

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE des Sciences
DEPARTEMENT des Sciences de la Nature
et de la Vie



DOMAINE : des Sciences de la Nature et
de la Vie

FILIERE : Biologie

OPTION : Gestion de l'Environnement

N° :

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Présenté par :

MESSAAD AHLAM

HALLAB WEFA

Thème

L'effet de la température sur les propriétés(CMC)
de tripolyphosphate de sodium (STPP)

Soutenu devant le jury composé de:

S.MELIANI	M.C.B	Université de M'sila	Président
O. SAOUDI	M.A.A	Université de M'sila	Rapporteur
F.AKERIB	A	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire :2016 /2017

REMERCEMENT

Nous exprimons tout d'abord, nous profonds remerciements à Dieu tout puissant, qui nous a guidé sur le droit chemin et nous donné le courage et la volonté d'achever ce travail.

En seconde lieu, nous tenon à remercier très chaleureusement l'encadreur (saoudi warda) pour ses précieux conseils et ses aides et sa gentillesse durant toute la période de travail.

C'est avec un grande plaisir que nous remercions infiniment (l'ingénieur de laboratoires ainsi que tout les laborantines et laborantins) pour ses orientations ficelées et leur patience pour que nous accomplissions ce modeste travail.

Nous remerciements s'étendent également à tous nos enseignants

Durant les année des études.

Merci à tous mes collègues de la promotion de Master GE.

En enfin, nous tenons à remercier tous les personnes qui ont participé

De prés ou loin a la réalisation de se travail.

A nous familles et nous amis qui par leurs prières et leurs

Encouragement, on pu surmonter tous les obstacles.

MERCI A TOUS

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes chers parents, qui trouvent ici le
témoignage de ma profonde gratitude pour leur amour, leur*

Encouragement et leur soutien tout le long de mes étude.

A mes chers sœurs et mes chers frères je vous souhaite une

Vie pleine de joie, de réussit et de bonheur.

A tous mes amies

A tous mes collèges de promotion

Atout ceux que j'aime.

Messaad Ahlam

Dédicace

je dédie ce travail a mont parents

Des sentiments que nous éprouve à leur égard
Je souhaite que Dieu leur octroie une longue vie

A mont frères et mont sœurs

Pour leur encouragement et leur affection

A tous mont collègues et ami(e)s

A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et
de succès.

Hallab wefa

Sommaire	Page
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Etudes bibliographique des tensioactifs</i>	
I.1. Historique	3
I.2. Définition	4
I.3. Classification des tensioactifs	6
I.3.1. Les tensioactifs anioniques	7
I.3.2. Les tensioactifs cationiques	8
I.3.3. Les tensioactifs amphotères	10
I.3.4. Les tensioactifs non ioniques	11
I.3.5. Les tensioactifs naturels	11
I.3.6. Tripolyphosphate de sodium (STPP)	12
I.3.6.1. Structure chimique et composition	12
I.3.6.2. L'utilisation de tripolyphosphate de sodium	13
I.4. Propriétés des tensioactifs	14
I.4.1. Adsorption aux interfaces	14
I.4.2. Tension superficielle	14
I.4.3. Concentrations micellaire critique	15
I.4.4. Auto-agrégation ou micilisation	16
I.4.5. Etude phénoménologique de micilisation	16
I.4.6. Morphologie des agrégats	18
I.5. Solubilité	19
I.5.1. Point de Krafft	19
I.5.2. Point de Trouble	20
I.5.2.1. Interprétation du phénomène de trouble	21
I.6. Marché des tensioactifs	22
I.6.1. État du marché par classes de tensioactifs	22
I.6.2. État du marché ouest-européen par domaine d'application	22

I .6.3. Etat du marché mondial des tensioactifs	23
I.7. Domaines d'application	24
I.7.1. Secteur de la détergence	24
I.7.2. Secteur de la cosmétique	24
I.7.3.Secteur industriel	24
I.8.Les facteurs influençant sur la CMC	24
I.8.1.Effet de la température sur la CMC	25
I.8.2.l'effet de la présence de composés organiques	27
I.8.3.Effet de la structure du tensioactif	27
I.8.4.Effet de l'ajout d'électrolyte	27
I.9. Impact de tensioactifs	28
I.9.1. Impact environnemental	28
I.9.2 les risques pour la santé	30
Conclusion	32
Chapitre II: Technique de caractérisation	
II.1.Introduction	33
II.2. La conductimétrie	33
II.3. Méthode conductimétrique d'étude de la micellisation	34
II.3.1.Les paramètres décrivant les solutions électrolytiques	35
II.3.2. La méthode conductimétrique d'étude de la micellisation	37
II.3.2 .1. Les modèles décrivant la micellisation	38
II.3.2.2. Détermination de la CMC et du degré d'ionisation	40
II.3.2.3. Prémicellisation et formation de paire d'ions	43
II.4. Appareillage utilisé	44
Conclusion	46
Chapitre III : Partie expérimentale	
III.1. Introduction	47
III.2. Influence des différents paramètres	47
III.3. Partie expérimental	47
III.3.1.Préparation des solutions	47
III.3.1.1. Préparation des solutions du Sodium tripolyphosphate	47
III.3.1.2.Préparation des solutions dans un milieu acide à différentesconcentration	48

III.3.2.Etude conductimétrique de la solution	48
III.3.2.1.Etude conductimétrique de la solution de Sodium tripolyphosphate (STPP)	48
III.3.2.2.Etude conductimétrique de la solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à différentes concentration	49
III.4. Résultats et discussions	449
III.4.1.Solution de Sodium tripolyphosphate (STPP)	49
III.4.2.Solution d'acide sulfurique à différente concentration	54
Conclusion	66
Conclusion générale	67
Références	
Résumé	

Liste des tableaux	page
Chapitre : I	
Tableau I.1 : Différents types de tensioactifs	5
Tableau I.2: Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire	6
Tableau I.3: Consommations mondiales par principales régions en 2006.	23
Chapitre : III	
Tableau.III.1.Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations d'STPP.	50
Tableau III.2 .Variation de la CMC de STPP à($H_2SO_4=0M$)en fonction de la température.	53
Tableau III.3.Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations d'STPP.	55
Tableau III.4 .Variation de la CMC de STPP à($H_2SO_4=2.10^{-3}M$)en fonction de la température.	58
Tableau III.5. Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations d'STPP.	60
Tableau III.6 .Variation de la CMC de STPP à($H_2SO_4=4.10^{-3}M$) en fonction de la température.	63

Liste des figures	Page
Chapitre : I	
Figure I.1: Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif.	4
Figure I.2 : Savon à base d'acide laurique.	7
Figure I.3 : Tensioactif anionique sulfoné : alkyl benzène sulfonat.	7
Figure I.4: Tensioactif sulfate : le dodecyle sulfate de sodium.	8
Figure I.5 :Surfactifs cationiques dérivés d'ammonium quaternaires.	9
Figure I.6 :Surfactifs cationiques de type sels d'alkylpyridinium.	10
Figure I.7 : Tensioactif amphotère : carboxybétaine.	11
Figure I.8: Tensioactif non-ionique synthétisé par Paquot et coll19.	11
Figure I-9 : Structure chimique de Tripolyphosphate de sodium .	13
Figure I.10 : Schéma représentant la disposition des molécules tensioactives à la surface du liquide.	15
Figure I.11: Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la CMC.	16
Figure I.12 : Phénomène de micellisation.	16
Figure I.13 :Aire optimale pour laquelle les forces opposées (hydrophobes et hydrophiles) sont équilibrées (Israelachvili 1992).	17
FigureI.14 : Temps de relaxation liés à l'autoassociation des tensioactifs. (1) adsorption ; (2) désorption.	18
Figure I.15 Structures formées par des molécules de tensioactif. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.	19
FigureI.16 :Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.	20
Figure I.17 :Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.	21
Figure I-18: Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau	25
Chapitre : II	
Figure II.1 : Variation de la conductivité spécifique en fonction de la concentration en tensioactif.	33
Figure II-2 : variations observées au voisinage de la CMC : exemples de la conductivité molaire ,de la tension de surface et de la turbidité. Illustration adaptée de la référence.	34
Figure II.3 : Représentation de la micellisation suivie par conductimétrie.	43
Figure II.4 : Effet de la formation de paires d'ions et d'agrégats pré-micellaires sur la conductivité d'une solution de tensioactif avant la CMC.	44
Figure II.5:Conductimètre utilisé.	45
Chapitre : III	
Figure III.1.Image représentant l'agitation d'une solution a l'aide d'un agitateur magnétique.	48
Figure III.2 la variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations d'STPP à ($H_2SO_4=0M$).	50
Figure III.3 la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (283.15K) ,($H_2SO_4=0M$).	51
Figure III.4 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (293.15K) ,($H_2SO_4=0M$).	51

Figure III.5: la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (298.15K), ($H_2SO_4=0M$).	52
Figure III.6 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (303.15K) ,($H_2SO_4=0M$).	52
Figure III.7 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (313.15K) ,($H_2SO_4=0M$).	53
Figure III.8: La variation de CMC d'STPP en fonction de la température.	54
Figure III.9 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à différentes température ($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).	55
Figure III.10 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (283.15K),($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).	56
Figure III.11 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (293.15K), ($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).	56
Figure III.12 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (298.15K) ,($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).	57
Figure III.13 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (303.15K) ,($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).	57
Figure III.14 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (313.15K), ($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).	58
Figure III.15: La variation de CMC d'STPP en fonction de la température.	59
Figure III.16 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à différentes température ($H_2SO_4=4.10^{-3}M$).	60
Figure III.17 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (283.15K), ($H_2SO_4=4.10^{-3}M$).	61
Figure III.18 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (293.15K), ($H_2SO_4=4.10^{-3}M$).	61
Figure III.19 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (298.15K), ($H_2SO_4=4.10^{-3}M$).	62
Figure III.20 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (303.15K),($H_2SO_4=4.10^{-3}M$).	62
Figure III.21 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (313.15K),($H_2SO_4=4.10^{-3}M$).	63
Figure III.22: La variation de CMC d'STPP en fonction de la température.	64
Figure III.23: La variation de CMC d'STPP en fonction de la température($0,2.10^{-3},4.10^{-3}M$).	65

Liste des abréviations

STPP : Tripolyphosphate de sodium

CMC : concentration micellaire critique

pH : sigle signifiant potentiel hydrogène

C_{sat} : concentration de saturation

S : conductance en Siemens (S) (inverse de la résistance R de la solution en Ω).

A : aire microscopique de chaque électrode (en cm^2).

d: distance en (cm) entre les deux électrodes.

Z_i : valence de composé.

u_i : mobilité de composé.

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

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

R_i : rayon solvaté.

η : viscosité du solvant.

e : charge élémentaire.

Λ° : conductivité molaire à dilution infinie.

K : coefficient qui dépend de l'électrolyte.

v_x et **v_y** : coefficients stœchiométriques pour le cation et l'anion dans le sel.

λ_{x° et **λ_{y°** : conductivités ioniques molaires à dilution infinie

i : représente chaque espèce ionique en solution.

[A_j^{izs}] : concentration du tensioactif ionique.

[X^{Zc}] : concentration du contre-ion.

C_A : concentration du tensioactif ionique [A_j^{iZs}]

C_x : concentration du contre-ion [X^{Zc}]

C_M : concentration des micelles

C : concentration totale en mol.l^{-1} de molécules tensioactive.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles constituées d'une tête polaire hydrophile et d'une queue hydrophobe, cette ambivalence de leur structure chimique leur confère des propriétés particulières et notamment leur agrégation en solution aqueuse. Les autoassemblages ainsi formés dans l'eau apparaissent à une concentration qui dépend de la nature du tensioactif, de plus, leur morphologie est également très sensible aux variations structurales de l'unité de base (**Wissam moussa,2010**).

Les agents tensioactifs sont historiquement répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse. Il en existe ainsi quatre grandes classes : cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques.(**Nogueira duarte ,2005**);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.(**Epone lingome,2011**).

Selon le nombre de têtes polaires présentes au sein des molécules, il existe plusieurs types de tensioactifs : les tensioactifs monomères avec une seule tête polaire, les tensioactifs dimères possédant deux têtes, les tensioactifs oligomères possédant de trois à cinq têtes polaires. Une augmentation encore plus importante du nombre de têtes polaires permet d'atteindre l'échelle macromoléculaire, et les macromolécules amphiphiles sont qualifiées de polysavon (**Wissam moussa,2010**).

D'autre part le tripolyphosphate de sodium, sont des composé inorganique solide utilisé dans une grande variété de produits de nettoyage ménagers et aussi dans les denrées alimentaires humaines, les aliments pour animaux, les procédés de nettoyage industriel et la fabrication de céramique.(**Draft ,2003**)

La CMC est un paramètre caractéristique d'un tensioactif. Différents facteurs peuvent l'influer. On peut distinguer cinq principaux facteurs liés aux interactions hydrophobes et électrostatiques :la structure du tensioactif, la température de la solution, la présence de composés organiques et la présence d'électrolytes.(**Furton, ,1993**)

Ce travail porte sur l'STPP et le changement de leur conductivité électrique dans les différents milieux et la variation de CMC en fonction de la température entre 283.15K à 313.15K avec de variation de 10K en solution aqueux composé de l'eau seule et également à partir l'acide sulfurique à différent concentration de $2.10^{-3}M$ et $4.10^{-3}M$.

En premie **chapitre** on a analysé les documents nécessaires concernant la morphologie des tensioactifs et leur comportement dans les différents cas d'application.

Dans le **deuxièmes chapitre** on a présenté une étude des documents sur les méthodes de conductimétrique et d'étude de la micellisation.

Le dernier chapitre on a exposé nos résultats expérimentaux pour le Sodium tripolyphosphate (STPP).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

I.1.Historique :

Les tensioactifs , utilisés par l'être humain de longtemps pour la fabrication des détergents. Le premier détergent connu est le savon qui existe depuis l'antiquité .Le savon, dont une recette de fabrication a été retrouvée sur des tablettes sumériennes (1 500 av. J.-C.), est longtemps resté un produit de luxe. **(Mathis, 1992)**. Ce n'est qu'au XIII^e siècle que, en France, on commença à le produire industriellement à partir de cendres de hêtres et de suif de chèvre, remplacé deux siècles plus tard par l'huile d'olive. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul (1786-1889) découvrit que le savon résulte d'une réaction chimique entre les alcalis et les triglycérides, la saponification.

De nombreuses fabriques se développèrent alors dans la région méditerranéenne et le célèbre « savon de Marseille » vit le jour. Au début du XX^e siècle, la première formule de détergents est le savons ; provient du latin «deterger» qui signifie nettoyer. les détergents sont des produits capables d'éliminer les souillures grâce à leur aptitude à abaisser la tension superficielle du liquide dans lequel ils sont dissous .ils sont composés généralement par un tensioactif (représente la matière active) et d'un ensemble des produits chimiques appelés adjuvants. ils ; sont des additifs entré dans la formulation des détergents très tardivement car ils n'ont qu'un rôle secondaire . leur action multiple comprend l'adoucissement de l'eau pour accroître l'efficacité du tensioactif, la réduction de la réexposition de la salissure et le maintien de l'alcalinité .**(Hadg_Mohamed_Ahmed, 2013)**

Pendant la Seconde Guerre mondiale, la pénurie de graisses animales et végétales favorisa le développement des produits dérivés du pétrole. En 1946 apparut une nouvelle matière première, l'alkyl benzènesulfonate de sodium ou ABS, qui devint le tensioactif de synthèse le plus « célèbre » après le savon. D'autres molécules, comme les alcools gras polyéthoxylés, furent ensuite développées. Au début des années 1960, sous la pression écologique, l'ABS, peu biodégradable, fut remplacé par l'alkyl benzènesulfonate linéaire ou LAS. Parallèlement, des agents complexant efficaces furent introduits : les triphosphates ou tripolyphosphates (STPP) puis, en raison de contraintes environnementales édictées dans certains pays, les zéolites. Les formulations actuelles, plus sophistiquées et plus performantes, contiennent des agents anti redépôts, des azurants optiques, des agents de contrôle de la mousse, des enzymes, des polymères, des activateurs de blanchiment. Les formes des produits ont également subi certains changements. Ainsi, les poudres conventionnelles ont peu à peu été supplantées par les lessives liquides, les poudres concentrées, les tablettes et les capsules. **(Mickaël Agach, 2012)**

I.2. Définition :

le mot tensioactif ou agent de surface ou bien amphiphile ;c'est une molécule de structure amphiphatique constituée de deux parties de nature antagoniste, Une partie hydrophobe, peu polaire et donc insoluble dans l'eau et une partie hydrophile ionique ou polaire et donc soluble en milieu aqueux (Naous mohamed).abréviation de « SurfaceActiveAgent». Leur origine est double : elles peuvent provenir soit de substances naturelles(KOUMBI, 2008). obtenues à partir du soja, ou de jaune d'œuf ,soit de substances synthétiques .(**Figure I-1**)

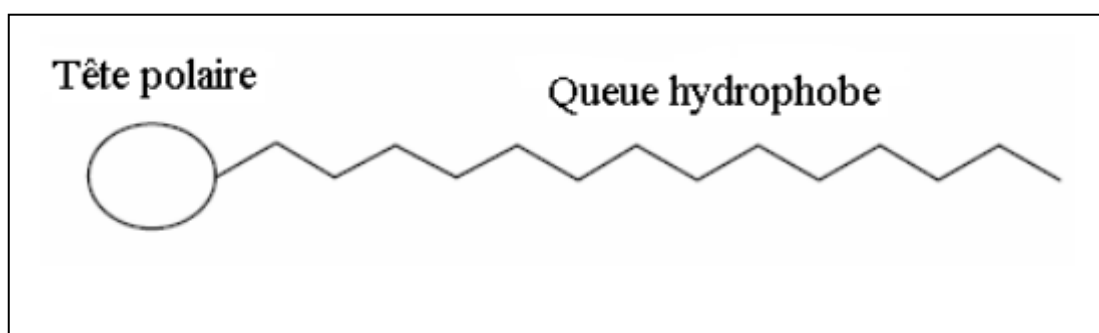


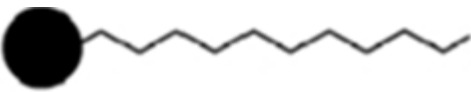
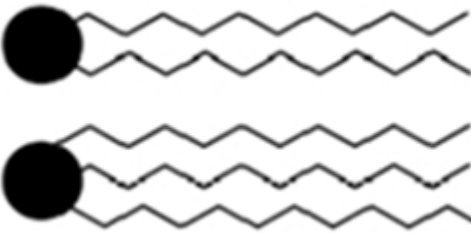
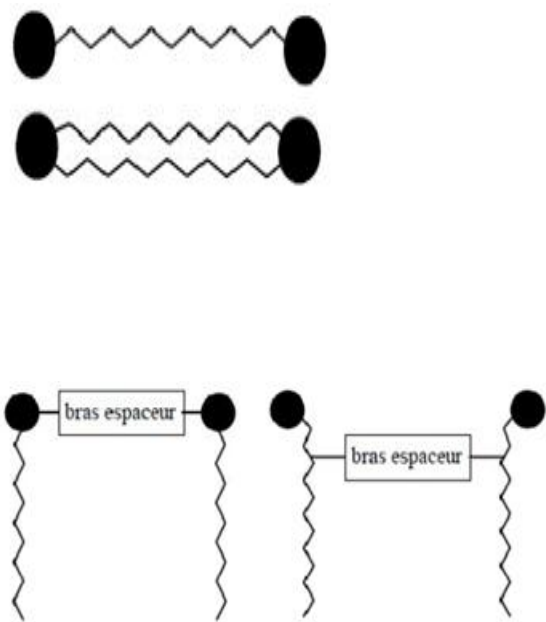
Figure I-1:Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif.(Sardi amina,2010).

les tensioactifs sont traditionnellement classés selon la nature de leur partie hydrophile. On différencie ainsi les tensioactifs cationiques (ammoniums, ...), des anioniques (carboxylates, sulfates, phosphates, ...), des zwitterioniques/amphotères (combinaison de têtes anioniques et cationiques) et des non-ioniques (polyéthylène glycol, ...). (Quentin JOCHYMS).

