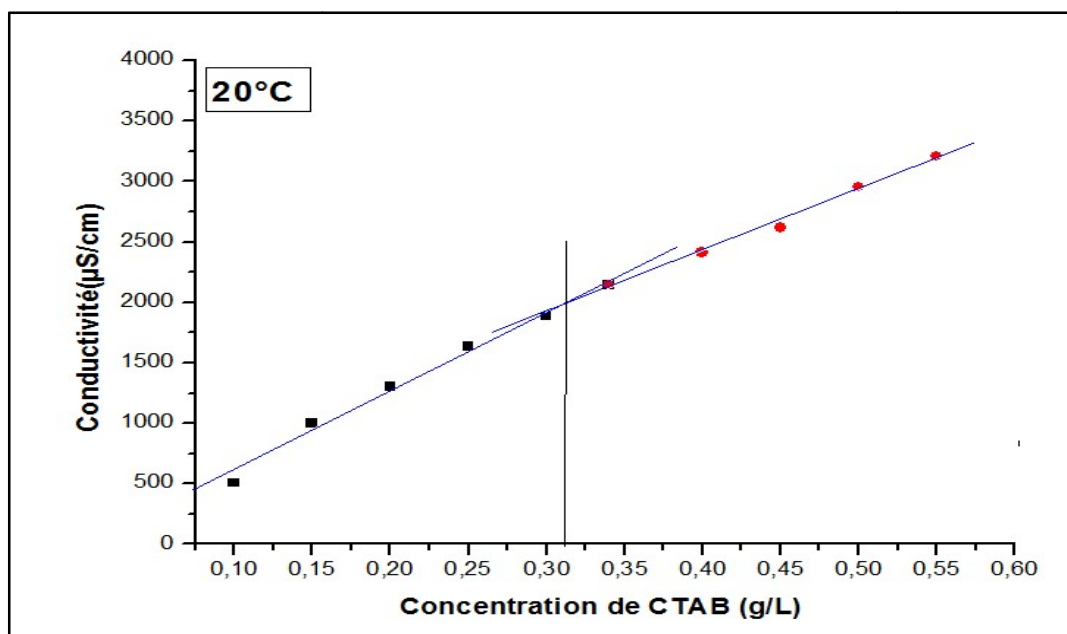


Figure II.19 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (293.15K), ( $H_2SO_4=392$  g/l)

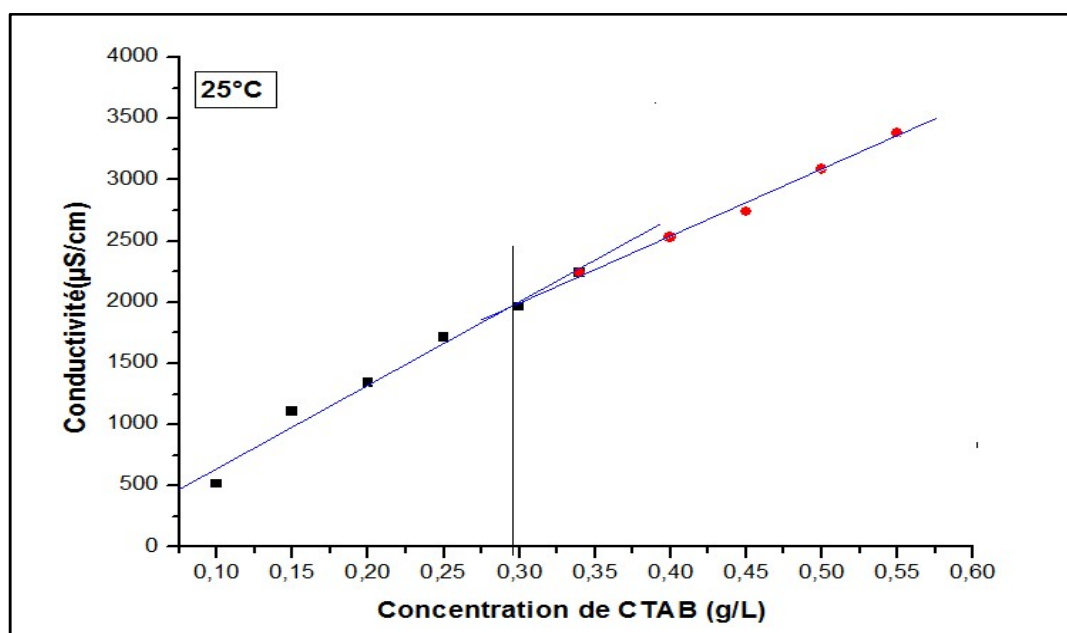


Figure II.20 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (298.15K), ( $H_2SO_4=392$  g/l)