La partie lipophile est constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées. Plus le nombre de carbones présente dans ces chaînes est important, plus le caractère hydrophobe augmente. La partie, hydrophile ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaire(s), ionique(s) ou non ionique(s). il ya plusieurs types de tensioactif variée selon la catégorie en fonction de leur structure ;

- Structure nommée monocaténaire.
- Structure nommée Bi caténaire.
- Structure Tri caténaire.
- Et ceux Bola formes ou géminés.(**Tableau I.1**).(**Mamri, 2010**).

Tableau I.1 : les différents types de tensioactifs

Structure monocaténaire : Comporte une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe.	
Structure Bicaténaire et Tricaténaire : possèdent plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile.	
Bola forme monocaténaire, et bicatinaire :est constituée de plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes. Géminés	

I.3. Classification des tensioactifs :

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes classes :les tensioactifs anioniques ,cationiques, non ioniques et zwitterioniques (Jösso et al., 1998) (Alberto alverse solano,2006),(Tableau I.2) (Ademe, 2001).

Tableau I.2: Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire

	<i>Exemple detensioactifs</i>	<i>Principales propriétés et application</i>
Anioniques	<i>Savons ($RCOO^-$)</i> <i>Carboxylates (RCO_2^-)</i> <i>Sulfonâtes (RSO_3^-)</i>	<i>Agents nettoyeurs (détergents)</i> <i>Agents moussants</i>
Non ioniques	<i>Ethoxylates</i> <i>Polyols</i> <i>J,,vcccAlkylpolyglucosides</i> <i>(APG)</i>	<i>Emulsifiants</i> <i>Mouillants</i> <i>Non irritants (produits de soin de la peau)</i>
Cationiques	<i>Amines (R_3NH^+)</i> <i>Ammoniums quaternaire</i> <i>(R_4N^+)</i> <i>Esters d'ammonium</i> <i>quaternaire</i>	<i>Adoucissants textiles émulsionnants,</i> <i>bactéricides shampoings</i>
Zwitterioniques (Amphotères)	<i>Bêtines</i> <i>Phospholipides</i>	<i>Moussants</i> <i>Détergents</i> <i>Peu irritants (hygiène corporelles)</i>

I.3.1. Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels. Ces composés sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, on les retrouve principalement dans les produits cosmétiques comme le savon, les shampooings et les gels de douche, ils ont un fort pouvoir moussant et émulsionnant, mais leur efficacité diminue en eau dure.

- Ils peuvent être subdivisés en trois principaux groupes :
1° - les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique. Ils sont obtenus par saponification des triglycérides d'origine animale ou végétale. **(Figure I-2)**

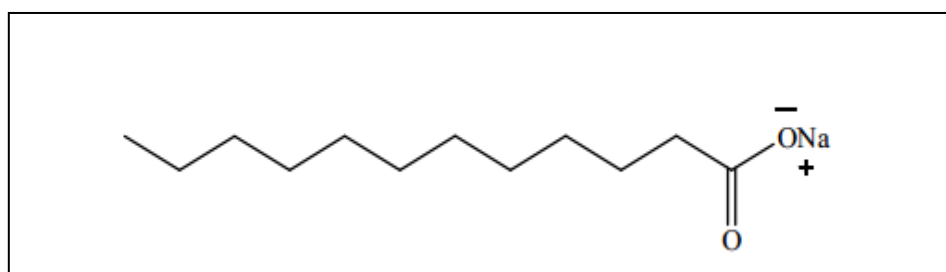


Figure I-2: Savon à base d'acide laurique.

- les composés sulfonés de formule générale $\text{RSO}_3\text{-Na}^+$ qui constituent la matière première tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes. Les plus connus sont les alkylbenzènesulfonates linéaires ou ramifiés. Ils entrent dans la composition des pesticides en améliorant l'efficacité de traitement de lavage de sol. **(Figure I-3)**

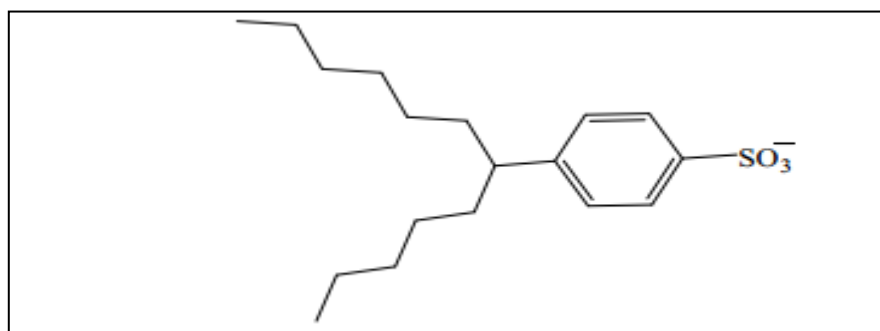


Figure I-3 : Tensioactif anionique sulfoné : alkyl benzène sulfonate.

- Les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool (figure 3c). Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol. Ils ont un pouvoir moussant très élevé, mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. (Epone lingome, 2011) (Figure I-4)

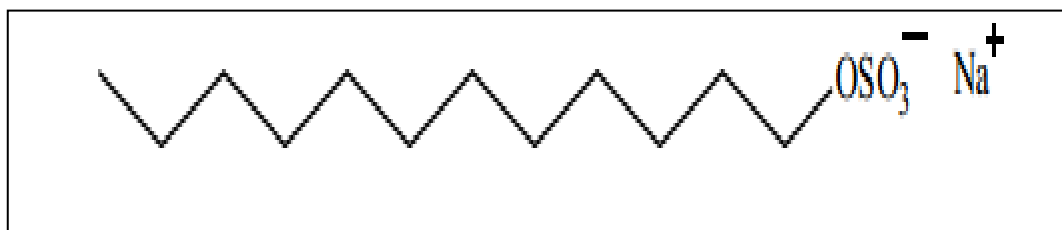


Figure I-4 : Tensioactif sulfate : le dodecyle sulfate de sodium.

I.3.2. Les tensioactifs cationiques :

Contrairement aux surfactifs anioniques, les surfactifs cationiques sont peu détergents, généralement peu moussants et ne peuvent pas s'employer dans les formulations qui contiennent des surfactifs anioniques. Par contre, ils possèdent deux propriétés importantes. Leur partie hydrophile chargée positivement leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement. Ainsi, cette charge positive leur confère notamment des affinités avec la kératine, protéine qui constitue principalement le cheveu (95%). En effet, leur charge positive

leur permet de se fixer à la kératine par neutralisation de la charge négative qui apparaît à la surface de la protéine une fois la salissure éliminée. De plus, une longue chaîne grasse permet au surfactif de s'étaler à la surface de la kératine, ce qui permet aussi le lissage des écailles du cheveu. On leur accorde la qualité de ²conditionneur² vis-à-vis de la kératine, c'est pourquoi ils sont souvent utilisés dans la formulation de shampoings. D'autre part, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides. En effet, ils ont la capacité de détruire (lyser) la membrane des micro-organismes lorsque la chaîne grasse est courte. Ils sont donc utilisés dans des désinfectants chirurgicaux, dans des désinfectants antiseptiques et dans des produits pour rinçage stérilisants dans l'industrie alimentaire. Ils possèdent

également des propriétés mouillantes. Parmi les surfactifs cationiques, on peut compter :
 -les dérivés d'ammonium quaternaires. Les principaux conservateurs bactéricides et fongicides sont le chlorure, le bromure et le saccharinate de benzalkonium (diméthylbenzyl ammonium) (**Figure I-5**), le chlorure de benzéthonium et le Quaternium-15 commercialisé sous le nom Dowicil 200® de la société Dow (Figure I.8). L'un des principaux éléments, à la fois ²conditionneur² et bactéricide est le chlorure de stéaralkonium. (**Figure I-5**)

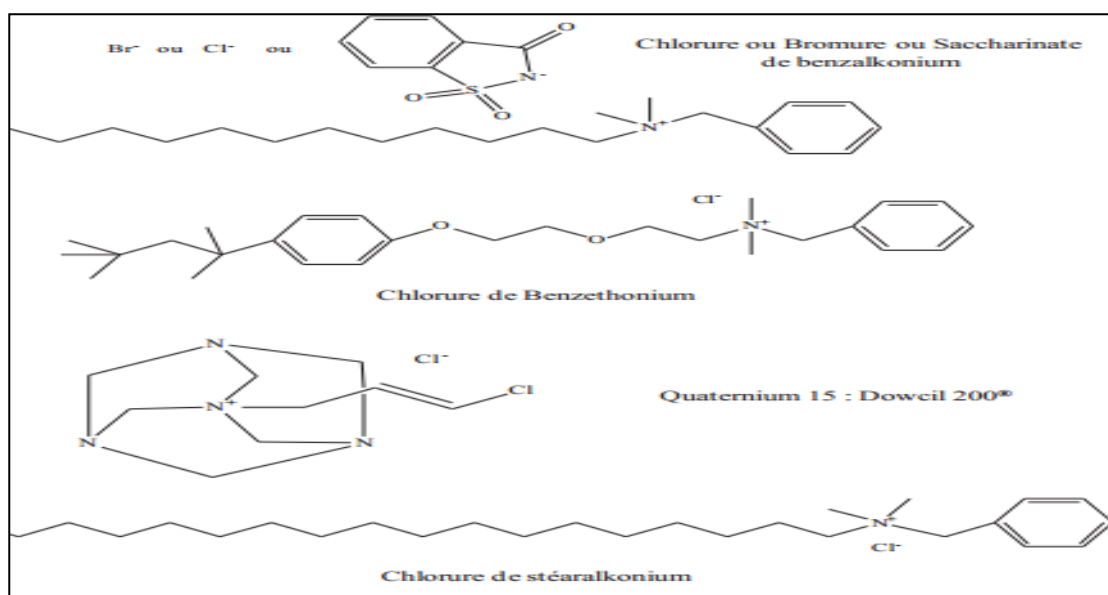


Figure I-5: Surfactifs cationiques dérivés d'ammonium quaternaires.

-les sels d'alkylpyridinium qui ont pour contre anion l'ion chlorure ou bromure. Ils sont mouillants et moussants. Ils peuvent résister aux eaux dures et manifester une activité bactéricide intense. Le principal représentant est le chlorure de cétylpyridinium (**Figure I-6**).

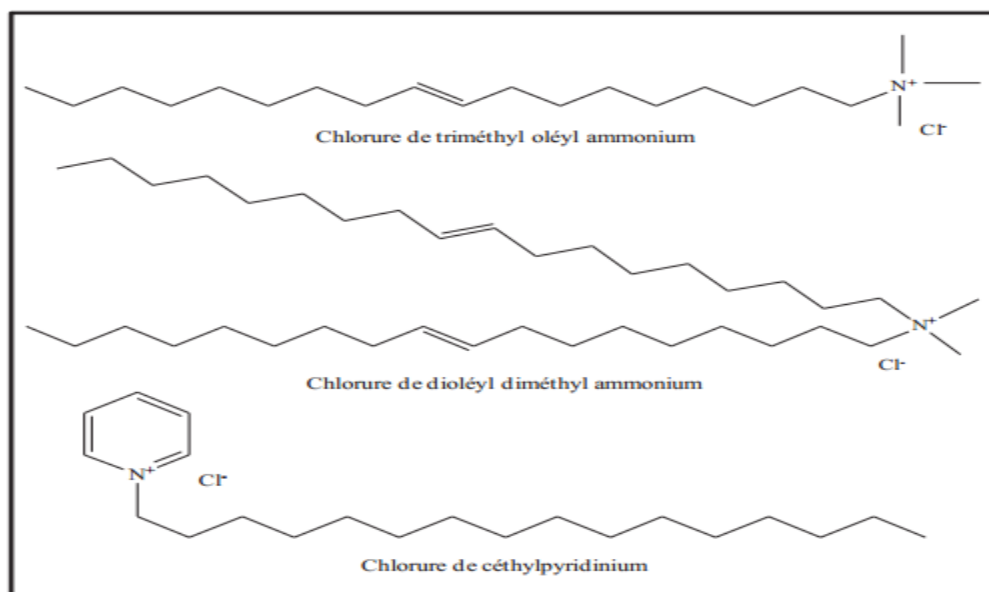


Figure I-6:Surfactifs cationiques de type sels d'alkylpyridinium.

-les aminoxydes. Ce sont des oxydes d'amines tertiaires, de formule générale R_3NO , qui se comportent comme des surfactifs cationiques à un pH inférieur à 6,5, par fixation sur l'azote d'une charge positive en excès. Ils forment une mousse fine et stable. Ils sont utilisés comme stabilisateurs de mousse dans les bains moussants et les shampoings. Ils sont également biodégradables. Par contre, les aminoxydes ont l'inconvénient de libérer au cours du temps des amines irritantes, ce qui entraîne l'abandon progressif de l'utilisation de ce type de surfactif en cosmétique. **(Chloé giardi,2011)**

I.3.3.Les tensioactifs amphotères:

Les surfactifs amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, ceci est dû au fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin ou cationique à pH acide. En milieu neutre, ils portent les deux charges qui se neutralisent. Ils sont compatibles à la fois avec les surfactifs anioniques et les surfactifs cationiques et présentent les propriétés principales de ces deux catégories. Ainsi, ils sont détergents, mouillants, moussants et légèrement bactéricides. En général, ils sont bien tolérés par la peau. **(Pr. Benhamza Med El-Hocine).(Figure I-7,Chloé GIARDI,2011)**

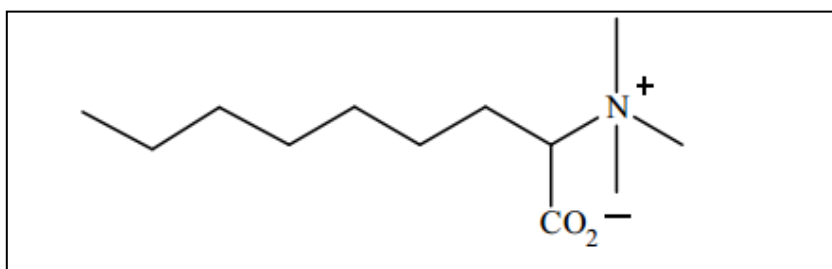


Figure I-7: Tensioactif amphotère : carboxybétaine

I.3.4. Les tensioactifs non ioniques :

Ces surfactifs sont caractérisés par une tête hydrophile non chargée et sont compatibles avec n'importe quel autre type de surfactif. Ce sont donc d'excellents candidats pour les formulations complexes. Les tensioactifs non ioniques sont émulsionnants, solubilisants et mouillants. Ils sont très largement utilisés dans tous les produits émulsionnés, de soin, de maquillage, de démaquillage. (Chloé giardi, 2011) (Figure I- 8)

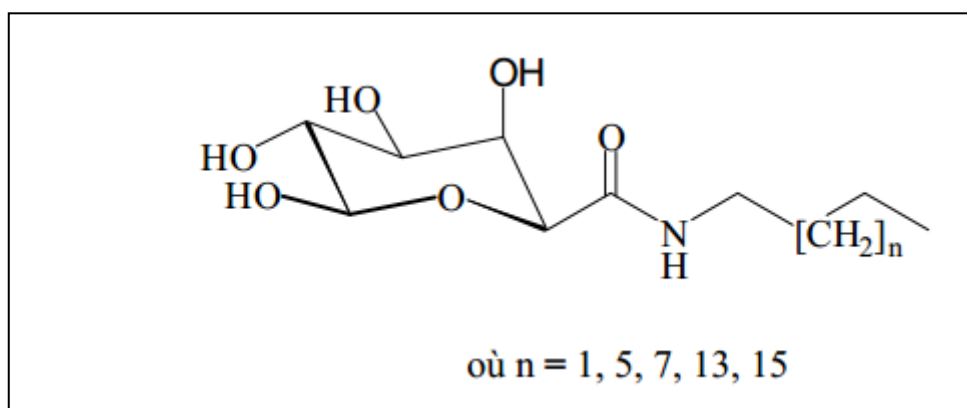


Figure I- 8 : Tensioactif non-ionique synthétisé par Paquot et coll19

I.3.5. Les tensioactifs naturels :

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé

que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux.

(Hadj mohammed_Ahmed,2013)

Remarque :

Le produit qui utilise dans ce travail c'est un tensioactif minéraliser ; Le tripolyphosphate de sodium(STPP) .

I.3.6.Tripolyphosphate de sodium(STPP):

Est un composé inorganique solide utilisé dans une grande variété de produits de nettoyage ménagers, principalement en tant que constructeur, mais aussi dans les denrées alimentaires humaines, les aliments pour animaux, les procédés de nettoyage industriel et la fabrication de céramique. STPP est largement utilisé dans les détergents de lessive réguliers et compacts (poudre, liquide, gel, comprimés), détergents pour la vaisselle (poudre, liquide, gel, comprimés), nettoyeurs et nettoyeurs de surface, et fournit un certain nombre de fonctions, y compris la séquestration de " Dureté de l'eau "permettant aux agents tensioactifs de fonctionner efficacement, de tampon de pH, d'émulsification de la saleté et de prévention des dépôts, d'hydrolyse de la graisse et de particules de salissures dispersantes. .(Draft,2003)

I.3.6.1. Structure chimique et composition :

La forme stable de STPP est le sel hexahydraté. Le sel anhydre existe sous deux formes cristallines appelées Phase 1 et Phase 2. La quantité de chaque phase dans un produit dépend de la température de calcination dans le processus de production. Les densités de masse vont de 0,45 à 1,15 g / cm³. Selon l'utilisation de STPP, les produits de différentes densités apparentes, le pourcentage de formes hydratées, le pourcentage de formes de phase 1 / phase 2 sont commercialisés. Les impuretés du tripolyphosphate de sodium peuvent inclure le pyrophosphate de sodium, l'ortho phosphate de sodium et le méta phosphate de sodium. L'analyse typique donne: STPP 96% Pyro + Ortho + Meta phosphate 4% Le profil des impuretés dépend du processus de production et de la composition des matières premières. Le STPP anhydre ne fond pas, mais se décompose en pyrophosphate autour de 620 ° C (Pascal, 1956). La forme hexahydratée se décompose à 85 ° C (Pascal, 1956). (Draft, ,2003)

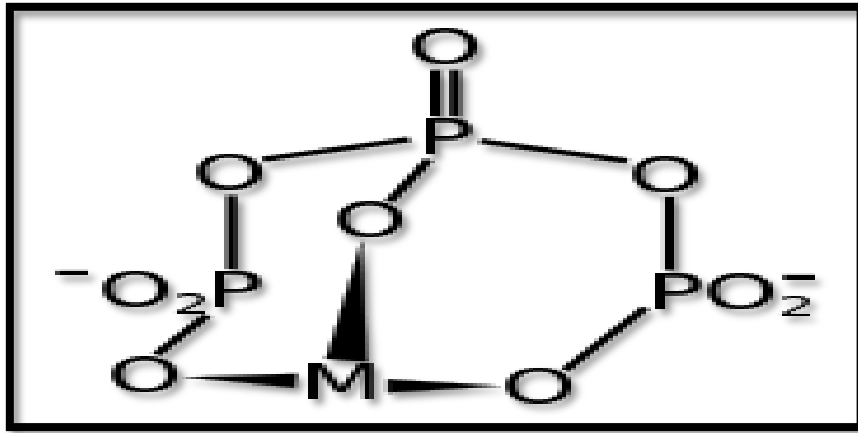


Figure I-9 : Structure chimique de tripolyphosphate de sodium .

I.3.6.2. L'utilisation tripolyphosphate de sodium :

Dans les produits de nettoyage ménagers, tripolyphosphate de sodium est utilisé plus largement que le constructeur. de concert avec des surfactants, il permet aux détergents pour fonctionner de façon efficace dans toutes les conditions de lavage. il est largement utilisé dans les détergents à lessive, les détergents à vaisselle, les détergents industriels et institutionnels. les ménages sont estimés par l'industrie au ménage compte pour 90 à 95% de construction en Europe. remplit plusieurs fonctions importantes dans les produits de construction:

- inhibe les effets des sels de calcium et magnésium dans l'eau dure et dans les sols par la séquestration de ces ions.
- composés de calcium et magnésium se dissout dans la machine à laver .
- empêche le dépôt de calcium et magnésium des incrustations sur la machine à laver est d'éléments chauffants.
- évite les incrustations sur les tissus
- stabilise l'alcalinité de l'eau à un niveau approprié dans le processus de lavage
- contribue à rompre les grosses particules de poussière dans les plus petits, qui peuvent être lavées. Graisses et huiles • hydrolyses, faciliter leur élimination dans le processus de lavage
- permet la fabrication efficace, le stockage et l'utilisation de détergents par la stabilisation de leurs propriétés physiques.

• facilite la dissolution des détergents. le contenu de p-contaminant stpp, produits ménagers est donné dans l'évaluation des effets sur la santé humaine dans (exposition des consommateurs / types de produits).en outre, la construction a d'autres utilisations: processus de nettoyage industriel, additif alimentaire (Foodprocessing, Bakin, additif alimentaire...), les aliments pour animaux et la céramique fabrication. Ces utilisations sont relativement mineurs par rapport à la famille et sont hors de portée d'héra et ne sera donc pas considérée dans cette évaluation des risques.(**Draft,2003**)

I.4. Propriétés des tensioactifs :

Les tensioactifs non-polymères sont des molécules qui ont la capacité de se structurer dans un solvant donné en fonction de différents paramètres.Ils agissent principalement sur la tension de surface des liquides.(**Mickaël agach,2012**)

I.4.1. Adsorption aux interfaces:

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorberaux interfaces, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. En effet, cette adsorption conduit à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément : diminution d'une ou plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système d'une part, stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale et à leur disparition d'autre part. Ces deux facteurs provoquent habituellement un abaissement de la tension superficielle du solvant.(**Nogueira duaret,2005**)

I.4.2. Tension superficielle :

La structure amphiphile des molécules tensioactives induit leur forte tendance à s'accumuler dans la zone inter faciale entre l'eau (ou solvant organique) et l'air. On observe ainsi, la modification de la tension superficielle à la surface du liquide. On parle de tension de surface γ cette force définie comme l'énergie libre F par rapport à l'aireinter faciale A à la température (T), volume (v) et composition constants (n).(**Epone lingome,2011**) (**Figure I.10**)

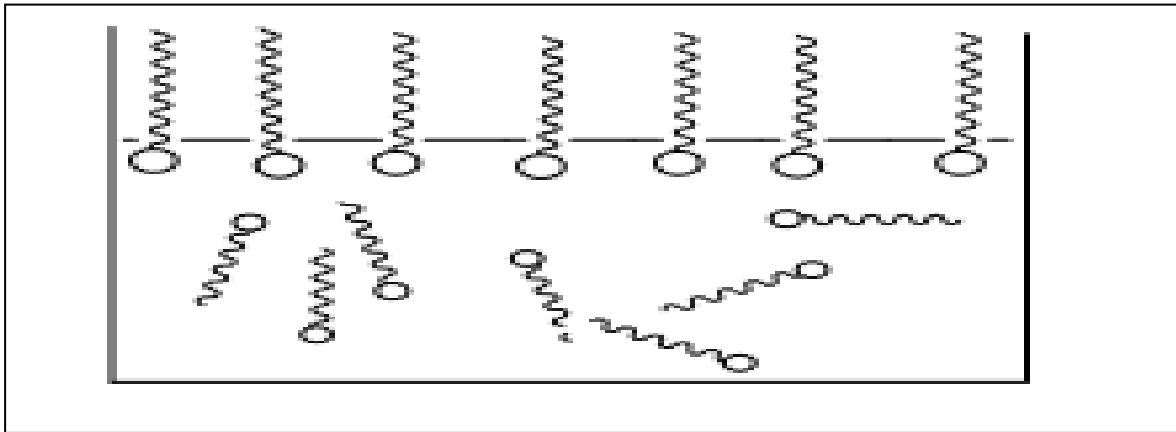


Figure I.10: Schéma représentant la disposition des molécules tensioactives à la surface du liquide.

Le caractère principal de la disposition des molécules des tensioactifs c'est :

- le pouvoir mouillant.
- le pouvoir moussant.
- le pouvoir émulsionnant.

Le dépassement en concentration de tensioactif, jusqu'à celle appelée concentration micellaire critique (CMC), provoque la saturation de la surface du liquide en molécules tensioactives, qui se regroupent entre elles dans le liquide en formant des micelles. **(Salager, 1993)**

I.4.3. Concentrations micellaire critique :

Après la saturation de l'interface par le tensioactif et sous l'influence des forces ionique, température et la nature de tension qui forme des micelles ou agrégat ; cette dernière est appelée concentration micellaire critique. Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (CMC). La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto associent et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles. A la CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité (Figure I-5). La valeur de la CMC mesurée varie légèrement suivant la méthode retenue pour la déterminer. Expérimentalement, la CMC est déterminée par une rupture de pente sur une courbe représentant la variation d'une propriété en fonction de la concentration en

tensioactif. La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applications pratiques de ces molécules. (Nougueir douret, 2005) (figure I-10)

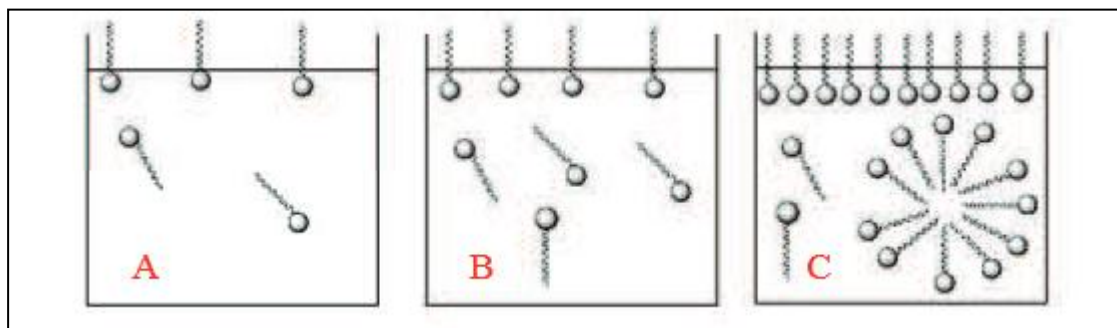


Figure I-11 :Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la CMC.

I.4.4.Auto- agrégation ou micélisation:

Au moment de la formation des micelles ,le surface de liquide saturée par les tensioactifs.le liquide est saturé en tensioactifs monomères. Ceux-ci n'ont plus d'autre alternative que d'adopter la conformation la plus stable en formant des micelles.(Rondel. 2009) (Figure I-11)

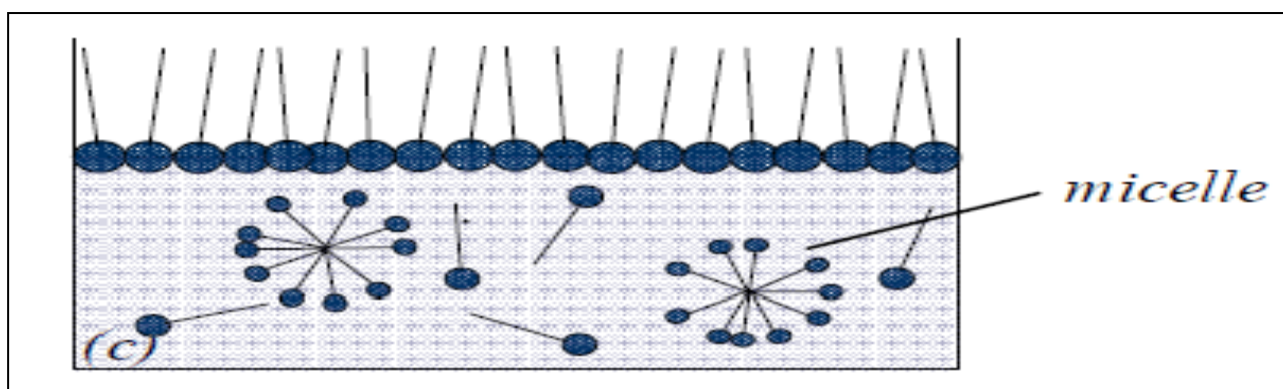


Figure I-12: Phénomène de micellisation.

I.4.5.Etude phénoménologique de micellisation:

Les agrégats se forment seulement lorsqu'il y a une différence entre l'énergie (de cohésion) du système renfermant des molécules dans un agrégat et l'énergie (de cohésion) du système renfermant uniquement des molécules sous la forme monomères dissous. D'un point de vue

thermodynamique, les forces majeures qui gouvernent le phénomène de micellisation des molécules tensioactives en solution sont principalement les forces hydrophobes chaînes hydrocarbonées-eau, qui forcent les molécules à s'associer, et les forces hydrophiles, ioniques, ou stériques entre les têtes hydrophiles, qui forcent les molécules à demeurer en contact avec l'eau. Ces deux forces, hydrophiles (habituellement répulsives) et hydrophobes (attractives), sont opposées et agissent principalement dans la région "inter faciale": la force hydrophobe tend à diminuer la région inter faciale (ou aire occupée par une molécule exposée au solvant) alors que la force hydrophile tend à l'augmenter (Tandford, 1980 ; Israelachivili 1992 ; Evans et Wennerström, 1999). L'aire qu'occupera une molécule à la surface d'un agrégat, aire optimale, correspond au minimum d'énergie libre d'interaction. (**FigureI-12**)

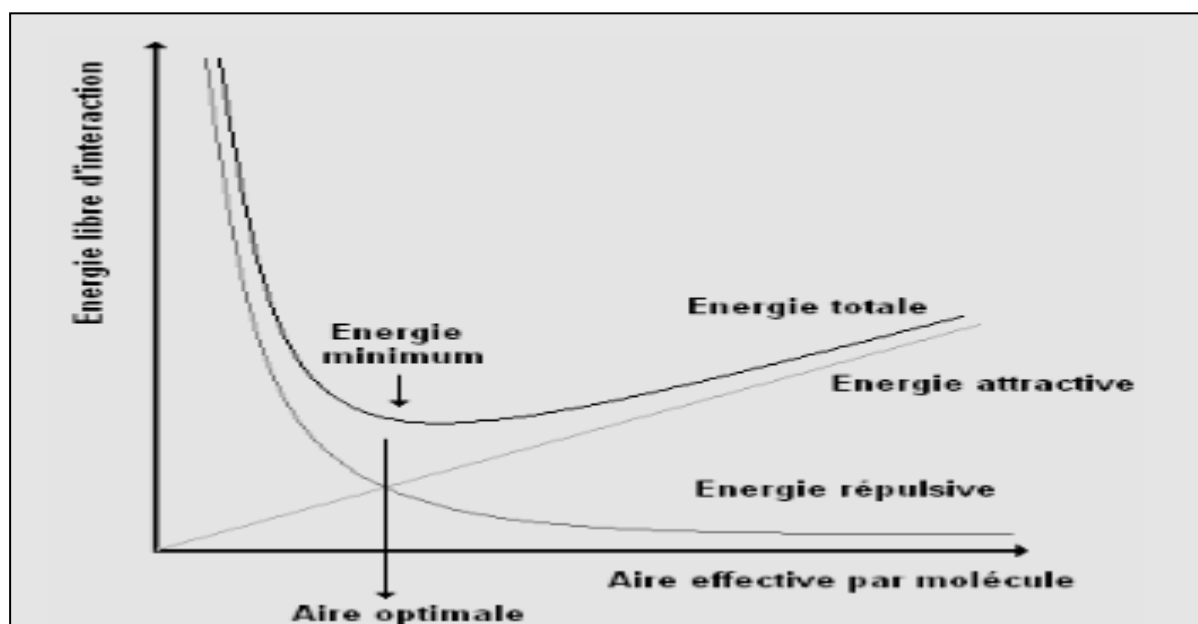


Figure I-13: Aire optimale pour laquelle les forces opposées (hydrophobes et hydrophiles) sont équilibrées (Israelachivili 1992).

La cinétique de relaxation micellaire est associée à la fois à l'équilibre dynamique entre les monomères et les agrégats dans la solution (τ_1) (temps requis pour qu'un monomère soit attaché ou détaché d'une micelle) et au temps de vie micellaire (τ_2), comme le montre la Figure I-4. Ce dernier correspond au temps moyen qu'emettent les micelles à se couper et à se recombinaer continuellement pour maintenir un niveau constant de monomères en solution. En général, le temps de vie moyen d'un monomère dans une petite micelle est très court (de 10^{-5} à 10^{-3} s) tandis que τ_2 varie typiquement entre 1ms et des dizaines de secondes selon le système (Patist et coll.,

2001). Des études rhéologiques détaillées donnent accès à la dynamique de systèmes micellaires, dynamique que l'on peut contrôler en jouant sur des paramètres moléculaires et thermodynamiques. (Nogueira duarte,2005)(Figure I-13)

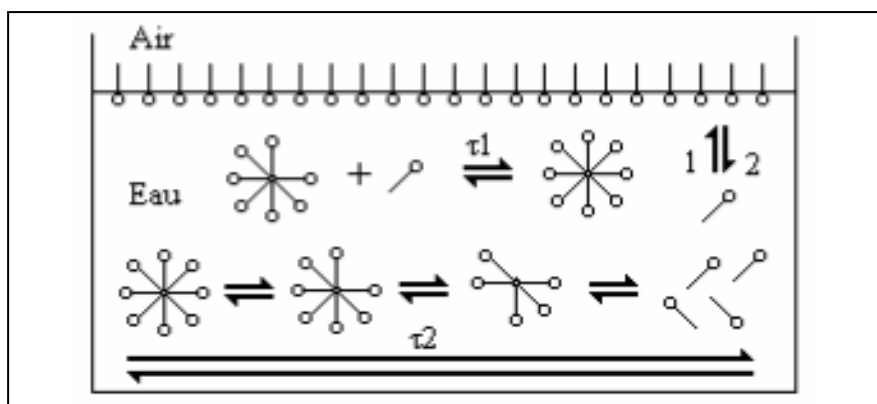


Figure I-14 : Temps de relaxation liés à l'auto association des tensioactifs. (1) adsorption ; (2) désorption.

I.4.6.Morphologie des agrégats:

Dépendamment de l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles les tensioactifs s'auto associent pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association) que l'on peut moduler en ajustant des paramètres moléculaires et thermodynamiques. En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaînes hydrophobe et hydrophile) et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un cotensioactif ajoutés, et enfin la température, on obtient des agrégats de structures très variées : micelles directes sphéroïdales, cylindriques, micelles inverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires (bicouches), microémulsions (Rosen et Dahanayake, 2000 ; Holmberg, 2002 ; Holmberg et coll., 2003).(Figure I-14)

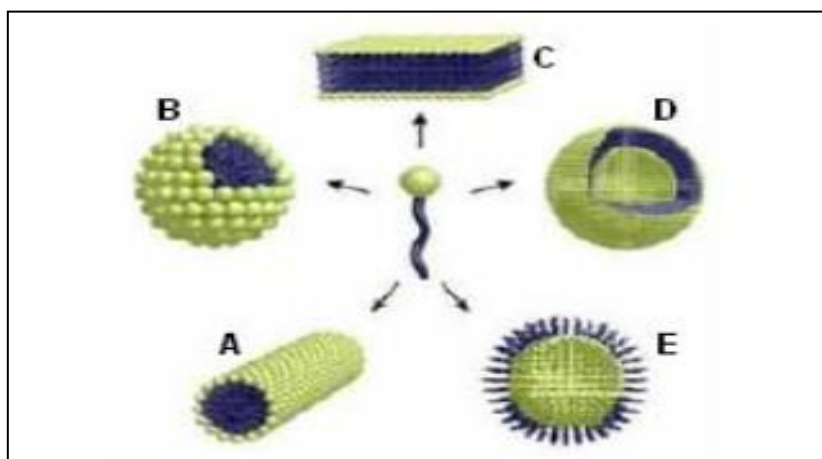


Figure I-15 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif.
A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

Ces différentes structures, qui possèdent des propriétés rhéologiques et optiques différentes, doivent leur existence au fait que, dans chaque condition de composition et de température, le système doit opter pour la configuration de plus basse énergie. Les micelles directes sont formées en présence de solvants polaires. Leurs parties hydrophiles sont orientées vers l'eau et leurs parties hydrophobes vers l'intérieur de l'agrégat, en évitant le contact avec le diluant (eau, par exemple). Les micelles inverses se forment lorsque l'on dissout des tensioactifs dans l'huile (ou un autre solvant aprotique non polaire). Dans ce cas les têtes polaires se retrouvent au cœur de la micelle alors que les chaînes hydrophobes sont en contact direct avec l'huile. (**Nogueira duarte,,2005**)

I.5.Solubilité:

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. La façon la plus classique d'étudier la solubilité des surfactifs est basée sur l'analyse des diagrammes de phases. (**Nogueira duarte,,2005**)

I.5.1.Point de Krafft :

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agit de la température au-dessous de laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, la solubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. De plus, ce

point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température-composition du binaire eau-tensioactif ionique . Le point de Krafft est très sensible à la formule chimique du tensioactif, comme exemple citons : le laurylsulfate de sodium ($TK = 16^{\circ}C$) et le dodecanoate de sodium ($TK = 36^{\circ}C$). Dans nombreuses applications, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation. (Nogueira duarte,2005)(Figure I-15)

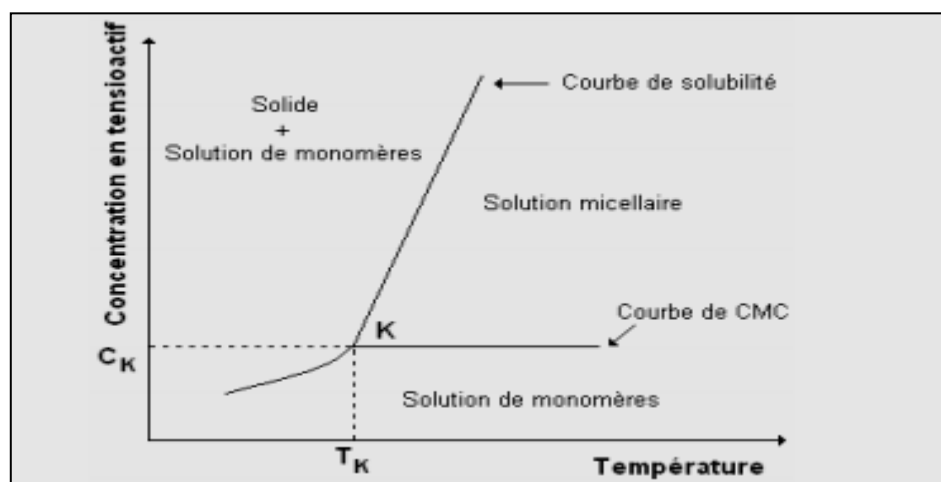


Figure I-16 :Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.

I.5.2.Point de Trouble:

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire retenant 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 (Corti et coll., 1984 ; Blankschtein et coll., 1985 ; Rupert, 1992; Quina et Hinze, 1999). Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre, la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée, dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC .

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes, tels que, les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques.(Figure I-16)

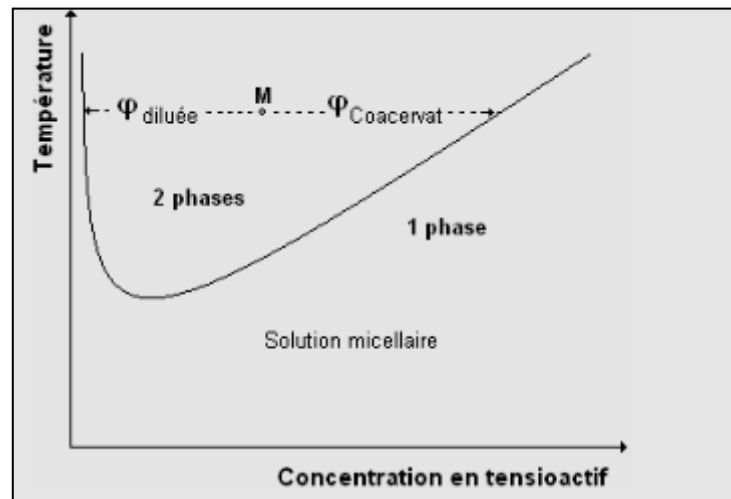


Figure I-17 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.

La force motrice de la séparation des phases est la différence entre les masses volumiques des phases diluée et coacervat. La démixtion des phases est réversible : par refroidissement, à une température au-dessous de la température de trouble, le mélange redevient homogène

La définition du phénomène de trouble a plusieurs interprétations très semblables qui se complètent. Le mécanisme selon lequel a lieu la séparation de phases a été assez discuté dans les années 60 à 90, néanmoins il continue d'être une source de controverse. Passons en revue quelques phénomènes qui ont lieu durant la formation des micelles jusqu'à la température de trouble.