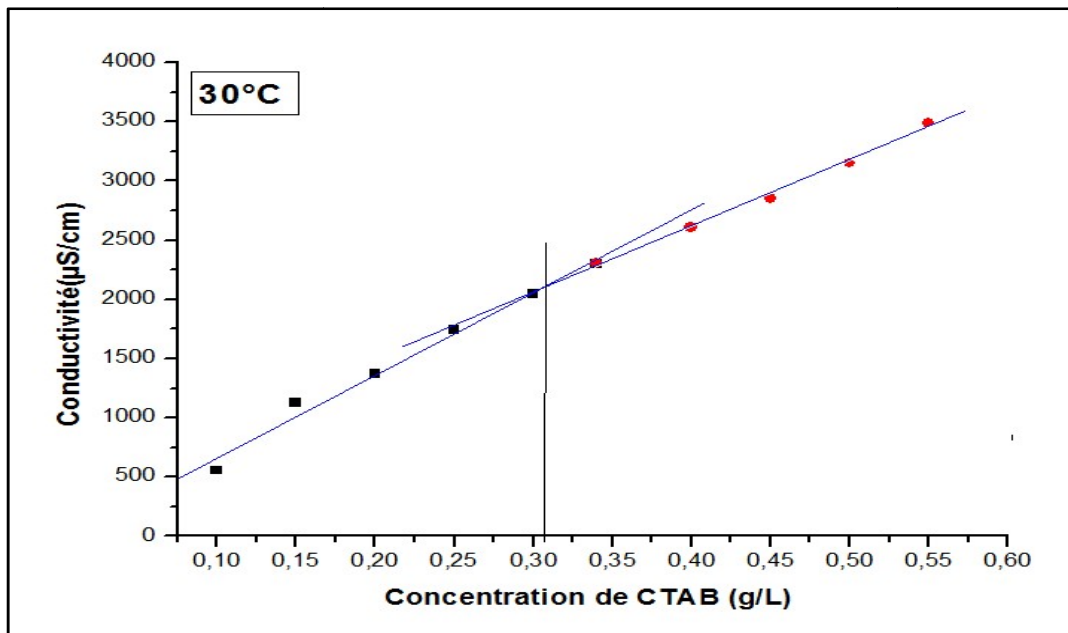


Figure II.21 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (303.15K), ( $H_2SO_4=392$  g/l)

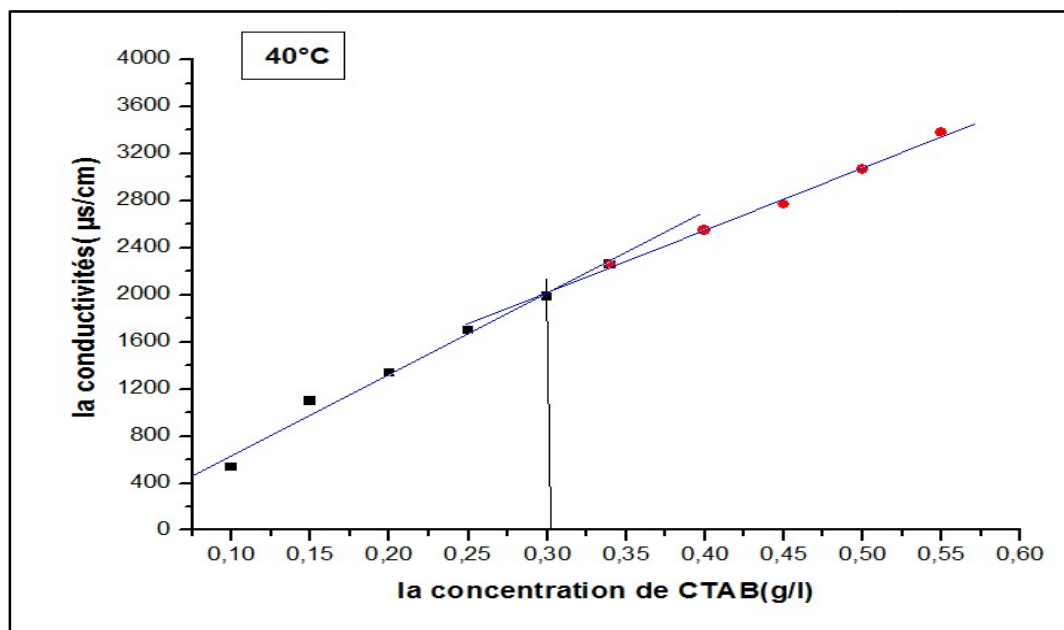


Figure II.22 la variation de la conductivité en fonction des concentrations d'CTAB à de température (313.15K), ( $H_2SO_4=392$  g/l)

## Chapitre II: Partie Expérimentale

Les valeurs de CMC sont représentés sur le tableau si dessus (tableau.III.6) et cela en utilisant l'intersection de deux pentes de chaque courbe (On donne les courbe qui sont présente à la Figure. II (18.19.20.21.22).

Tableau II.6 Variation de la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4=392$  g/l) en fonction de la température.

Température (K)	CMC (g/l)
283.15	0.355
293.15	0.312
298.15	0.297
303.15	0.308
313.15	0.298

Selon le Tableau II.6 obtenue on peut tracer la CMC de CTAB à ( $H_2SO_4=392$  g/l) en fonction de la température.

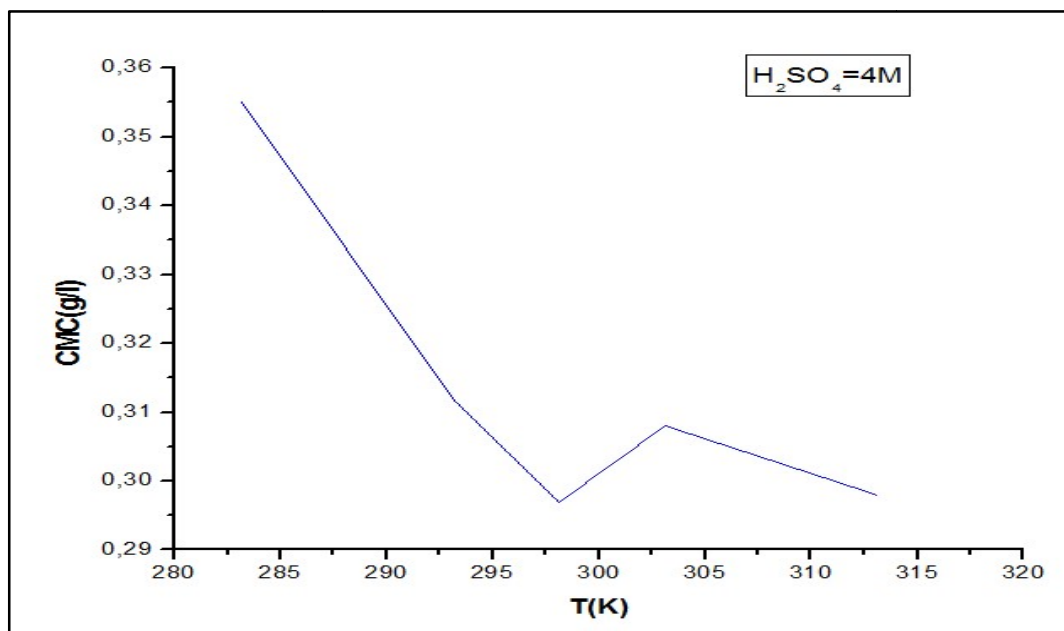


Figure II.23 La variation de CMC d'CTAB en fonction de la température

-on remarque le comportement de CMC diminue avec la température entre (283k ; 303k) et constant entre (303k ; 313k).