I.5.2.1. Interprétation du phénomène de trouble :

En théorie, l'attraction hydrophobe entraîne les molécules non polaires (queues hydrophobes, par exemple) à s'attirer entre elles dans un milieu aqueux afin de réduire les interactions non favorables avec l'eau en diminuant l'aire "inter faciale". En d'autres termes, la présence du corps hydrophobe détruit la structure initiale des molécules d'eau et contraint ces molécules à adopter un nouvel ordre (Tandford, 1980). D'un point de vue thermodynamique, on peut en déduire que la réorientation et la restructuration de l'eau autour de la chaîne hydrophobe du tensioactif sont très défavorables du point de vue entropique. On peut donc supposer qu'au sein de l'agrégat ce sont les forces attractives (hydrophobes, van der Waals) entre toutes les chaînes du tensioactif mais également les liaisons hydrogène uniquement entre les parties polaires qui interviennent.

Quelle que soit la concentration, à une température donnée au-dessus du point de trouble, certains tensioactifs, qu'ils soient sous forme de monomères ou de micelles, ne possèdent plus

assez de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau pour contrebalancer les forces attractives d'origine hydrophobe et dans une moindre mesure les forces attractives de types van der Waals (Corti et coll., 1984 ; Israelachvili, 1992 ; Inoue et coll., 2003) . On assiste alors à une séparation de phases de la solution aqueuse. Un milieu concentré en agrégats (grosses particules colloïdales) donne naissance à la phase coacervat tandis que les monomères et quelques micelles constituent la phase diluée. (Nogueira Duarte, 2005)

I.6. Marché des tensioactifs:

I.6.1. État du marché par classes de tensioactifs :

Les tensioactifs anioniques restent en volume une des classes de tensioactifs les plus vendues. En 2010, la demande globale avoisinait les 7 millions de tonnes. Les volumes cumulés de tensioactifs non-ioniques et anioniques représentaient approximativement 85 % de la demande mondiale. La part de marché des tensioactifs non-ioniques devrait augmenter sensiblement entre 2010 et 2018. Malgré cette tendance, les tensioactifs non-ioniques resteraient le second type le plus exploité en Afrique, Moyen-Orient et les pays asiatiques à l'exception du Japon et de la Corée du Sud⁴. Une étude menée en 1999 sur les types de tensioactifs utilisés en Europe de l'Ouest . Comme dit précédemment, les classes non-ioniques et anioniques représentent la quasi-totalité des surfactifs vendus. Un rapport de l'ADEME⁵ datant de 2002 montrait à l'époque qu'au niveau mondial et en volume les quatre tensioactifs les plus vendus sont les alkylbenzènesulfonates linéaires (LABS) avec presque 3600 kT, suivi par les alcools éthoxylés (AE) avec environ 2500 kT puis les alkyléther sulfates (AES) pour 900 kT et enfin les alkylphénoléthoxylés (APE) pour 400 kT. La plupart de ces tensioactifs sont des tensioactifs contenant des motifs éthylène glycol. Ce motif revêt un caractère important car il compose la plus grande partie des têtes polaires de tensioactifs polymères⁶ (ex. les poloxamères⁷ utilisés en dermatologie). Il peut aussi servir à synthétiser des oligoesters branchés (ex. le polyéthylène glycol (ou PEG)-7 glycérylcocoate, l'huile de ricin hydrogénée PEG-40, etc.) ou linéaires (ex. l'éther de tétra éthylène glycol monododécyl, etc.).

I.6.2. État du marché ouest-européen par domaine d'application :

Selon l'ADEME, le marché ouest-européen des surfactifs s'élevait à plusieurs millions de tonnes pour l'année 2002 dont 400 kT pour la France soit environ 16 % de ce marché. La consommation en tensioactifs par domaine d'application pour le marché ouest-européen est représentée dans le tableau 2. Le distinguo peut être fait entre deux grandes catégories de

domaines. Il y a tout d'abord la détergence qui représente en 2002 presque la moitié du volume des ventes. Ce grand domaine est caractérisé par des volumes importants et une forte sensibilité aux prix. Il y a ensuite les regroupements des autres domaines d'application (cosmétiques, produits industriels et agricoles et autres) qui regroupent l'autre moitié du volume des ventes. Ces domaines sont plus diversifiés et les prix potentiellement plus élevés.(Mickaël agachA,2012)

I.6.3.Etat du marché mondial des tensioactifs :

Des études récentes montrent que le marché des tensioactifs est encore un marché porteur. En 2006, le volume mondial des tensioactifs était de l'ordre de 10.6 millions de tonnes/an et correspondait à un chiffre d'affaires de 18.9 milliards d'euros, Ce marché a une croissance globale de l'ordre de 2.6% par an(Tableau I-3).(A. Warmington, 2008)

Tableau I-3: Consommations mondiales par principales régions en 2006.

Région	Volume (kT/an) en 2006	Coût (millions de dollars) en 2006	Croissance 2006-2011 (%)
<i>Amérique du Nord</i>	2918	6774	1.3
<i>Amérique Latine</i>	907	670	5.4
<i>Europe de l'Ouest</i>	2583	763	0.7
<i>Europe de l'Est et centrale</i>	1164	1617	2.3
<i>Japon</i>	765	1957	0.1
<i>Chine</i>	1570	2054	7.3
<i>Moyen orient</i>	386	616	2.4
<i>Afrique</i>	312	486	2.4
<i>Total</i>	10578	18935	2.6

I.7. Domaines d'application :

Les domaines d'applications des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels. (**Epone lingome,2011**)

I.7.1. Secteur de la détergence :

les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché. (**Epone lingome ,2011**).

I.7.2. Secteur de la cosmétique :

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants 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.((**Epone lingome,2011**)

I.7.3.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.(**Epone lingome,2011**)

I.8.Les facteurs influençant sur la CMC:

En dehors des paramètres de la phase aqueuse (pH, force ionique, température,...), la valeur de la CMC va essentiellement dépendre de la nature des parties hydrophobe et hydrophile du tensioactif. En général, pour une chaîne hydrophobe identique, les tensioactifs contenant une tête ionique ont une CMC plus élevée que ceux portant des groupements neutres. Ceci est du aux

répulsions électroniques entre les têtes polaires voisines de monomères de tensioactifs à l'intérieur des micelles. De ce fait, la présence d'électrolytes a tendance à réduire la CMC des tensioactifs ioniques². En effet, l'addition d'électrolytes diminue les répulsions entre les charges ioniques des têtes hydrophiles dans la micelle. Ainsi, les monomères de détergent s'auto-associent plus fortement, ce qui a pour effet de diminuer la CMC du tensioactif. Les tensioactifs contenant des groupements zwitterioniques ont tendance à avoir des CMC basses.

La partie hydrophobe a un impact plus important sur la valeur de la CMC. De manière générale, l'augmentation de l'hydrophobie en allongeant la partie apolaire du tensioactif a pour conséquences : de diminuer l'hydro solubilité du tensioactif, de faciliter l'adsorption des tensioactifs à la surface de l'eau, d'améliorer l'empilement, la fluidité et la stabilité de la monocouche de tensioactifs à l'interface, d'augmenter la tendance du tensioactif à s'auto-associer en solution au dessus de la CMC.

I.8.1.Effet de la température sur la CMC :

La température influe sur la formation des micelles, ainsi que sur la valeur de la CMC du tensioactif. Cette influence sur la CMC est illustrée par des diagrammes de phase température-concentration. Lorsqu'on analyse la solubilité d'un tensioactif ionique, on remarque qu'au dessus d'une certaine température, caractéristique du tensioactif considéré, la solubilités accroît fortement. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Krafft et coll.¹⁵⁵ Cette augmentation est due à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères.

La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée température de Krafft ou point de Krafft (T_K). Le phénomène de micellisation est illustré sur le diagramme suivant :

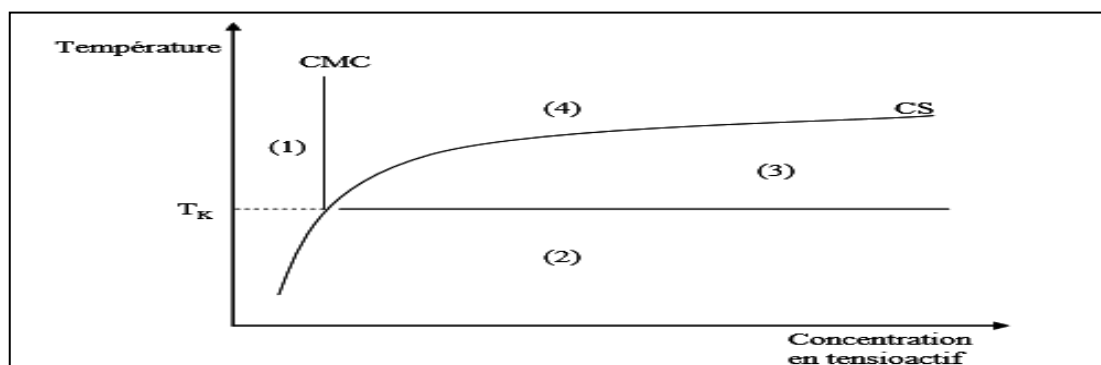


Figure I-18: Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau ; (1) : Solution aqueuse du monomère ; (2) : Phase solide + Solution du monomère ; (3) : Phase solide + Solution micellaire (4) : Solution micellaire ; (CS) : Courbe de Solubilité ; (CMC) : Concentration micellaire critique.

À faible concentration, le tensioactif se trouve sous la forme de monomères en solution dans l'eau. Si on augmente la concentration en tensioactif à une température inférieure à la température de Krafft, il précipite. Par contre, si la température est supérieure à la température de Krafft, le tensioactif micellise. Ainsi, aucune micellisation n'est possible pour un tensioactif ionique à une température inférieure à la température de Krafft. La température de Krafft est déterminée en repérant la température d'apparition puis disparition d'un trouble dans une solution de tensioactif à forte concentration. Elle est dans ce cas, définie pour une concentration donnée. Dans le cas des tensioactifs non ioniques, il existe un point de trouble qui est défini comme étant la température à partir de laquelle une solution de tensioactifs non ioniques se trouble et se sépare en deux phases : une phase aqueuse dont la concentration en tensioactifs est faible, et une deuxième phase riche en tensioactif. Cette démixtion correspond à une agrégation des micelles en « super micelles » et s'explique par une diminution du degré d'hydratation de la partie hydrophile du tensioactif. Le processus reste tout de même réversible par abaissement de la température.

On observe deux effets contraires dans le cas des tensioactifs ioniques. Selon la relation entre l'énergie libre standard de Gibbs (équation 2) et le phénomène de micellisation, il existe une dépendance de la CMC à la température d'après Tokuhiko et Ionescu. A des températures plus élevées il peut y avoir une légère augmentation de la CMC car une élévation de la température augmente l'agitation thermique. Un effet contraire induit une diminution de la couche d'hydratation, donc, une diminution de la CMC. Le bilan des deux effets mis en jeu déterminera l'effet de la température sur la micellisation.

Selon Prasad et al .dans le cas des tensioactifs cationiques. l'augmentation de la température peut avoir une influence remarquable et ils ont distingués un minimum pour les valeurs de CMC obtenues. **(Chaghi, 2007)**

-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 :

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

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 : (Chaghi, 2007)

$$\Delta H_m^0 = \left[\frac{\delta \frac{\Delta G}{T}}{\delta \frac{1}{T}} \right]_p \dots \dots \dots 3$$

I.8.2.l'effet de la présence de composés organiques:

De petites quantités de composés organiques peuvent modifier de façon notable les valeurs de CMC des tensioactifs en solution aqueuse. La connaissance de ces effets est très importante, à la fois du point de vue théorique et pratique. On peut distinguer deux classes de composés organiques :

- ❖ Les composés de la classe I qui affectent la CMC en pénétrant à l'intérieur des micelles. A titre d'exemple, on cite certains composés organiques polaires tels que les alcools et les amides, ces derniers peuvent abaisser la CMC en milieu aqueux, même à faible concentration.
- ❖ Les composés de classe II qui modifient les interactions de l'eau avec la molécule tensioactive ou avec la micelle. On retrouve dans cette classe l'urée, le formamide, les alcools ayant des chaînes courtes, le dioxane, le fructose...(Radhouane Chaghi,2007)

I.8.3.Effet de la structure du tensioactif :

La CMC diminue en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkyle (la longueur de la chaîne alkyle), et elle peut se stabiliser entre les longueurs des chaînes .

La CMC peut augmenter en présence d'un groupement polaire lié au dernier atome (C) de la chaîne alkyle. Pour une même longueur de la partie hydrophobe, la CMC pour un tensioactif ionique est supérieure à la CMC d'un tensioactif non ionique et zwitterionique. Pour les tensioactifs ioniques, la CMC est liée aux interactions entre les micelles et les contre ions. Plus ces derniers sont liés ou proches (cela dépend de la polarisabilité de la partie polaire) de la couronne micellaire, plus la CMC diminue (influence du taux d'association). (Radhouane Chaghi,2007)

I.8.4.Effet de l'ajout d'électrolyte:

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système à tensioactifs ioniques. Selon Mukerjee, le changement de la CMC du tensioactif en présence de sel peut être attribué aux effets « salting out » ou « salting in » sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif. Cette influence sur les différents

groupements est due aux interactions entre l'eau et les ions. Ces derniers peuvent avoir un effet sur le coefficient d'activité du sel. Si la concentration en sel augmente, le coefficient d'activité augmente et l'effet provoqué est « salting out », dans le cas inverse, le sel solubilisé provoque un effet « salting in ». L'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires, cela favorise l'agrégation des tensioactifs. Il en résulte une diminution de la CMC. L'ajout de sel favorise l'agrégation des tensioactifs et augmente la taille des micelles selon Anacker[19]. L'effet de la concentration d'un électrolyte sur la CMC a été donné par (Corrin, 1947)[20] selon l'équation suivante :

$$\log \text{CMC} = -m \log C_i + p$$

Où, m et p sont des constantes liées à la tête ionique, à une température donnée, et C_i est la concentration totale en contre ions dans la solution. La nature du contre ion peut intervenir dans le changement de la CMC[21], où par exemple, cette dernière diminue en fonction de l'électronégativité des éléments ($F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$) selon Mukerjee. (Radhouane Chaghi, 2007)

I.9. Impact de tensioactifs :

I.9.1. Impact environnemental :

Malgré l'efficacité des liquides vaisselles, l'usage n'est pas sans conséquence sur l'environnement; notamment pour les liquides vaisselles qui ne sont pas écologiques et qui présentent des tensioactifs en grandes quantités.

Les tensioactifs, une pollution pire que les marées noires ? Rejetés directement dans la mer avec les eaux usées ou par le biais des stations d'épurations, les détergents issus de la pétrochimie empoisonnent le plancton, la flore marine sans parler de la végétation côtière rongée par les embruns chargés en tensioactifs, cette est molécule responsable de la dangerosité du produit.

Son taux dans notre environnement a d'ailleurs atteint un seuil de toxicité insupportable au point de menacer les ressources en eau potable.

a .Le problème des tensioactifs :

A la fin des années 1950 et au début des années 1960 les services d'hygiène ainsi que la population se rendent compte que la pollution engendrée par les détergents est apparue au grand jour car cela prend une importance incontestable, il faut réagir. Il devient indiscutable dans les années 1970 que l'introduction et l'utilisation des tensions actifs au niveau des détergents provoque de graves dommages à l'environnement. Les principaux dommages causés par les détergents sont marins comme la mort des poissons, la pollution des eaux, l'eutrophisation des

écosystèmes etc.. Les détergents après leur utilisation sont directement rejetés dans la mer avec les eaux usées ou encore par les station d'épurations. Ce rejet dans les mer provoque l'empoisonnement du plancton qui est la principales nourriture de la plupart des organismes sous-marins...

Ce qui provoque également l'empoisonnement et la destruction de la faune, de la flore et de la végétation côtière. La végétation côtière est principalement rongée et abîmé par les embruns qui sont chargés en tensioactifs qui est la molécule responsable de la dangerosité du produit. Les analyses des embruns aurait démontré qu'il y a de nombreux éléments toxiques qui se trouvent dans les embruns. Mais comme par hasard la principale substance toxique qui se trouve dans les embruns sont les tensioactifs encore une fois les tensioactifs démontre leur nuisance sur l'environnement. Ils sont devenus la substance la plus agressive en terme de dégradation des végétaux côtiers .

Dans les années 2000 la confirmation de la dangerosité des tensioactifs et enfin énoncé par des chercheur faisant partit de l'institut national. Il est donc également énoncé que la phytotoxicité des tensioactifs est un vrai problème environnemental cela revient a dire que les toxicité des tensioactifs est un problème car c'est une substances industrielle c'est pour cela que nous parlons de "phytotoxicité".

b. L'eutrophisation :

En effet les détergents pose des problème environnementaux conséquents mais plus particulièrement un qui est l'eutrophisation. L'eutrophisation est un phénomène qui représente l'asphyxie des sols mais dans ce cas la nous parlons d'asphyxie des écosystèmes aquatiques résultant de la prolifération des algues. Les algues consomment tout l'oxygène nécessaire à la vie de leur écosystèmes. Un écosystèmes est la base d'une évolution naturelles c'est-à-dire que si il est pollué alors sont évolution scène est compromise.

L'eutrophisation peut s'illustrer en plusieurs étapes :

- ❖ Des nutriments phosphorés et azotées qui sont en grande quantité dans les détergents notamment des ortho phosphates et nitrate, sont insérés ou déversés dans les milieux aquatiques en quantités conséquente.
- ❖ Les eaux ainsi enrichies permettent la multiplication rapide d'espèces aquatiques, et plus particulièrement la prolifération des algues ou de cyanobactéries. Ce sont des espèces qui sont difficilement destructible et il est difficile de les extraire des milieux aquatiques une

fois quelles y soit entrées. Car ils vont se minéraliser et tomber au fond du milieu aquatique dans lequel elle se trouve.

- ❖ Ainsi la décomposition des matières organiques morte favorise la croissance des bactéries hétérotrophes qui consomment de l'oxygène dissout. Le dioxygène étant très limité dans l'eau (environ 30 fois moins que dans le même volume d'air), celui-ci est rapidement épuisé.

Nous pouvons avoir à faire à des plantes flottantes comme les lentilles d'eau qui empêcheraient la photosynthèse dans les couches d'eau inférieures. Donc la consommation d'O₂ devient supérieure à la production d'O₂ et les organismes consommateurs du dioxygène meurent et amplifient le déséquilibre.

I.9.2 les risques pour la santé :

En effet les produits que sont les détergents sont utilisés tous les jours, toutes les semaines par toutes les personnes vivant sur notre planète. Et personne n'est à l'abri d'une nuisance qui a pour cause les détergents.

En effet certaines personnes après l'utilisation répétée des détergents peut subir des réactions face aux détergents. Car l'action des détergents agit de la même façon sur notre peau et non de façon différente.

Notre peau plus particulièrement notre épiderme est soumis à des actions dégradantes dues aux détergents plus particulièrement à la composition de celui-ci. Notre peau subit et elle est ainsi détériorée. Cela peut se traduire par un assèchement de la peau en surface, par des allergies passagères, par des crevasses ou par le cas le plus fréquent l'accumulation de rougeurs au niveau de la zone agressée.

L'épiderme est la couche la plus superficielle et la plus fine de la peau, c'est celle qui est en contact avec l'extérieur. L'épiderme est composé de cellules mortes qui sont éliminées continuellement. Plusieurs éléments composent cette surface de la peau :

kératinocytes

mélanocytes

cellules de Langerhans

Parlons de Kératinocytes.

Ils sont issus d'une couche de l'épiderme qui est la plus profonde elle est nommée par les chercheurs couche germinative/basale en étant dans la couche la plus profonde ils migrent au niveau de la surface de la peau grâce à un système basé sur les cellules et cela se renouvelle se renouvellent régulièrement. Les Kératinocytes sont composés de filaments très résistants. Quand les cellules migrent au niveau des couches supérieures elles s'aplatissent et elles meurent par la suite au niveau de la surface de la peau elles forment alors la couche cornée qui est considérée comme semi-imperméable. Donc l'épiderme est constamment renouvelé ce qui explique des nuisances passagères dues aux détergents. Les détergents restent nocifs dans tous les cas.