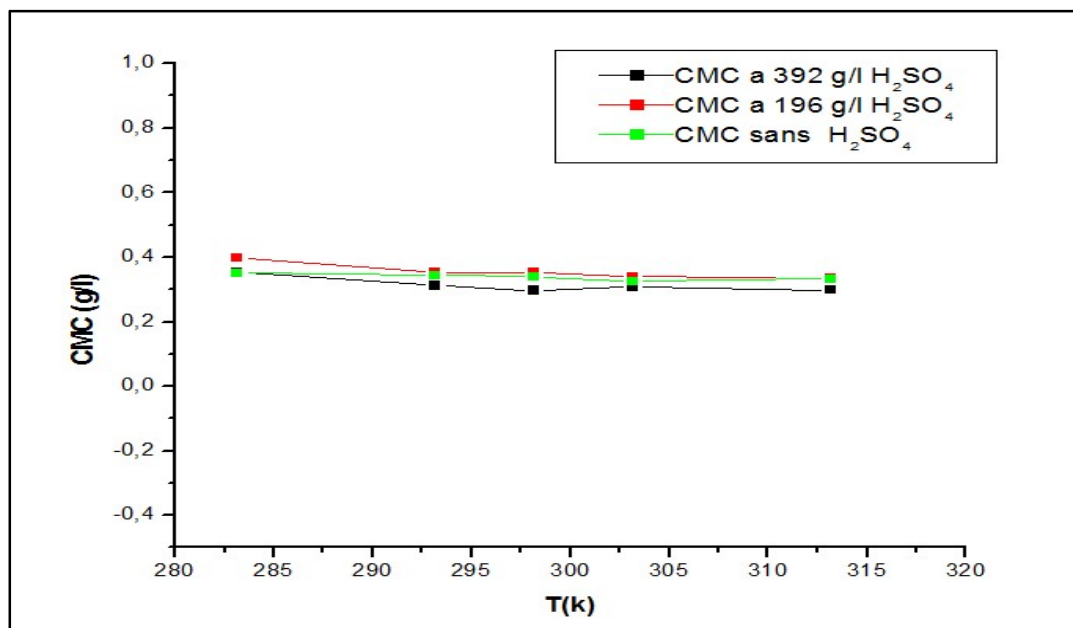


Figure II.24 La variation de CMC d'CTAB en fonction de la température ( $H_2SO_4 = 0$  g/l, 196 g/l, 392 g/l).

On remarque :

Les valeurs de CMC ne changent pas en présence d'acide  $H_2SO_4$  donc

L'acide sulfurique n'affecte pas la CMC.

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

### Conclusion :

La partie expérimentale est constituée de l'étude de l'influence de la température sur la CMC de CTAB.

Après la préparation de deux solutions, l'une dans un milieu aqueux, avec le CTAB, et l'eau distillée, l'autre dans un milieu acide, qui contient du CTAB avec de l'acide sulfurique de différentes concentrations.

Pour obtenir les valeurs de conductivité de la solution d'acide sulfurique d'une concentration  $H_2SO_4 = (196 \text{ g/l} ; 392 \text{ g/l})$  on a agité la solution jusqu'à la production d'un produit soluble et on a déterminé les valeurs en fonction de température (283.15K, 293.15K, 298.15K, 303.15K, 313.15K).

On a tracé les courbes puis on a déterminé la CMC pour chaque température par l'intersection des pentes, à partir d'un tableau des valeurs de conductivité ( $\mu S/cm$ ) pour toutes les valeurs de CTAB (0.1g/l à 0.55g/l) en fonction de la température qui varie de (283.15K à 313.15K) avec un pas de 10K.

On a tracé les courbes de la CMC d'CTAB en fonction de température à partir des valeurs des CMC à des T (283.15K à 313.15K).

À la concentration  $C_{H_2SO_4} = 196 \text{ g/l}$  et  $392 \text{ g/l}$  on a dressé un tableau avec les courbes de conductivité en fonction des concentrations d'CTAB aux différentes températures à l'aide de logiciel origine Pro 6.0, où on a remarqué que la CMC varie.



**CONCLUSION  
GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

---

### Conclusion Générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a permis d'étudier l'effet de la température sur le CTAB dans un intervalle (283.15k a 313.15k) avec 10k de variation, et par la méthode de conductimétrie étudier la variation de CMC pour des concentrations différents en fonction de la Température.

On a utilisée l'logiciel origine.6.0.pour déterminées les valeurs du CMC à différentes températures. Par l'intersection de deux pentes.

On a remarqué :

- la CMC pour les deux milieux de CTAB À traversin minimum en fonction de la température
- et la conductivité du milieu constitué par CTAB avec l'eau distillé augmente avec l'augmentation de la température et de quantité de CTAB.
- la CMC diminue à basse température entre (283 .15K-293.15K) et constant avec l'augmentation de température entre (293.15K-313.15K), cette remarque pour tous les milieux utilisée( $H_2SO_4 = 0$  g/l;  $H_2SO_4 = 196$  g/l ;  $H_2SO_4 = 392$  g/l) donc la température qui influer sur la CMC de CTAB
- en présence de l'acide sulfurique les valeurs de CMC ne changent pas. Donc l'acide sulfurique qui n'affecte pas la CMC.