Conclusion :

Dans cette chapitre vous connaitre bien les tensioactifs en générale, cette dernier contient quatre grande classe qui varier selon la nature de leurs tête polaire(partie hydrophile)qui peut être cationique, anionique ,zwitterionique ou non ionique. La partie hydrophobe sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou non. les tensioactifs diviser en plusieurs catégories en fonction de leur structure (la disposition et le nombre des pôles hydrophiles et hydrophobes de la molécule) .

Structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire ;est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe, tensioactifs bi caténares et tri caténares qui possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile, mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bola formes ou géminés .

Chapitre II :
Technique
de caractérisation

II.1.Introduction :

Dans cette chapitre on à définir et expliqué la méthode qui utiliser dans notre travail. Les méthodes correspondre de possibilité être utilisées pour caractériser le milieu micellaire sont diverses. Parmi les méthodes exercés de révéler une variation brusque des propriétés macroscopiques et de ce fait, peuvent localiser une transition, soit au niveau de la concentration micellaire critique, soit au niveau d'un changement de forme ou de taille micellaire, nous pouvons citer la conductimétrie, , la viscosimètre, la tensiométrie. Et dans notre travail on a utilisé la méthode conductimétrique.

II.2. Laconductimétrie:

La méthode conductimétriqueou 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.

Elle permet aussi la détermination du degré d'ionisation des micelles ou des agrégats de tensioactif liés au polymère.(BELKAID, 2013)

Cette technique est repose sur le pouvoir conducteur des solutions ioniques(électrolytes). Une solution ionique conduit le courant électrique grâce aux porteurs de charges qui sont les ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire.(BELKAID, 2013)

Les courbes de variation de la conductivité spécifique des solutions de surfactants ioniques ont toutes des allures similaires. Elles consistent en deux droites se coupant à la CMC.(**Figure II.1**)

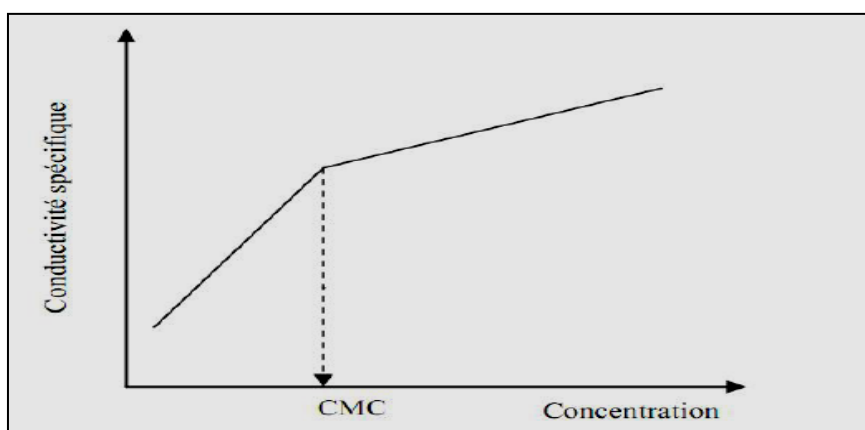


Figure II.1 : Variation de la conductivité spécifique en fonction de la concentration en tensioactif.

Sur la Figure II.1, la droite au-dessous de la CMC, de pente relativement importante,s'explique par le fait qu'il n'y à pas encore formation de micelles, et les charges provenant des molécules

totale dissociaées, sont libre de se mouvoir à cause de la grande mobilité transitionnelle. L'autre droite au-dessus de la CMC présente une pente plus faible que celle de la précédente; cela s'explique par la formation de micelles. En effet, ces derniers ont des charges (têtes ionisées) réparties sur la surface micellaire, neutralisés par les contre-ions qui se trouvent en solution. Tous ces facteurs participent à la stabilité de la micelle et diminuent la mobilité des monomères chargés. (MANET, 2007)

II.3. La Méthode conductimétrique d'étude de la micellisation :

Plusieurs définitions de la CMC ont été proposées, mais la plus communément utilisée Vient de Phillips(86), qui a défini la CMC comme la concentration totale C pour laquelle le Changement maximum du gradient d'une propriété physique quelconque P est observé : (Figure II.2)

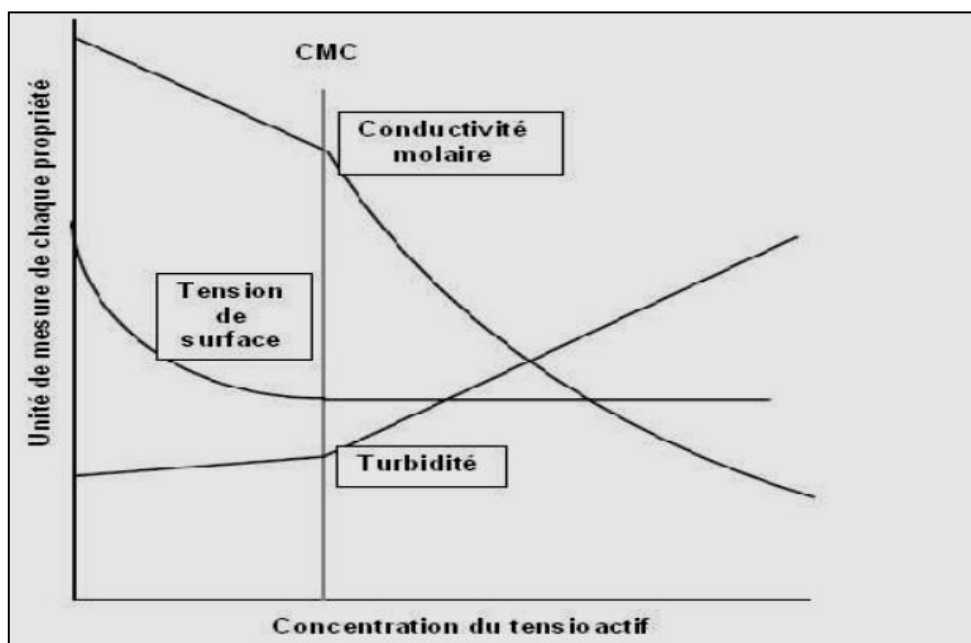


Figure II-2 : variations observées au voisinage de la CMC : exemples de la conductivité molaire ,de la tension de surface et de la turbidité. Illustration adaptée de la référence.

$$\left(\frac{d^3 P}{dC^3}\right)_{C=CMC} = 0$$

Ainsi, la CMC d'un tensioactif ionique peut être trouvée par la mesure de l'évolution de Plusieurs propriétés physiques qui subissent une variation à la CMC : la conductivité K, la tension de surface, la turbidité en sont quelques exemples.

La conductimétrie est une technique qui permet de tirer plusieurs informations utiles,et

Notamment d'obtenir la valeur de la CMC d'un amphiphile. Nous allons aborder les notions basiques relatives à la conductivité de solutions électrolytiques, puis les mettre en relation avec les développements issus des modèles décrits ci-dessus.

II.3.1. Les paramètres décrivant les solutions électrolytiques:

On peut déterminer la conductivité σ à partir de la conductance S d'une solution électrolytique comme suit :

$$S = \frac{1}{R} = k \frac{A}{d} \dots \dots \dots (1)$$

La conductance s'exprime en Siemens (S) et elle est inverse de la résistance R de la solution (en ohm, Ω), A est l'aire microscopique de chaque électrode (en cm^2) et d la distance en (cm) entre les deux électrodes. 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. (MANET, 2007)

La conductivité peut être décrite comme la somme de toutes les contributions des ions i présents : (MANET, 2007)

$$\sigma = F \sum_i |Z_i| u_i C_i \dots \dots \dots (02)$$

Où :

Z_i : la valence de composé.

u_i : la mobilité de composé.

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

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

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

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

Où :

R_i : rayon solvaté.

η : la viscosité du solvant.

e : charge élémentaire.

D'après l'équation (3) on peut comprendre que la mobilité des ions diminue lorsque leur rayon ionique hydraté augmente. L'équation (2) montre qu'il est le seul paramètre ionique spécifique qui influât sur la conductivité des ions monovalents. Puisque, la conductivité dépend de la concentration. On peut introduire la notion de la conductivité molaire (Λ) pour comparer les espèces. C'est le rapport entre la conductivité d'une solution σ et sa concentration C : (MANET, 2007)

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C} \dots\dots\dots(4)$$

On obtient ainsi une relation simple entre la conductivité σ et la concentration C :

$$\sigma(C) = \Lambda C \dots\dots\dots(5)$$

La conductivité molaire Λ varie selon la gamme de concentration. La formation de pair d'ions dans le cas des électrolytes faibles provoque une diminution de la conductivité molaire Λ lorsque la concentration augmente.

Selon la loi de Kohlrausch on peut déterminer La valeur de la conductivité molaire quelle que soit la concentration par : (MANET, 2007)

$$\Lambda(C) = \Lambda^0 K \sqrt{C} \dots\dots\dots(6)$$

Où :

Λ^0 : est la conductivité molaire à dilution infinie.

K : est un coefficient qui dépend de l'électrolyte.

Pour de nombreux sels on peut trouver Les valeurs de la conductivité molaire à dilution infinie comme la somme des contributions des ions présents.

Ce phénomène peut être attribué à la loi de Kohlrausch sur la migration indépendante des ions :

$$\Lambda^0 = V_x \lambda_x^0 + V_y \lambda_y^0 \dots\dots\dots(7)$$

Où :

V_x et V_y : sont les coefficients stœchiométriques pour le cation et l'anion dans le sel.

λ_x^0 et λ_y^0 : sont les conductivités ioniques molaires à dilution infinie. Elles évoluent avec la température selon un coefficient de $0,02 \text{ deg}^{-1}$. (MANET, 2007)

$$\lambda_{i,T}^0 \lambda_{i,25^\circ C}^0 [10,02(T - 25^\circ C)] \dots \dots \dots (8)$$

On peut exprimer l'équation (5) qui relie la conductivité à la conductivité molaire, en fonction des conductivités molaire ioniques λ_i de chaque ion i en fonction de la présence de: (MANET, 2007)

$$\sigma \lambda_x C_x \lambda_y C_y \dots \dots \dots (9)$$

Puisque dans la plupart des cas la micellisation pouvant être produite dans le milieu dilué, on peut donc identifier λ_i et λ_i^0 , et On obtient l'égalité générale suivante :

$$\sigma \sum \lambda_i^0 C_i \dots \dots \dots (10)$$

Où i représente chaque espèce ionique en solution.

II.3.2. La méthode conductimétrique d'étude de la micellisation :

On sait que la conductivité d'une solution possède une évolution en fonction des concentrations de chaque espèce ionique en solution. Les concentrations du tensioactif ionique et de son contre-ion sont modifiées, lors de la formation des micelles ce qui influe sur la conductivité de cette solution. Pour estimer le degré d'ionisation des micelles à la CMC, on indiquera tout d'abord la méthode conductimétrique de détermination de la CMC, et les modèles utilisés.

On distingue aussi la possibilité pour les tensioactifs de former des agrégats pré-micellaires ou des paires d'ions avant la CMC ; Cette distinction a des influences différentes sur la courbe de la conductivité avant la CMC. (MANET, 2007)

II.3.2 .1. Les modèles décrivant la micellisation :

Pour décrire la micellisation on a introduit deux modèles principaux :

1. modèle de la pseudophase

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

- 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 ». Donc si la concentration en amphiphile excède la CMC, il y a l'apparition d'une phase micellaire avec des propriétés uniformes qui sont les mêmes que pour la molécule. **(HAJJI et SELLAHI, 2006)**

Donc la CMC est vue comme une concentration de saturation et après laquelle chaque molécule tensioactive introduite va faire grossir les micelles mais la concentration de l'amphiphile en solution restera grossièrement constante. Avec la désignation par C la concentration totale en mol/l de tensioactive, on peut écrire les concentrations ioniques de molécules tensioactives et de contre-ions avant la CMC :

$$\left[A_j^{iz_s} \right] = C \dots\dots\dots (11)$$

$$\left[X^{z_c} \right] = \Omega C$$

Où :

$\left[A_j^{iz_s} \right]$: Est la concentration du tensioactif ionique.

$\left[X^{z_c} \right]$: Est la concentration du contre-ion.

Ω : 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 approximativement que la concentration en tensioactif reste constante et égale à la CMC : **(HAJJI et SELLAHI, 2006)**

$$\left[A_j^{iz_s} \right] CMC \dots\dots\dots (12)$$

Le tensioactif qui est introduit après la CMC fait grossir la 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 : **(MANET, 2007)**

$$\left[A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}\right] = \frac{C-CMC}{N} \dots\dots\dots(13)$$

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

$$\begin{aligned} [X^{z_c}] &= \Omega[CMC + (C - CMC)\alpha] \dots\dots\dots(14) \\ [X^{z_c}] &= \Omega[\alpha C + (1 - \alpha)CMC] \end{aligned}$$

Dans le 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 : (MANET, 2007)

$$N A_j^{iz_s} p X^{z_c} A_{j,N}^{Niz_s+pz_c} \dots\dots\dots(15)$$

La réaction si dessus validée autour de la CMC, est accompagnée d'une constante d'équilibre K :

$$K \frac{\left[A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}\right]}{\left[A_j^{iz_s}\right]^N [X^{z_c}]^P} \dots\dots\dots(16)$$

De cela, on peut introduire l'avancement de la réaction par unité de volume, ξ_c qui s'exprime en mol/L. ξ_c est la concentration de tensioactifs impliqués dans les micelles en mol/L. la concentration des amphiphiles libres peut être exprimé en fonction de ξ_c et de la concentration totale C :

$$\left[A_j^{iz_s}\right] C \xi_c \dots\dots\dots(17)$$

De même la concentration des micelles s'écrit:

$$\left[A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}\right] \frac{\xi_c}{N} \dots\dots\dots(18)$$

Et finalement, la concentration des contre-ions libres s'exprime en fonction du degré d'ionisation α et de l'avancement de la réaction ξ_c :

$$[X^{z_c}] = \Omega[C - (1 - \alpha)\xi_c] \dots\dots\dots(19)$$

Les deux modèles présentés ci-dessus n'ont pas les mêmes domaines de validité. (MANET, 2007)

Pendant l'observation de la variation d'une grandeur quelconque de la concentration en tensioactif d'une solution aqueuse, la formation d'agrégats à la CMC se traduit par une transition marquée si le nombre d'agrégation est grand. Dans ce cas, la taille des micelles formées est suffisamment importante pour qu'elles puissent être considérées comme une seconde phase apparaissant dans l'eau. Le modèle de la pseudo-phase qui postule que toutes les molécules tensioactives ajoutées au-delà de la CMC viennent grossir les micelles, et le nombre d'agrégation est infini, est adapté aux systèmes micellaires à grand nombre d'agrégation. En outre, lorsque le nombre d'agrégation est petit, les transitions observées sont peu marquées et les micelles doivent plutôt être vues comme des agrégats de tensioactifs mieux décrits par la loi d'action de masse. Dans ce cas, les molécules amphiphiles ajoutées au-delà de la CMC, sont en équilibre avec les micelles. (ADANE, 2015)

II.3.2.2. Détermination de la CMC et du degré d'ionisation :

La **Figure II.2** montre la micellisation et son impact sur la conductivité de la solution de tensioactif. En-dessous de la CMC avec l'absence d'agrégation prémicellaire 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-ions provoque une rupture de pente. Donc la micelle étant chargée, elle est une espèce ionique conductrice possédant une conductivité ionique molaire λ_M . Les pentes des deux droites avant et après la CMC sont notées S1 et S2 respectivement.

La CMC est fréquemment déterminée comme étant la concentration à l'intersection des deux droites extrapolées à partir des valeurs expérimentales de $\sigma_{C < CMC}$ et $\sigma_{C > CMC}$.

Si on se place dans le cadre du modèle de la pseudophase, on peut utiliser les équations (11), (12), (13) et (14) pour exprimer la conductivité de la solution avant et après la CMC. Pour plus de commodité, on note :

- 1) C_A : est la concentration du tensioactif ionique $[A_j^{iZ_s}]$
- 2) C_x : est la concentration du contre-ion $[X^{Z_c}]$
- 3) C_M : est la concentration des micelles
- 4) C : représente la concentration totale en mol.l⁻¹ de molécules tensioactives.

Avant la CMC, la conductivité $\sigma_{C<CMC}$ est la somme des conductivités partielles du tensioactif ionique et de son contre-ion: (MANET, 2007)

$$\sigma_{C<CMC} = \lambda_A c_A + \Omega \lambda_X c_X \dots \dots \dots (20)$$

Si on insère (11) dans (20), on peut obtenir l'expression suivante:

$$\sigma_{C<CMC} = (\lambda_A + \Omega \lambda_X) C \dots \dots \dots (21)$$

Après la CMC, $\sigma_{C>CMC}$ comprend un terme supplémentaire correspondant à la contribution des micelles :

$$\sigma = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X + \lambda_M c_M \dots \dots \dots (22)$$

$\sigma_{C>CMC}$ s'exprime en insérant les équations (12), (13) et (14) dans (23):

$$\sigma_{C>CMC} = \lambda_A CMC + \lambda_X \Omega [\alpha C + (1 + \alpha) CMC] + \lambda_M \left(\frac{C - CMC}{N} \right) \dots \dots \dots (23)$$

L'expression de la conductivité ionique molaire d'une micelle λ_M diffère selon les modèles. Zana, suivi de nombreux auteurs par la suite, a fait l'approximation qu'un tensioactif dans la micelle dont la charge n'est pas neutralisée par un contre-ion contribue à la conductivité de la solution dans les même proportions que s'il est libre :

$$\lambda_M = N \alpha \lambda_A \dots \dots \dots (24)$$

Si on insère l'équation (24) dans (23), on obtient les expressions suivantes pour $\sigma_{C<CMC}$:

$$\sigma_{C<CMC} = (1 - \alpha)(\lambda_A + \Omega \lambda_X) CMC + \alpha(\lambda_A + \Omega \lambda_X) C$$

$$S_2 \alpha (\lambda_A \Omega \lambda_X) \dots \dots \dots (25)$$

Si on compare les équations (21) et (25), on constate que le degré d'ionisation peut alors être obtenu en faisant rapport des pentes avant et après la CMC :

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \dots \dots \dots (26)$$

L'expression (26) a été très largement utilisée pour déduire le degré d'ionisation des mesures conductimétriques. Cependant, l'approximation (24) sous-estime la contribution des

micelles dans la conductivité totale, et cela conduit à des valeurs surestimées pour le degré d'ionisation. De plus, cette erreur augmente avec la valeur de α . (EVANS, 1956)

Evans a proposé dans les années cinquante une estimation de la conductivité ionique micellaire qui donne de meilleurs résultats pour le calcul des degrés d'ionisation : (EVANS, 1956)

$$\lambda_M N^{\frac{5}{3}} \alpha^2 \lambda_A \dots \dots \dots (27)$$

Selon le modèle d'Evans L'expression théorique de la conductivité au-delà de la CMC peut être obtenue en insérant (27) dans l'équation (25), et en utilisant l'expression de S_1 (équation 21) pour simplifier. Ainsi, la conductivité après la CMC s'exprime en fonction de la CMC, de N , de α , de la pente S_1 avant la CMC et de la conductivité ionique molaire du contre-ion λ_X :

$$\sigma_{C > CMC} = \left(S_1 \left(1 - N^{\frac{2}{3}} \alpha^2 \right) + \lambda_X \Omega \alpha \left(\alpha N^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right) CMC + \left(\alpha^2 N^{\frac{2}{3}} (S_1 - \Omega \lambda_X) + \alpha \Omega \lambda_X \right) C \dots \dots \dots (28)$$

Lorsque le nombre d'agrégation N à la CMC a été déterminé par une autre méthode et que la conductivité ionique molaire du contre-ion λ_X est connue, les pentes S_1 et S_2 permettent de déterminer le degré d'ionisation : (MANET, 2007)

$$S_2 = \alpha^2 N^{\frac{2}{3}} (S_1 - \Omega \lambda_X) + \alpha \Omega \lambda_X \dots \dots \dots (29)$$