**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

### Référence :

- [1]: M. Fedeila, (2019). Etude de la biodégradation de polluants organiques présents dans les eaux de rejets domestiques et/ou industriels. doctorat En Chimie. usthb.dz
- [2]: A. Mathis, (1992). Surface-active produits. Bulletin de l'Union des Physiciens. 86, 749, p. 1487.
- [3] : N. Noiret, T. Benvegnu, D. Plusquellec, (2002). Surfactants from renewable resources. Actualité Chimique. 11, 12, p. 70.
- [4] : J.H. Clint, (1992). Surfactant Aggregation, Blackie Chapman and Hall, New York.
- [5]: SYH Messaoud, (2020). Dspace.univ-msila.dz.
- [6] : Y. Mamri, (2010) Phototransformation de Tensioactifs Anionique induite par un oxihydroxide de FER(III) (GOETHITE) en solution aqueuse. Mémoire de magister : chimie analytique et physique. Constantine : Université mentour constantine, 139 p.
- [7]: F.M. Menger, C.A. Littau, J. Am. Chem. (1991). Gemini-surfactants: synthesis and properties. *Journal of the American chemical society*, 113(4), 1451-1452.
- [8]: M. J. Rosen, (2004). Foaming and antifoaming by aqueous solutions of surfactants. *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley: New York 277-302.
- [9]: F. Koltalo Portet, P. L. Desbene, C. Treiner, (2003). Colloid Interf. Sci. 261, 40-44.
- [10]: M.J. Marti, (1989). *Nouvelles voies de synthèse de tensio-actifs zwitterioniques et mésoioniques: étude comparative de leur agrégation moléculaire en solution dans l'eau, le formamide et la 3-méthylsydnone* Doctoral dissertation, Univ. Grenoble.
- [11]: Ono, Y. Shikata T.J. Physical Chem (2005). Dielectric behavior of aqueous micellar solutions of betaine-type surfactants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(15), 7412-7419.
- [12]: D. Sirieix, A. Nicolas-Robin, J. Baron, (1996). Les transporteurs de l'oxygène: solutions d'hémoglobine et fluorocarbones. *Sang Thrombose Vaisseaux*, 8(8), 511-7.
- [13] : C. Giardi, (2011). *Synthèse de surfactifs à base de polyoxazoline: propriétés physicochimiques et formulation* (Doctoral dissertation, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie).
- [14] : J.L. Salger, (2002). *Surfactifs: types et usages*. Universiade de los Andes, Faculté de Ingénierai, Escala de Ingénierai Qui mica, FIRP.
- [15] : F. Boukraa, (2000). « propriétés physico-chimiques de phase micellaire d'un surfactant cationique partialement fluoré », Thèse de Magister, Univ d'Oran.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [16] : C.Giardi, (2011). *Synthèse de surfactifs à base de polyoxazoline: propriétés physicochimiques et formulation* (Doctoral dissertation, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie).
- [17]:Joss, (1953). G.D.Miles Am G. D. Soc. For Testing Materials, Method D1173-53, Philadelphia.
- [18]: G. Bagnold, (2008). Surfactants market trends in europe. In *cesio 7th world surfactants conference, paris. fatty acidsàbased surfactants and their uses* .
- [19] : ADEME, (2001). Tensioactifs et oléagineux : Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen.
- [20] : Alcimed, (2007). Etude du marché actuel des bioproducts industriels et des biocarburants & évolutions prévisibles à 2015/2030.
- [21] : N.Noiret, T.Benvegnu, D. Plusquellec. (2002). surfactants from renewable resources. *actualité chimique*, (11-12), (70-75).
- [22]: B.J. Krister Holmberg, B .Kronberg, B Lindeman ,(2002). Surfactants and polymers in aqueous solution.
- [23] :B. Lindman, M-C. Puyal, N. Kamenka , R.Rymden , P.Stilbs(1984). micelle formation of anionic and cationic surfactants from fourier transform proton and lithium-7 nuclear magnetic resonance and tracer self-diffusion studies. *the journal of physical chemistry*,
- [24] : R. BORDES;(2007).Thèse de doctorat, L'universite De Toulouse, France.
- [25] :P. C. Schulz, J. L. Rodríguez, R. M. Minardi, M. B. Sierra, M. A. Morini, J. , (2006).Col. Int. Sc., 303, 264.
- [26] : J. N. Israelachvili, D.J.Mitchell, B.W. Ninham, (1976). Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72, 1525-1568.
- [27] :J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, J. of Biochim. Biophysique,(1977). Acta., 470185.
- [28] : N. Taulier, ( 1999 ).«Bouton-pression moléculaires dans des phases lame l'aires inverses stabilisées par des interactions stériques »; thèse de doctorat, Univ. Pierre et marie Curie, Paris.
- [29] : N. Taulier, ( 1999 ).«Bouton-pression moléculaires dans des phases lame llaires inverses stabilisées par des interactions stériques »; thèse de doctorat, Univ. Pierre et marie Curie, Paris.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [30] : L. D. Nogueira Duarte, J, (2005). Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse de Doctorat : Génie de procédés. France :Institut National Polytechnique de Toulouse, 225 p.
- [31]: A .Armstrong N, (1972). Haines-Nutt Rf. J. Pharm. Pharmacology, 24, 135-136.
- [32] : L. D. Nogueira Duarte, J, (2005). Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse de Doctorat : Génie de procédés. France :Institut National Polytechnique de Toulouse, 225 p.
- [33] : D.H. Everett, (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem*, 31(4), 577-638.
- [34] :S. Tiermann, Chem. Ber, (1965). Furthermore, this chapter examines the synthesis of 1,2,4-thiadiazole and it is noted that no naturally.
- [35] :M. Corti, C. Minero, V. Degiorgio ,(1984). Cloud point transition in nonionic micellar solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(2), 309-317.
- [36] : F.H. Quina ,W.L.Hinze ,(1999). Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(11), 4150-4168.
- [37] : M.Almgren, V. M. Garamus, L. Nordstierna , J. Luc-Blink, M. J. Stébé, (2010). Nonideal mixed micelles of fluorinated and hydrogenous surfactants in aqueous solution. NMR and SANS studies of anionic and nonionic systems. *Langmuir*, 26(8), 5355-5363.
- [38] : M. Suchanek, J. Kostal, K. Demnerova, B. Kralova, (2000). Use of sodium dodecyl sulphate for stimulation of biodegradation of n-alkanes without residual contamination by the surfactant. *International biodeterioration & biodegradation*, 45(1-2), 27-33.
- [39] :A. Berthod, J. Chim. Phys,(1983).80, 5, 245.
- [40] : K.HOLMOBERG, B.JONSSON,B.KRONBERG,B. LINDMAN.(2003).*Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [41] : D. Myers, (2006). *Surfactant science and technology*. John Wiley Sons.
- [42] :A .SALAMANI ,( 2018). dspace.univ-msila.dz.
- [43] : H. Belarbi,(2007). « Système micellaire mixte non ionique/cationique : propriétés et applications », Thèse de Magister, U. d'Oran .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [44] : M.Nakagaki,T.Handa ,(1984). Effect of Structure on Activity at the Critical Micelle Concentration and on the Free Energy of Micelle Formation: Ionic and Nonionic Surfactants.
- [45] :P.G. De Gennes, C. Taupin, J. Phys. Chem,(1982). Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces. *The Journal of physical chemistry*, 86(13), 2294-2304.
- [46] :H.B. Klevens, J. Am,(1953). Structure and aggregation in dilute solution of surface active agents. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 30(2), 74-80.
- [47] : R. Chaghi, (2007). *Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire* (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [48] : S.Manet,(2007). *Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [49] : S.Belkaid,(2013). *Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physicochimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite—Application à la rétention des polluants organiques* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat: Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaire. Tlemcen: Université Abou-Baker Belkaid).
- [50] :R. M. Peitzsch, S. McLaughlin, (1993). Binding of acylated peptides and fatty acids to phospholipid vesicles: pertinence to myristoylated proteins. *Biochemistry*, 32(39), 10436-10443.
- [51] : R. M. Peitzsch, S. McLaughlin, (1993). Binding of acylated peptides and fatty acids to phospholipid vesicles: pertinence to myristoylated proteins. *Biochemistry*, 32(39), 10436-10443.
- [52] : K. Bijma, J. B. F. N. Engberts, G. Haandrikman, N. M. van Oz, M. J. Blandamer, M. D. Butt , P. M. Cullis, (1998)*Molecular Liquids*,75, 181. Page 8.
- [53] :(H. MESSAAD, W. AHLAM (, 2017). [dspace.univ-msila.dz](http://dspace.univ-msila.dz))R.Chaghi, (2007). *Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire* (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [54] : M. J. Rosen,(2004). *Surfactant and Interfacial Phenomena*. Wiley – Interscience,111 River Street, Hoboken, New Jersey 07030, 3rd Ed.
- [55] : I.Ajandra , T. Lopez , (2005). Effects of Nonionic Surfactants on the Interaction of Different Nanoparticle Materials on Glass Surfaces.
- [56] : P .Becher , M. J .Schick ,(1967). *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry* (Surfactant Science Series Vol. 23) New York and Basel.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [57] :M .Prasad, S. P Moulik, A.MacDonald, R. Palepu , (2004). Self-aggregation of alkyl (C10-, C12-, C14-, and C16-) triphenyl phosphonium bromides and their 1: 1 molar mixtures in aqueous medium: a thermodynamic study. *The Journal of Physico Chemistry B*, 108(1), 355-362.