Ainsi, le nombre d'agrégation et le degré d'ionisation sont généralement déterminés par deux méthodes différentes. Cependant, des méthodes d'analyse des données conductimétriques plus sophistiquées ont vu le jour afin de déterminer simultanément ces deux paramètres. Des méthodes d'analyse des données conductimétriques basées sur le modèle de la pseudophase ont été créées, mais la validité de ce modèle pour les micelles de faible nombre d'agrégation est contestable, aussi des méthodes basées sur la loi d'action de masse sont utilisées. On peut remarquer en particulier celle de Shanks et Franes, qui permet de déterminer la CMC, α et N par la régression non-linéaire des résultats conductimétriques expérimentaux selon une fonction établie reliant la conductivité à la concentration. Ce modèle prend en compte l'effet de la force ionique sur la micellisation, et nécessite un traitement mathématique assez complexe et un paramétrage initial soigné. Les résultats obtenus sont très satisfaisants pour la CMC et le degré

d'ionisation, tandis que les estimations des nombres d'agrégation à la CMC sont plus incertaines et assez sensibles au paramétrage initial, ce qui est une limite du modèle. (MANET, 2007)

La CMC dans le paramétrage initial et qui permet d'estimer simultanément α et N . une régression non-linéaire est menée sur la dérivée des résultats conductimétriques expérimentaux en fonction de la concentration, et selon une fonction établie à partir du modèle de la loi d'action de masse, pour les tensioactifs monomériques à contre-ion monovalent. Le traitement de Jalsenjak et Tezak ne vaut donc que pour des molécules amphiphiles pour lesquelles $\Omega=1$. (Figure II.3)

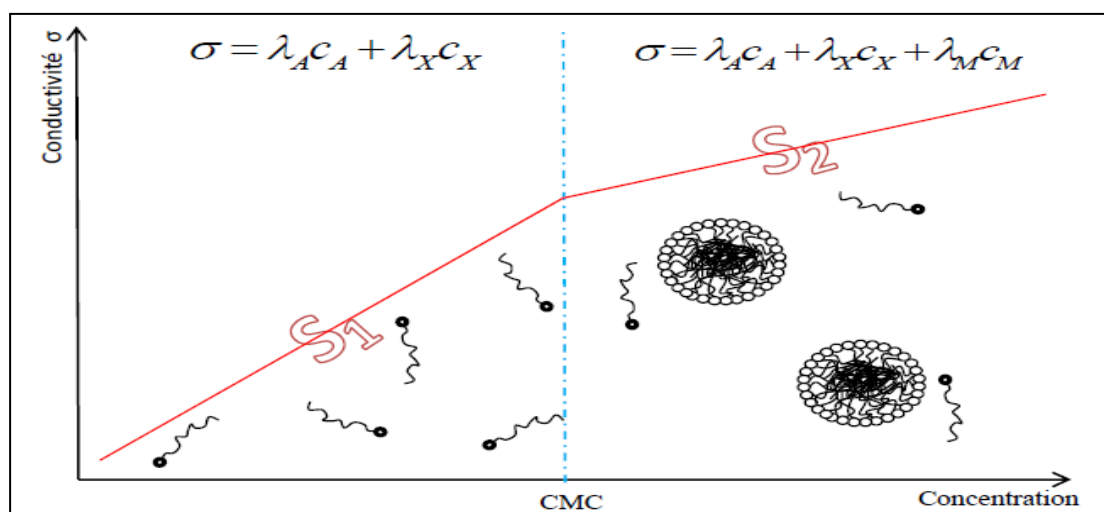


Figure II.3 : Représentation de la micellisation suivie par conductimétrie.

II.3.2.3. Prémicellisation et formation de paires 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-dessus. (MANET, 2007)

La Figure II.3 compare de façon schématique 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 », représenté au centre de la figure, entraîne une évolution linéaire de la conductivité avec la concentration ($\frac{d\sigma}{dc}$) selon les équations décrites au paragraphe précédent. Lors de la formation de paires d'ions, les molécules tensioactives et les contre-ions 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. On a vu au paragraphe II, que la conductivité molaire Λ diminue lorsque la concentration augmente, ce qui l'effet de la formation de paires d'ions sur la conductivité avant la CMC $\sigma C < \text{CMC}$ s'accroît avec la concentration. Selon Zana, la formation de pair d'ions n'est sensible que si les systèmes ont une CMC suffisamment élevée pour que ce phénomène puisse apparaître, c'est-à-dire pour les systèmes à courte chaîne hydrophobe.

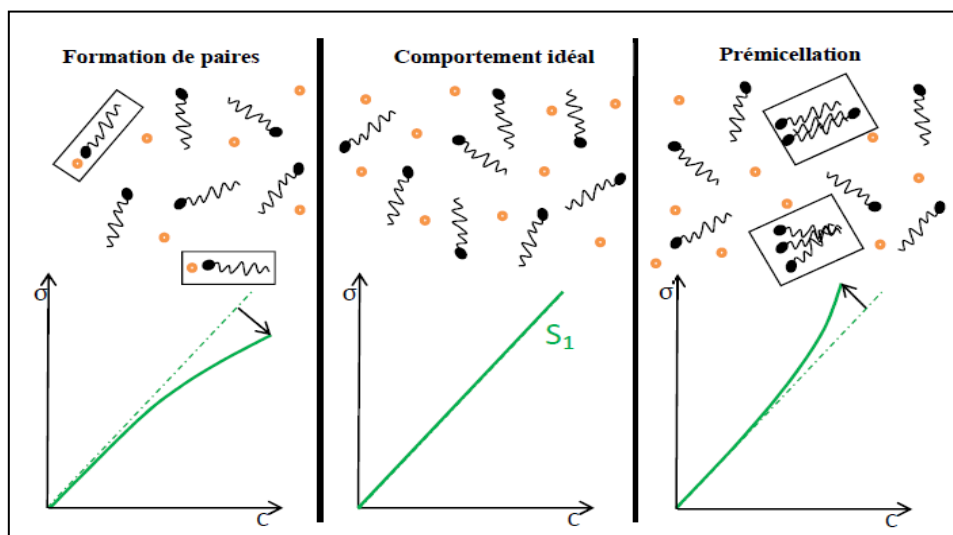


Figure II.4 : Effet de la formation de paires d'ions et d'agrégats prémicellaires sur la conductivité d'une solution de tensioactif avant la CMC.

Les agrégats prémicellaires se distinguent des micelles car ils sont composés de quelques molécules tensioactives ne permettant pas créer une véritable poche hydrocarbonée permettant la dissolution de molécules hydrophobes. En outre, la disposition des têtes polaires au sein de ces agrégats ne permet pas d'établir un champ électrostatique suffisant pour confiner les contre-ions, de sorte qu'ils sont totalement ionisés : le degré d'ionisation α de ces assemblages est donc de 1, et tous les contre-ions participent donc à la conductivité totale de la solution. Si on utilise la formule d'Evans (équation 27) pour estimer la conductivité d'un agrégat prémicellaire pour lequel $\alpha=1$, on constate qu'elle est supérieure à la somme des conductivités des tensioactifs qui le composent. Ainsi, la conductivité totale d'une solution contenant de tels agrégats est supérieure à la conductivité d'une solution idéale de même concentration, et la courbe conductimétrique est déviée vers l'axe des ordonnées. (MANET, 2007)

II.4. Appareillage utilisé :

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

Pour les mesures des valeurs de conductivités, on a utilisé le conductimètre portable de la gamme HANNA dont la référence est HI9812-5 et qui mesure le pH, la conductivité, la salinité et la température.

Ce conductimètre est un instrument compact, complet, portable spécialement étudié pour sa simplicité d'utilisation dans les domaines de l'aquarium et de la pisciculture.

Ils permettent de mesures de conductivité, pH, et de température. Les différentes gammes de mesure peuvent être aisément sélectionnées grâce au clavier à membrane. Les mesures de conductivité sont automatiquement compensées en température grâce au capteur se trouvant dans la sonde elle-même. Le coefficient de compensation de température est fixé à $2\%/^{\circ}\text{C}$.



Figure II.5: Conductimètre utilisé.

Conclusion :

Dans ce chapitre on a donné des idées sur la technique de caractérisation des micellaires qui sont très nombreux. En commençant par la conductimétrie et sa simplicité d'application par l'étude de la micellisation, et les différents lois et paramètres pour la description des électrolytes.

On à aussi trouve une éclaircissement détaillée sur la CMC qui est déterminée généralement comme la concentration a l'intersection des deux droites extrapolées a partir des valeurs expérimentales, de $\sigma_{C < CMC}$ et $\sigma_{C > CMC}$ On utilisé comme appareillage ; pour la conductivité un conductimètre portable de la gamme HANNA dans la référence est H19812-5 et qui peut mesurer le pH, la salinité et la température.

Chapitre III :
Partie expérimentale

III.1. Introduction :

Dans le présent travail expérimental, on a étudié l'influence de la température sur la CMC d'un STPP. Généralement d'après la littérature examinée, 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'STPP : l'une dans un milieu aqueux (qui contient le Sodium tripolyphosphate, avec l'eau distillée) et l'autre dans un milieu acide (qui contient du Sodium tripolyphosphate avec l'acide sulfurique de différentes concentrations). Puis on a changé le degré de température dans un intervalle entre (283.15K et 313.15K) chaque fois avec un pas de 10K de variation.

III.2. Influence des différents paramètres :

✓ Température :

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température. Il est donc nécessaire que la cellule, le récipient et la solution soient en équilibre thermique.

✓ Agitation :

Il est conseillé d'arrêter l'agitation lors de la lecture.

✓ Entretien de la cellule :

Les électrodes doivent être conservées dans de l'eau distillée ou déminéralisée pour éviter leur dessèchement (Ghazouali, 2010)

III.3. Partie expérimental :

III.3.1. Préparation des solutions :

III.3.1.1. Préparation des solutions du Sodium tripolyphosphate:

On commence à faire dissoudre une quantité d'STPP (0,2g ; 0,4g ; 0,6g ; 0,8g ; 1g ; 1,2g ; 1,4 g ; 1,6g ; 1,8g ; 2g) dans 100ml d'eau distillée on trouve successivement les concentrations suivantes : (2g/l ; 4g/l ; 6g /l ; 8g /l ; 10g /l ; 12g /l ; 14g/l ; 16g/l ; 18g/l ; 20g /l), puis on agite chaque solution à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à ce que le produit est soluble avant l'utilisation. (Figure III.1)

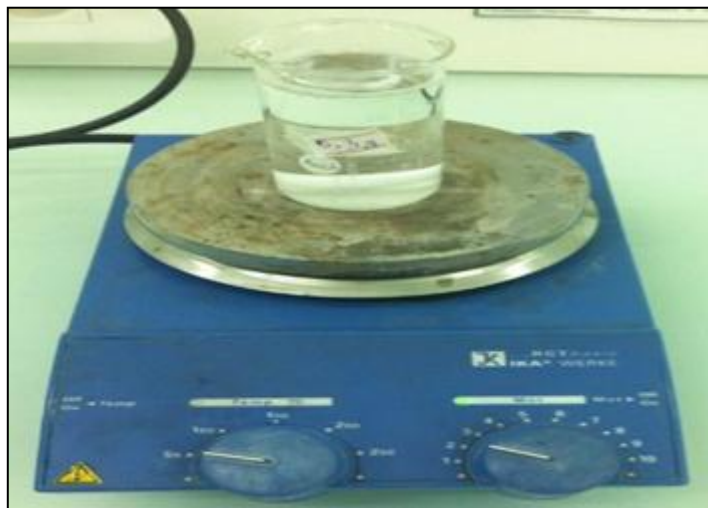


Figure III.1. Image représentant l'agitation d'une solution à l'aide d'un agitateur magnétique.

III.3.1.2. Préparation des solutions dans un milieu acide à différentes concentration :

a-pour $C_{H_2SO_4} = 2.10^{-3} M$:

Au début on a préparé une solution mère d'acide sulfurique d'un volume de 1000ml à concentration $C = 2.10^{-3} M$, et cela avec un volume d' H_2SO_4 de 116.8ml et celui d'eau distillée de 883.2ml.

A chaque fois on fait dissoudre une quantité d' STPP 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 $C_{H_2SO_4} = 4.10^{-3} M$:

Au commencement on a préparé une solution mère d'acide sulfurique d'un volume de 1000ml à concentration $C = 4.10^{-3} M$ et avec $V_{H_2SO_4} = 228.04 ml$ et $V_{H_2O} = 771.96 ml$.

A chaque fois on fait dissoudre une quantité d' STPP 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.

III.3.2. Etude conductimétrique de la solution :

III.3.2.1. Etude conductimétrique de la solution de Sodium tripolyphosphate (STPP) :

Après son agitation, on a pris les valeurs de conductivité de chaque solution, en utilisant le conductimètre indiqué ci-dessus au chapitre II dans l'appareillage utilisé. Ces valeurs 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 III.1**).

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

a-Pour $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2.10^{-3}\text{M}$:

Après son agitation, on a pris les valeurs de conductivité de chaque solution, en utilisant le conductimètre indiqué ci-dessus au chapitre II dans l'appareillage utilisé. Ces valeurs 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 III.3**).

b-pour $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4.10^{-3}\text{M}$:

Après son agitation, on a pris les valeurs de conductivité de chaque solution, en utilisant le même conductimètre. Ces valeurs 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 III.5**).

III.4. Résultats et discussions:

III.4.1. Solution de Sodium tripolyphosphate (STPP) :

Le tableau dressé ci-dessous représente les valeurs prises de conductivité pour chaque solution.

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

STPP(g /L)	La conductivité (µm/cm)				
	283.15K	293.15K	298.15K	303.15K	313.15K
2	2340	2387	2551	2555	3020
4	3860	3910	4110	4170	4650
6	5180	5270	5580	5580	6150
8	6750	6870	7340	7350	8280
10	7820	8010	8440	8520	9400
12	9070	9290	9870	9840	11060
14	10130	10360	11120	11300	12620
16	10960	11280	11750	11870	12760
18	12150	12590	13120	13310	14580
20	13280	13550	14560	14690	16360

Tableau.III.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 III.2**) :

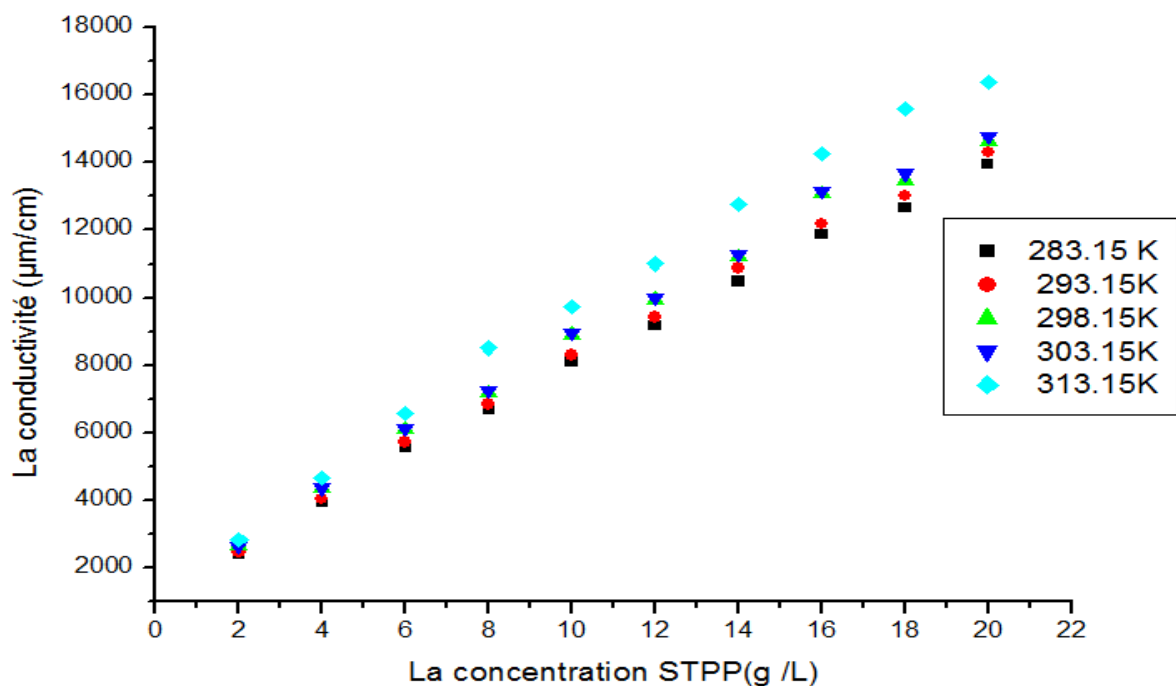


Figure III.2 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à différentes température ($H_2SO_4=0M$).

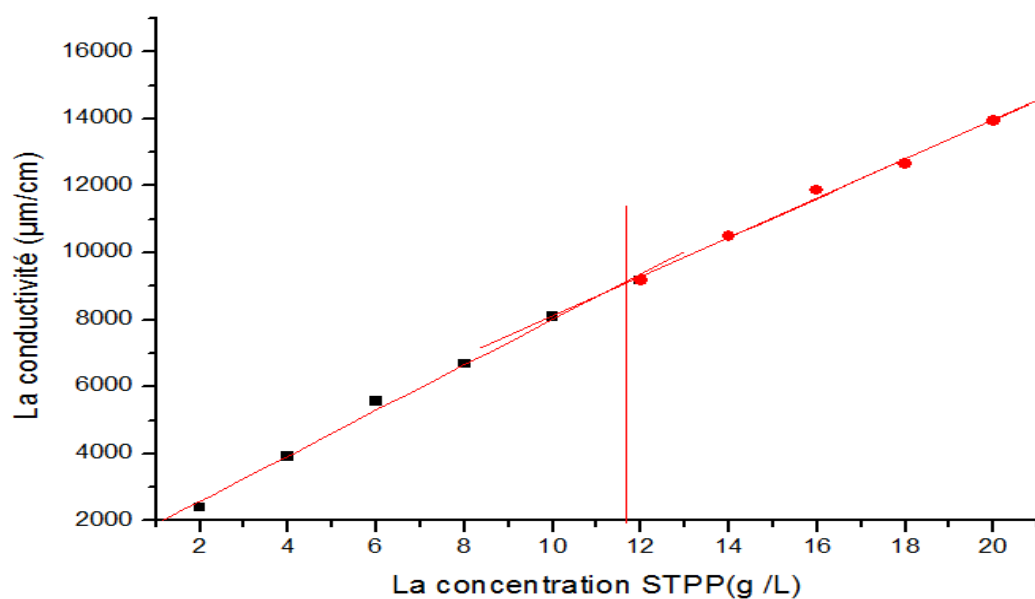


Figure III.3 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (283.15K),($\text{H}_2\text{SO}_4=0\text{M}$).

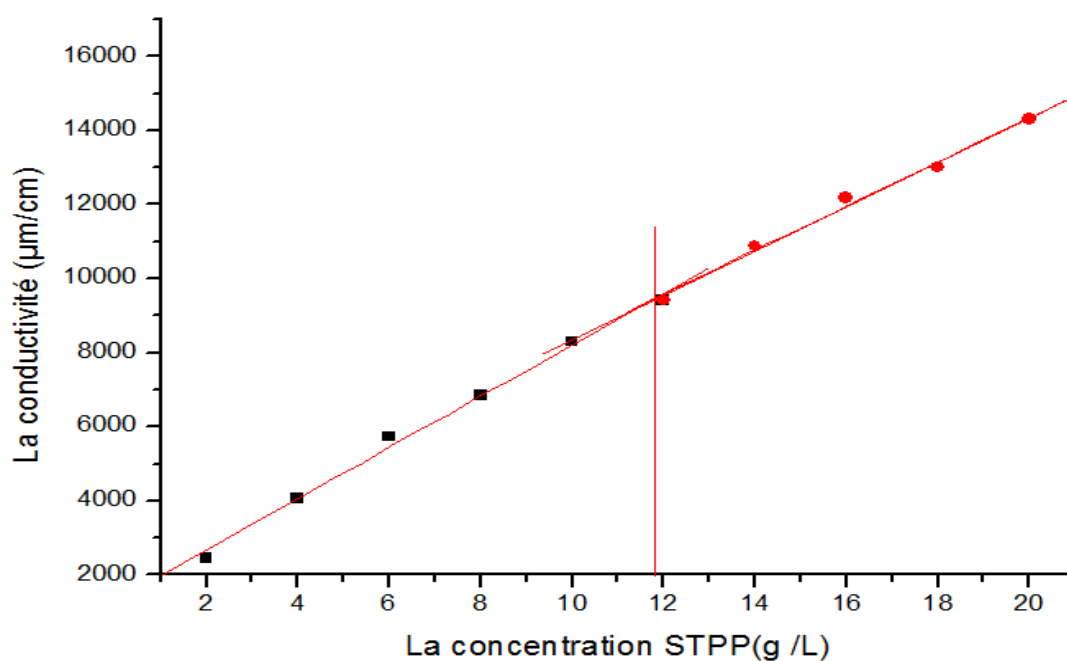


Figure III.4 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (293.15K),($\text{H}_2\text{SO}_4=0\text{M}$).