- [58] :R.Chaghi,(2007). *Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire* (Doctoral dissertation, Université Montpellier II- Sciences et Techniques du Languedoc).
- [59] : R.Sen, (2010). Surfactin: biosynthesis, genetics and potential applications. *Biosurfactants*, 316-323.
- [60] :V.M. Dembitsky , (2005). Astonishing diversity of natural surfactants: 2. Polyether glycosidic ionophores and macrocyclic glycosides. *Lipids*, 40(3), 219-248.
- [61] : V. M. Dembitsky,(2005). Astonishing diversity of natural surfactants: 3. Carotenoid glycosides and isoprenoid glycolipids. *Lipids*, 40(6), 535-557.
- [62] : V. M.Dembitsky, (2005). Astonishing diversity of natural surfactants: 4. Fatty acid amide glycosides, their analogs and derivatives. *Lipids*, 40(7), 641-660.
- [63] : V. M. Dembitsky, (2004). Astonishing diversity of natural surfactants: 1. Glycosides of fatty acids and alcohols. *Lipids*, 39(10), 933-953.
- [64] :M. Kjellin, I. Johansson, (2010). *Surfactants from renewable resources*. John Wiley & Sons.
- [65] : V. M Dembitsky (2006). Astonishing diversity of natural surfactants: 7. Biologically active hemi-and monoterpenoid glycosides. *Lipids*, 41(1), 1-27.
- [66] : J.Xia, (2001). *Protein-Based Surfactants: Synthesis: Physicochemical Properties, and Applications* (Vol. 101). CRC Press.
- [67] : A .Pandey , R.Höfer , M.Taherzadeh , M.Nampoothiri, C.Larroche, (2015). *Industrial biorefineries and white biotechnology*. Elsevier.
- [68] : B. M. Former, (2003). Sterol surfactants: from synthesis to applications. *Advances in colloid and interface science*, 103(2), 99-119.
- [69] : C.C.Ruiz, ,(2008). *Sugar-based surfactants: fundamentals and applications* (Vol. 143). CRC Press.
- [70] : I. A.Nnanna, G.Y .Cheng, Xia, J. I. D. I. N. G. (2001). Potential applications of protein-based surfactants. *SURFACTANT SCIENCE SERIES*, 227-260.
- [71] : S.Octave, D.Thomas,(2009). Biorefinery: Toward an industrial metabolism. *Biochimie*, 91(6), 659-664.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [72] : A . Demirbas , (2010). Biorefinery. In Biorefineries. For Biomass Upgrading Facilities (pp. 75-92)
- [73] : M. Kjellin, I.Johansson, (2010). *Surfactants from renewable resources*. John Wiley & Sons.
- [74] : B.Faucompre, M. Bouzerda , M.Lindheimer, J. Douillard , S.Partyka ,(1994). Aspect energetique de l'agregation des tensioactifs cationiques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 41(6), 1325-1333.
- [75] :A . Pandey, et al ,( 2015).Industrial Biorefineries and White Biotechnology. Amsterdam: Elsevier.
- [76] :F. Quirion, L. J. Magid, (1986). Growth and counterion binding of cetyltrimethylammonium bromide aggregates at 25. degree. C: a neutron and light scattering study. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(21), 5435-5441.
- [77] : L. J. Magid, Z.Han, G.G.Warr, M. A. Cassidy, P. D.Butler, W. A. Hamilton,(1997). Effect of counterion competition on micelle growth horizons for cetyltrimethylammonium micelle surfaces: electrostatics and specific binding. *The Journal of PhysicoChemiserie B*, 101(40), 7919-7927.
- [78] : C. E. Lingue,(2011). *Nouveaux agro tensioactifs glycolipidiques: synthèse, propriétés physico-chimiques et application en polymérisation* (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [79] : V. Neto,(2007). *Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycolyses par métathèse croisée et cycloaddition 1, 3-dipolaire* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [80] :( N. LADJAL ,(2018 ). dspace.univ-msila.dz ).Wilma O a, Cheaper CN, Durraccio D, Gulumser G, Vasile C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Appl. Clay sci.* 2010; 49: 288-97
- [81] : N.KITABATAKE, E. DOI, (1988). Surface tension and foamability of protein and surfactant solutions. *Journal of Food Science*, 53(5), 1542-1569.
- [82] : M. P.Almajano , M. H. Gordon, (2004). Synergistic effect of BSA on antioxidant activities in model food emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(3), 275-280.
- [83] : M. Fedeila, (2019). *Etude de la biodégradation de polluants organiques présents dans les eaux de rejets domestiques et/ou industriels* (Doctoral dissertation).
- [84] :A. Loran, Meikles-Eros, (1977). Studies on the emulsifying power of surfactant