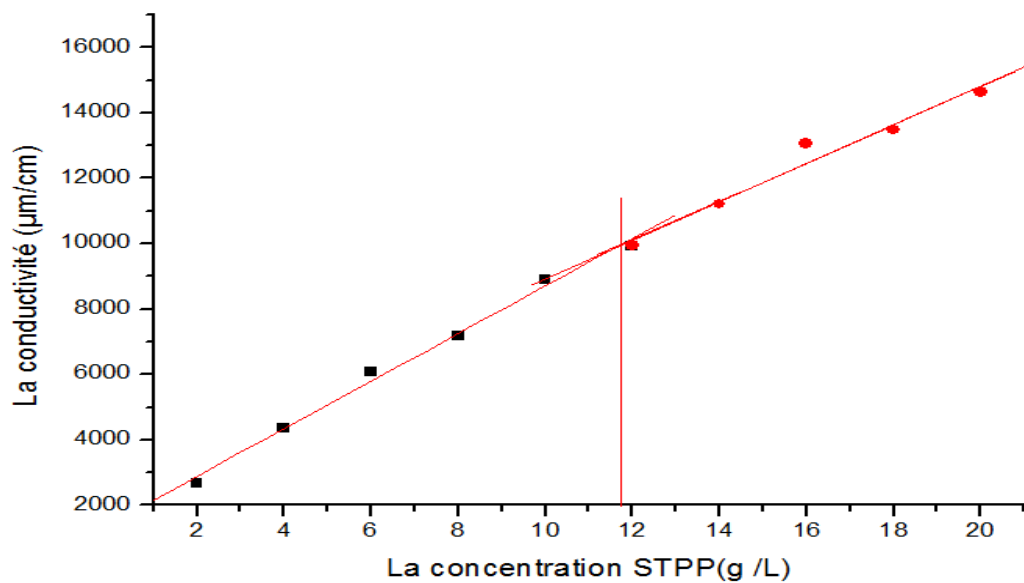


Figure III.5: la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (298.15K), ($\text{H}_2\text{SO}_4=0\text{M}$).

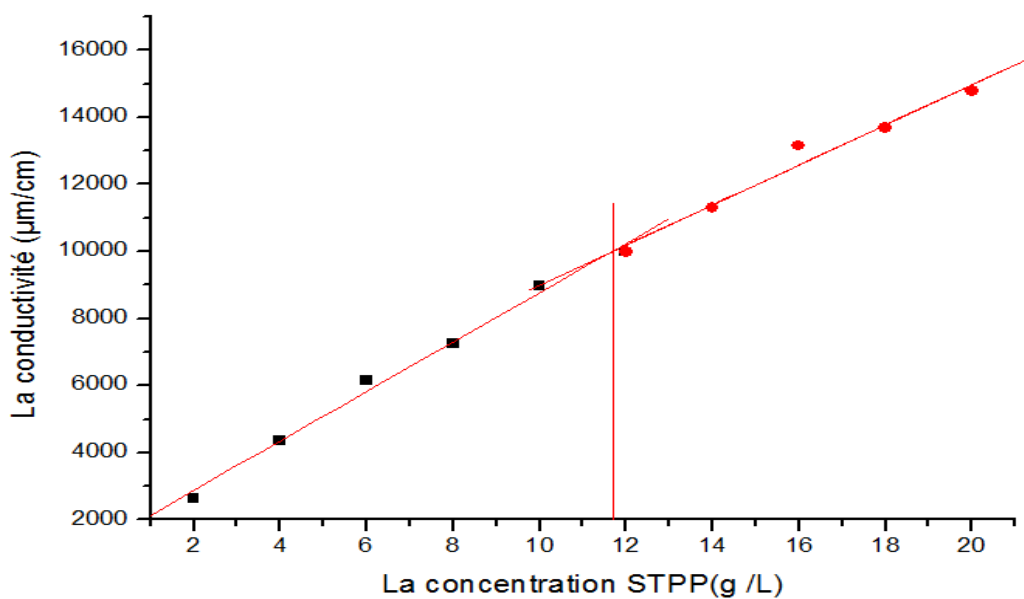


Figure III.6 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (303.15K), ($\text{H}_2\text{SO}_4=0\text{M}$).

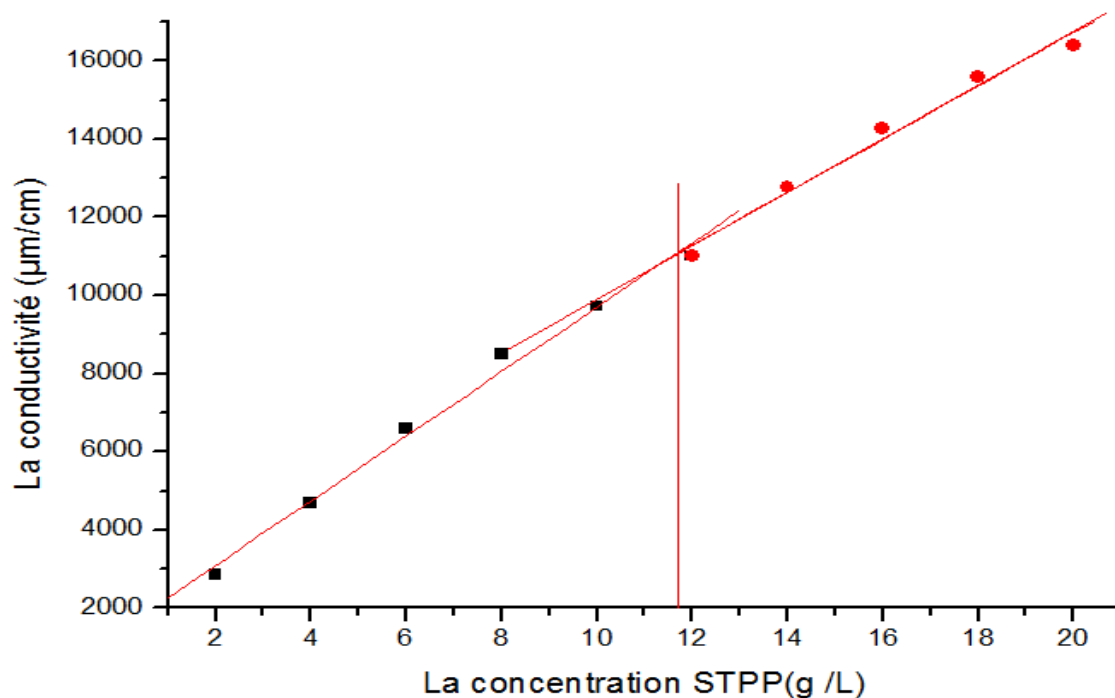


Figure III.7 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (313.15K),(H₂SO₄=0M).

Les valeurs de CMC sont représentés sur le tableau si dessus (**tableau.III.2**) et cela en utilisant l'intersection de deux pentes de chaque courbe (On donne les courbe qui sont présente à la **Figure.III.3.4.5.6.7.8**).

Tableau III.2 .Variation de la CMC de STPP à(H₂SO₄=0M)en fonction de la température.

Température (K)	CMC (g/l)
283.15	11.66
293.15	11.80
298.15	11.74
303.15	11.70
313.15	11.70

Selon le **Tableau III.2**.obtenue on peut tracer la CMC de STPP à(H₂SO₄=0M)en fonction de la température.

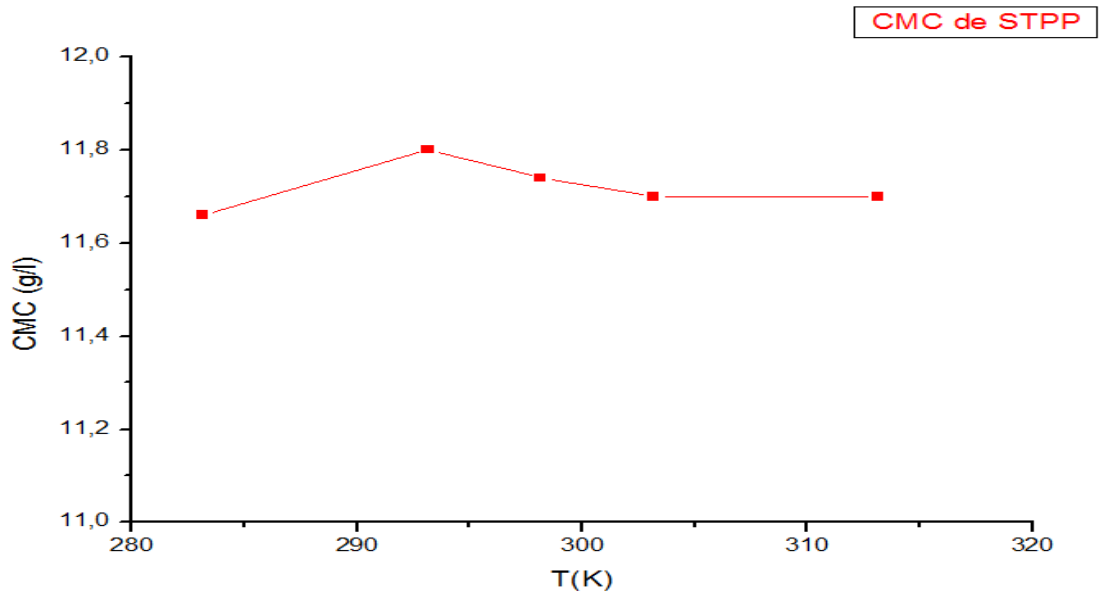


Figure III.8: La variation de CMC d'STPP en fonction de la température.

-On remarque la comportement de CMC augment avec la température entre (283.15K-293.15 K) et diminue entre(293.15K-313.15K).

III.4.2.Solution d'acide sulfurique à différente concentration:

a-Pour $C_{H_2SO_4}=2.10^{-3}M$:

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

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

STPP(g /L)	La conductivité (µm/cm)				
	283.15K	293.15K	298.15K	303.15K	313.15K
2	2097	2458	2683	2650	2847
4	3930	4060	4370	4370	4680
6	5580	5730	6090	6150	6590
8	6690	6850	7180	7250	8510
10	8090	8300	8910	8970	9730
12	9180	9420	9940	9990	117010
14	10490	10880	11210	11300	12760
16	11870	12190	1370	13160	14260
18	12670	13010	13480	13580	15600
20	13950	14310	14640	14780	16390

Tableau.III.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 OriginePro 6.0. (**Figure III.9**) :

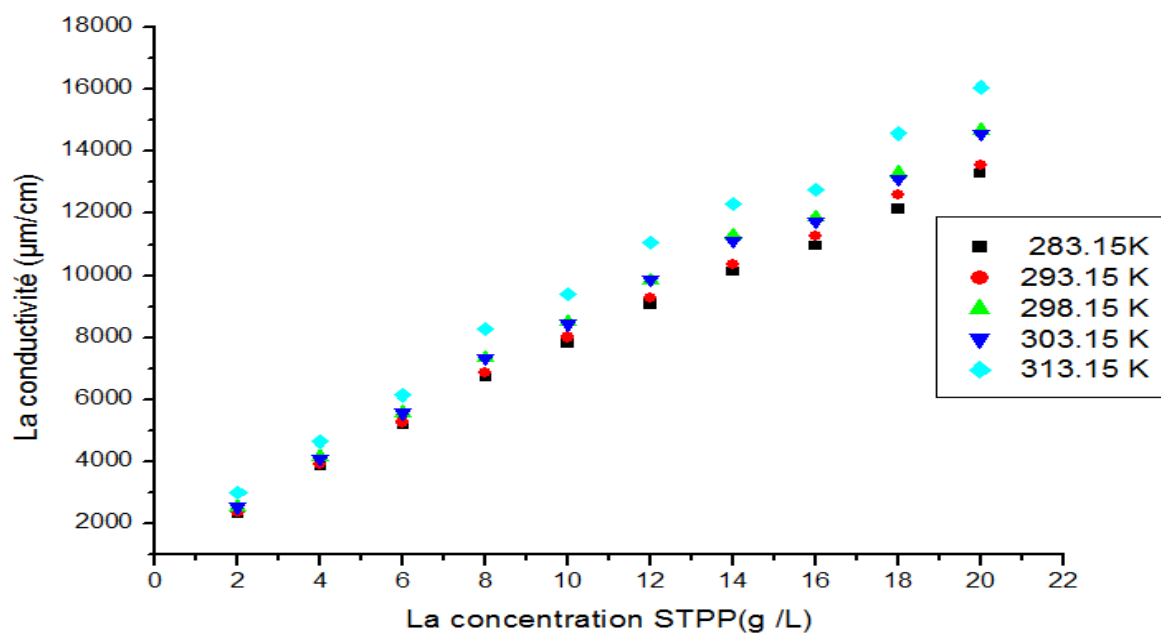


Figure III.9 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à différentes température ($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).

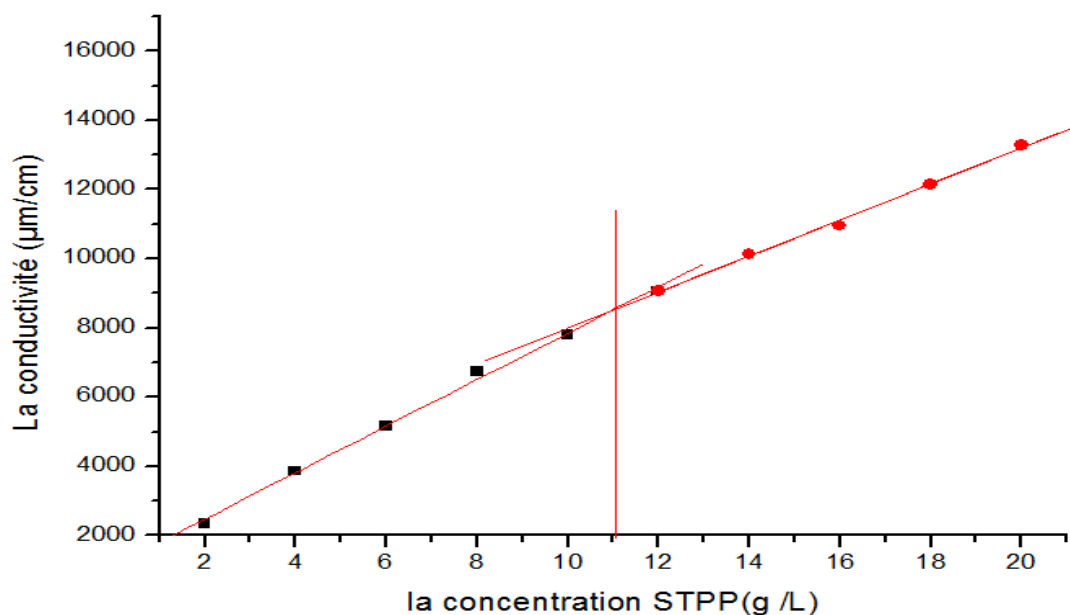


Figure III.10 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (283.15K), ($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).

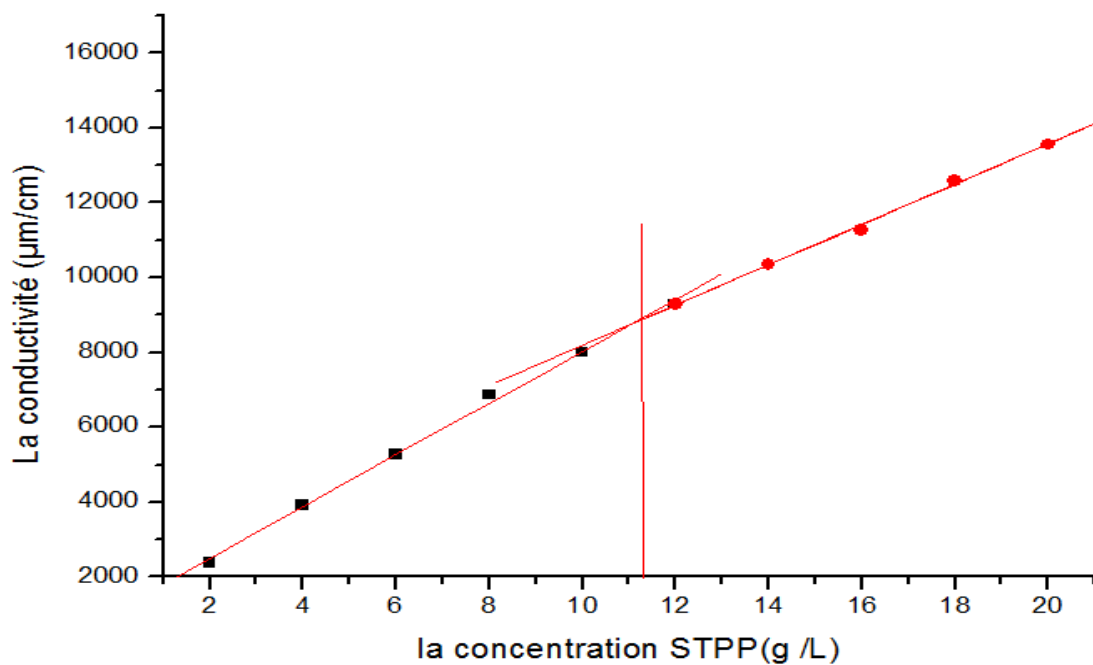


Figure III.11 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (293.15K),($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).

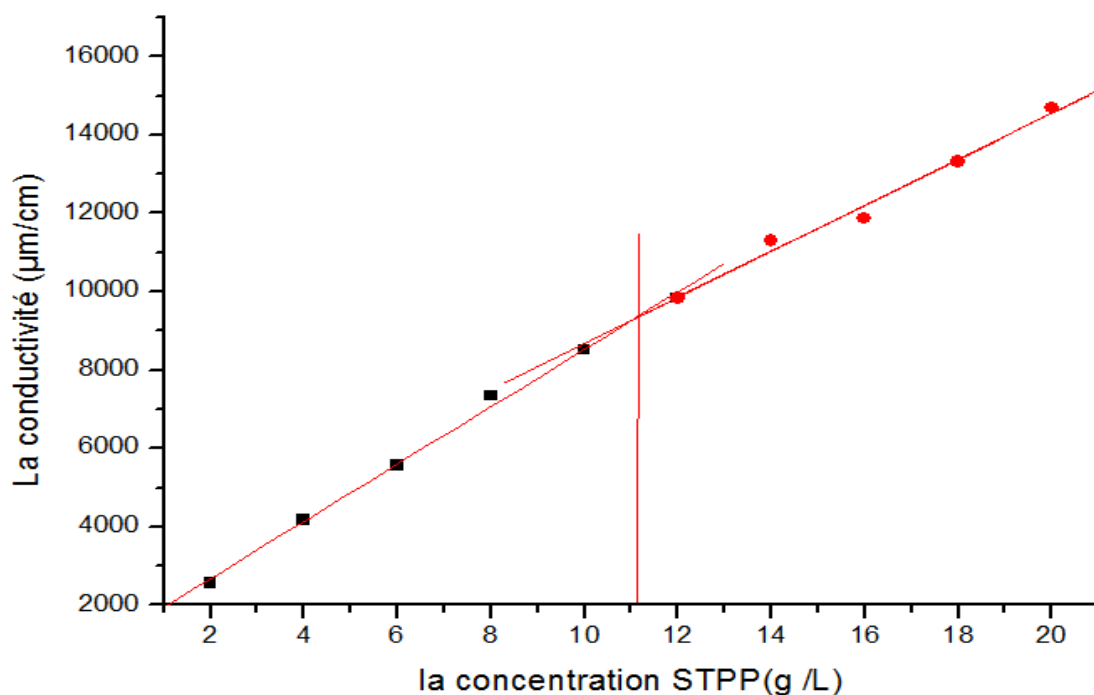


Figure III.12 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (298.15K) ,($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).