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

solutions. III. Deutsch-Alter, Edit. Alkalmazott-Kem. Kolorisztikai Kut. Lab., Budapest, Hung. Kolorisztikai Ertesito. 19, 5, pp. 280-286.

[85] : S.E.Gradwell, S. Renneckar, A.R. Esker, T .Heinze, P.Gatenholm , C. Vaca-Garcia , W.Glasser,(2004)Sur- face modification of cellulose fibers: towards wood com- posites by biomimetics. *CR Biol*, 327 (9-10): 945-953.

[86] : W. G.Glasser, W. E. Kaar, R. K. Jain, J. E. Sealey, (2000). Isolation options for non-cellulosic heteropoly saccharides (HetPS). *Cellulose*, 7(3), 299-317.

[87] : N.BOUCHIKHI,(2010).Comportement en solutions aqueuses du système copolymère cationique/SDS (P4VP modifiés/SDS)-Influence du degré de neutralisation.

[88] : C.Methemitis, M. Morcellet, J.Sabbadin, J. Francois, (1986). Interactions between partially hydrolyzed polyacrylamide and ionic surfactants. *European polymer journal*, 22(8), 619-627.

[89] : S. Belkaid, (2013). *Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physicochimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite–Application à la rétention des polluants organiques* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat: Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaire. Tlemcen: Univercité Abou-Baker Belkaid).

[90] : S. Manet,(2007). *Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).

[91] :Z. Kara, S. Ben Hachade ,(2019). Dspace.univ-msila.dz.

## **Résumé :**

Le travail présenté permet d'étude du comportement de la conductivité des tensioactifs (bromure de cetyltriméthylammonium) en fonction de la température dans un intervalle entre 283.15K et 313.15K avec 10K de variation.

On a utilisé des mesures conductimétriques pour déterminer la CMC pour des CTAB de différente concentration à T° (283.15, 293.15, 298.15, 303.15, 313.15K), et on a remarqué qu'avec l'augmentation de la température et la quantité d' CTAB on a obtenu des valeurs élevées de la conductivité.

Et à la fin on trouve que l'acide sulfurique qui n'affecte pas sur la concentration micellaire critique des tensioactifs (CTAB).et la température qui influée sur la concentration micellaire critique des tensioactifs (CTAB)

**Mots clés :** bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), mesure conductimétrique, température, concentration micellaire critique (CMC).

## **Abstract:**

The work presented allows the study of the behavior of the conductivity of surfactants (cetyltrimethylammonium bromide) as a function of temperature in an interval between 283.15K and 313.15K with 10K variation.

Were used some conductivity measurements to determine the CMC of CTAB for different concentration at T (283.15, 293.15, 298.15, 303.15, 313.15K), and we have noted that with increasing temperature and amount of (CTAB) we obtained a high values of conductivity.

And at the end we find that sulfuric acid which does not affect the critical micellar concentration of surfactants (CTAB).

And the temperature which influences the critical micellar concentration of surfactants (CTAB).

**Key words:** cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), conductivity measurement, temperature, critical micellar concentration (CMC) .

## المخلص:

يسمح العمل المقدم بدراسة سلوك ناقلية المادة (بروميد ستيل ثلاثي مثيل الامونيوم) في درجات حرارة مختلفة في مجال متغير بين 283.15 و313.15 كلفن مع وجود تغير ب 10 كلفن

لقد قمنا باستعمال مقاييس لقياس قدرة الناقلية من اجل تحديد التركيز الميسيلي الحرج الخاص بعنصر بروميد ستيل

ثلاثي مثيل الامونيوم بمختلف التراكيز في درجات حرارة مختلفة (283.15 293.15 298.15 303.15 313.15)

كلفن ولقد لاحظنا بأنه مع ارتفاع درجات الحرارة وكثية بروميد ستيل ثلاثي مثيل الامونيوم نجد قيما عالية لنسبة الناقلية .

و أخيرا نجد إن الحمض السولفورني لا يؤثر على تركيز الخاص بالمادة(بروميد ستيل ثلاثي مثيل الامونيوم) وبأن

درجة الحرارة تؤثر على التركيز الميسيلي الحرج لبروميد ستيل ثلاثي مثيل الامونيوم .

**الكلمات المفتاحية :** بروميد ستيل ثلاثي مثيل الامونيوم. سلوك ناقلية المواد، الحرارة، التركيز الميسيلي الحرج.