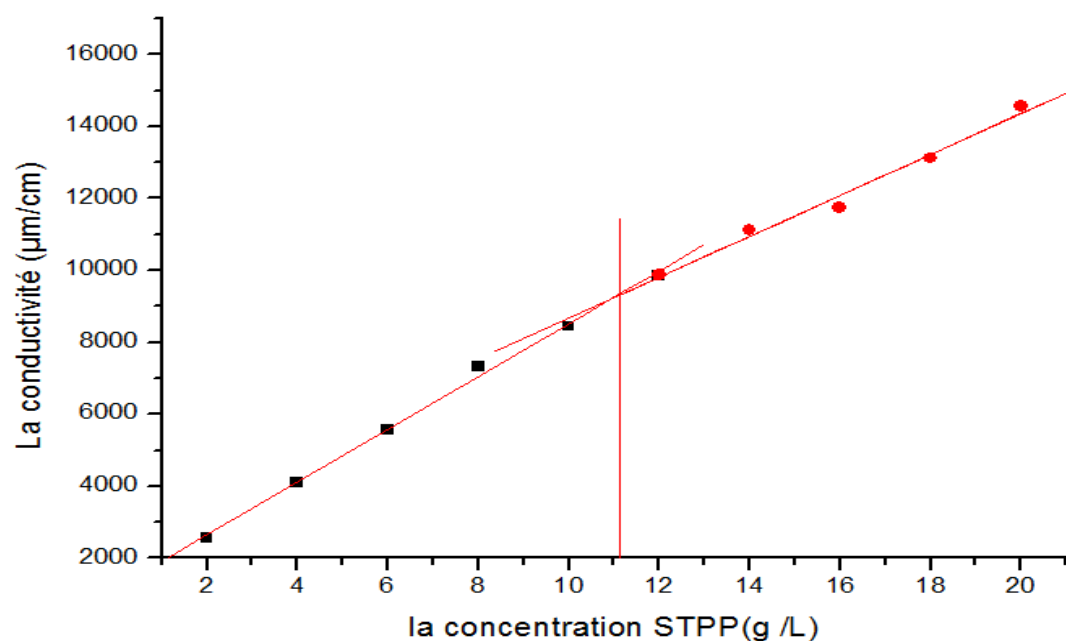


Figure III.13 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (303.15K),($H_2SO_4=2.10^{-3}M$) .

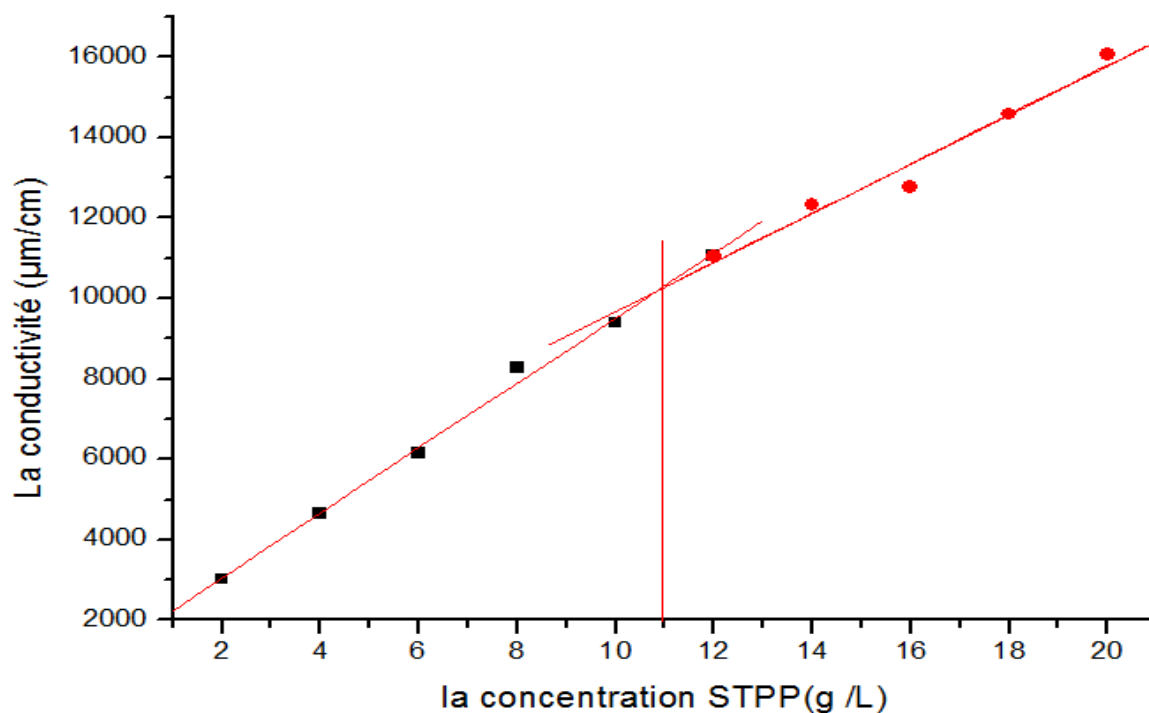


Figure III.14 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (313.15K), ($H_2SO_4=2.10^{-3}M$).

Les valeurs de CMC sont représentés sur letableau si dessus (**tableau.III.4**) et cela en utilisant l'intersection de deux pentes de chaque courbe (On donne les courbe qui sont présente à la **Figure.III.10.11.12.13.14**).

Tableau III.4 .Variation de la CMC de STPP à($H_2SO_4=2.10^{-3}M$)en fonction de la température.

Température (K)	CMC (g/l)
283.15	11.05
293.15	11.27
298.15	11.16
303.15	11.12
313.15	10.94

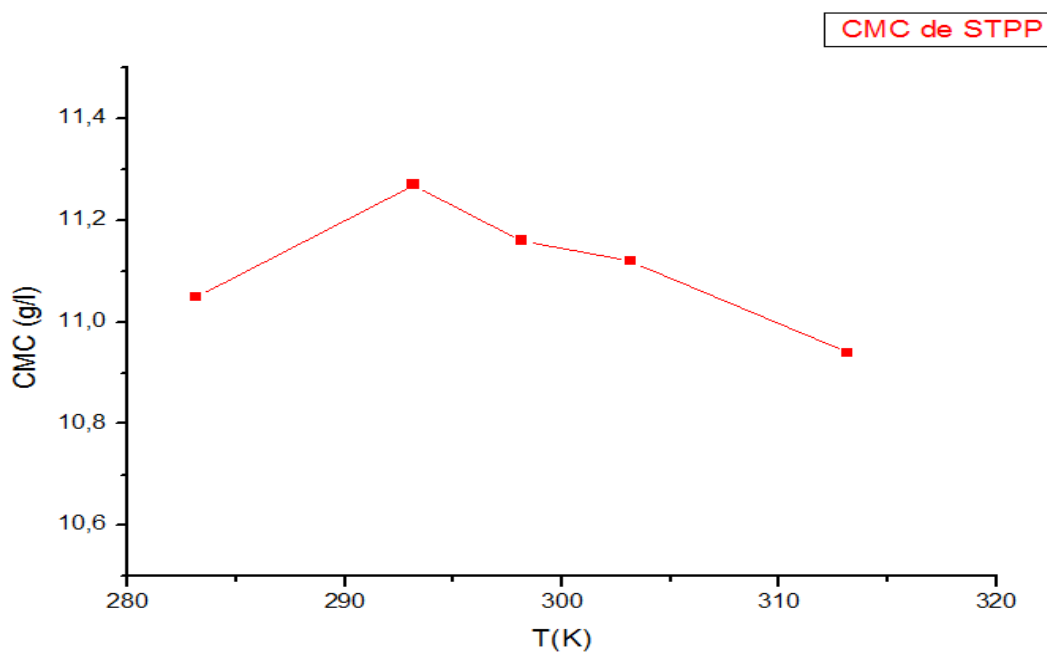


Figure III.15: La variation de CMC d'STPP en fonction de la température.

- On remarque le comportement de la CMC pour l'STPP dans le milieu d'acide sulfurique est le même que la courbe de l'eau distillée.

b-Pour $C_{H_2SO_4} = 4.10^{-3} M$:

Le tableau dressé ci-dessus représente les valeurs prises de conductivité pour chaque solution.

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

STPP(g /L)	La conductivité (µm/cm)				
	283.15K	293.15K	298.15K	303.15K	313.15K
2	2256	2405	2472	2497	2752
4	4050	4160	4360	4380	4930
6	6860	7020	7440	7440	8300
8	6910	7130	7510	7530	8440
10	8180	8490	8830	8800	9740
12	9470	9800	10310	10380	11350
14	10690	11030	11570	11500	12710
16	11920	12240	12820	12810	13830
18	13000	13370	14040	14020	15260
20	14300	14650	15240	15420	16950

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

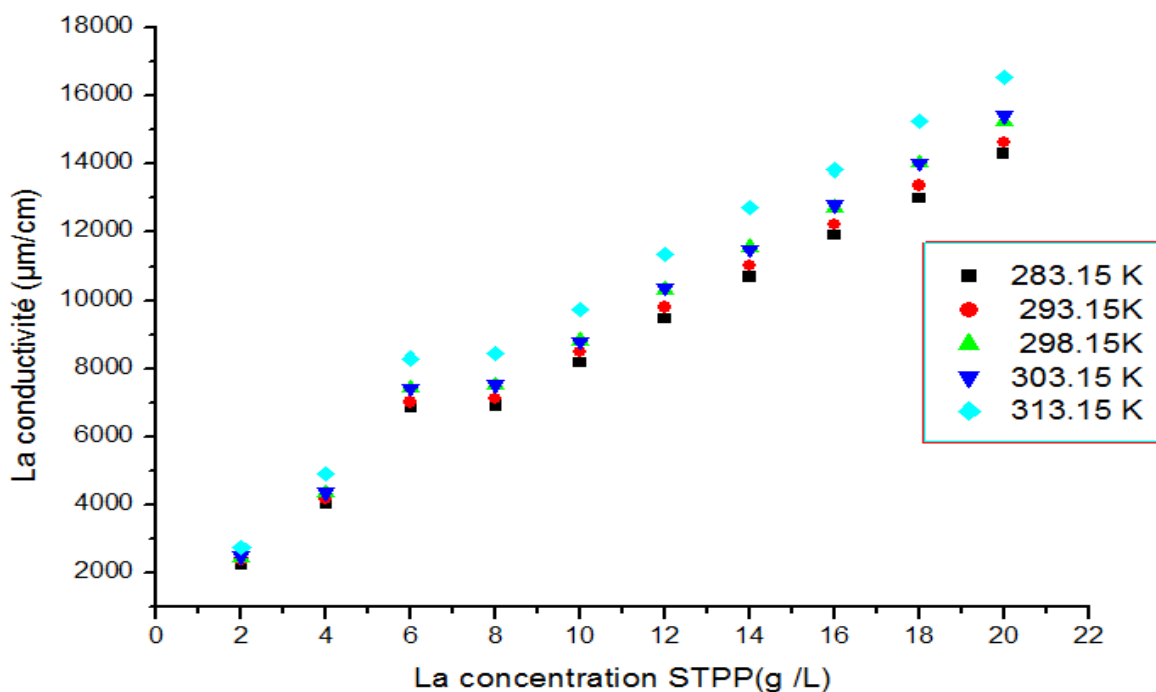


Figure III.16 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à différentes température ($H_2SO_4=4.10^{-3}M$).

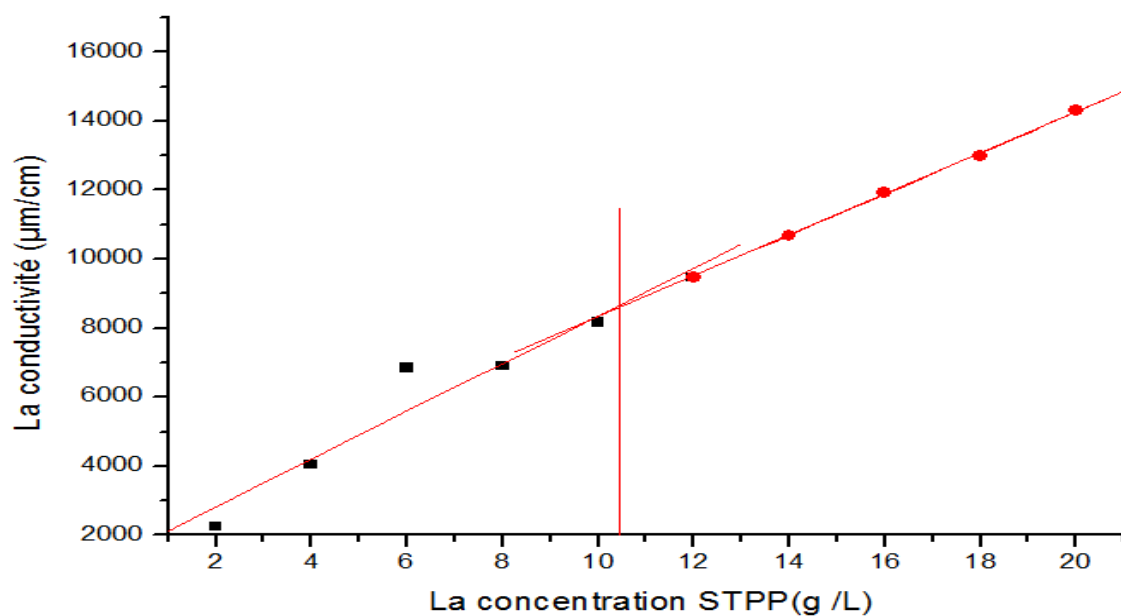


Figure III.17 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (283.15K) ,($H_2SO_4=4.10^{-3}M$) .

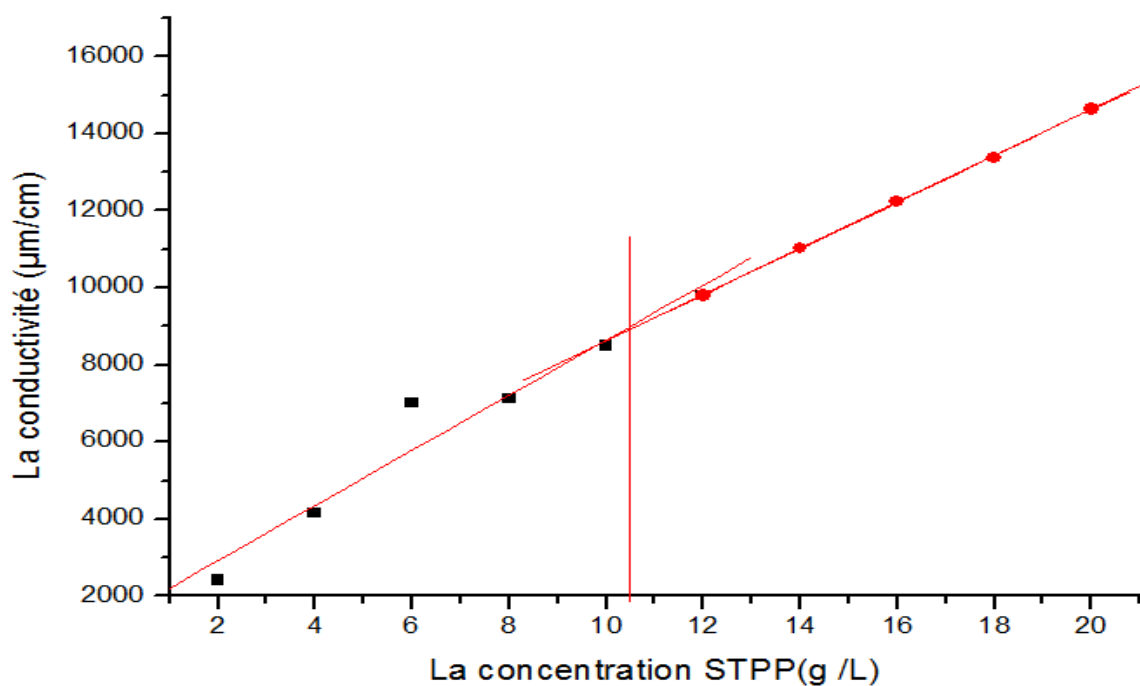


Figure III.18 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (293.15K),($H_2SO_4=4.10^{-3}M$).

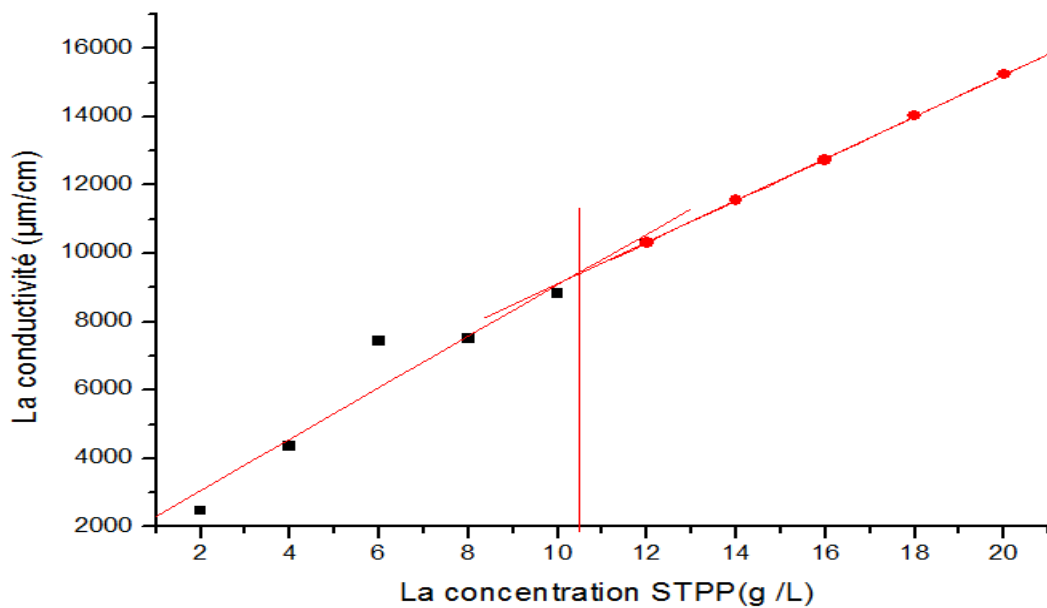


Figure III.19 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (298.15K), ($\text{H}_2\text{SO}_4=4.10^{-3}\text{M}$).

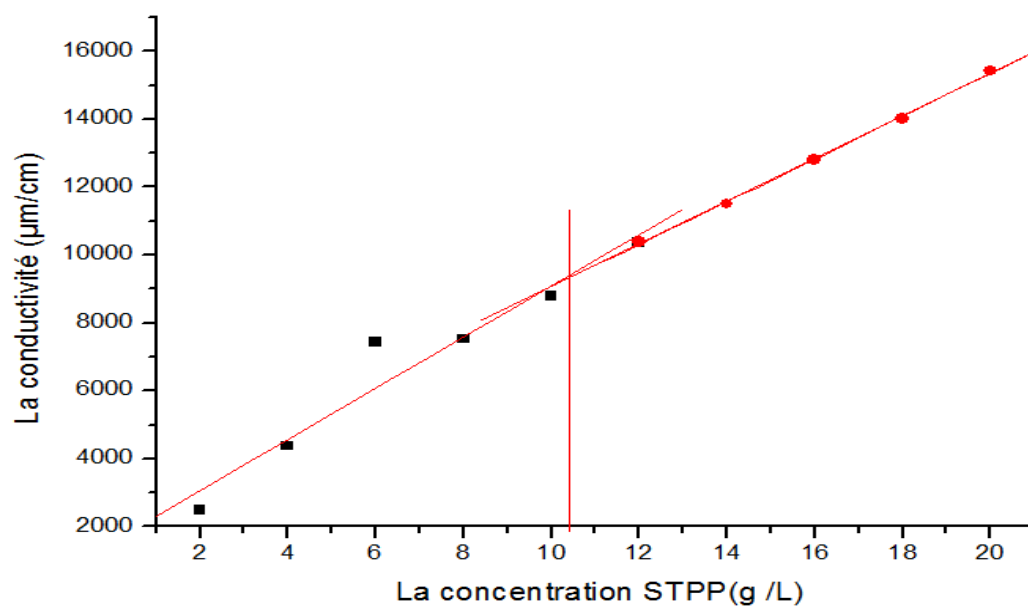


Figure III.20 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (303.15K) , ($\text{H}_2\text{SO}_4=4.10^{-3}\text{M}$).

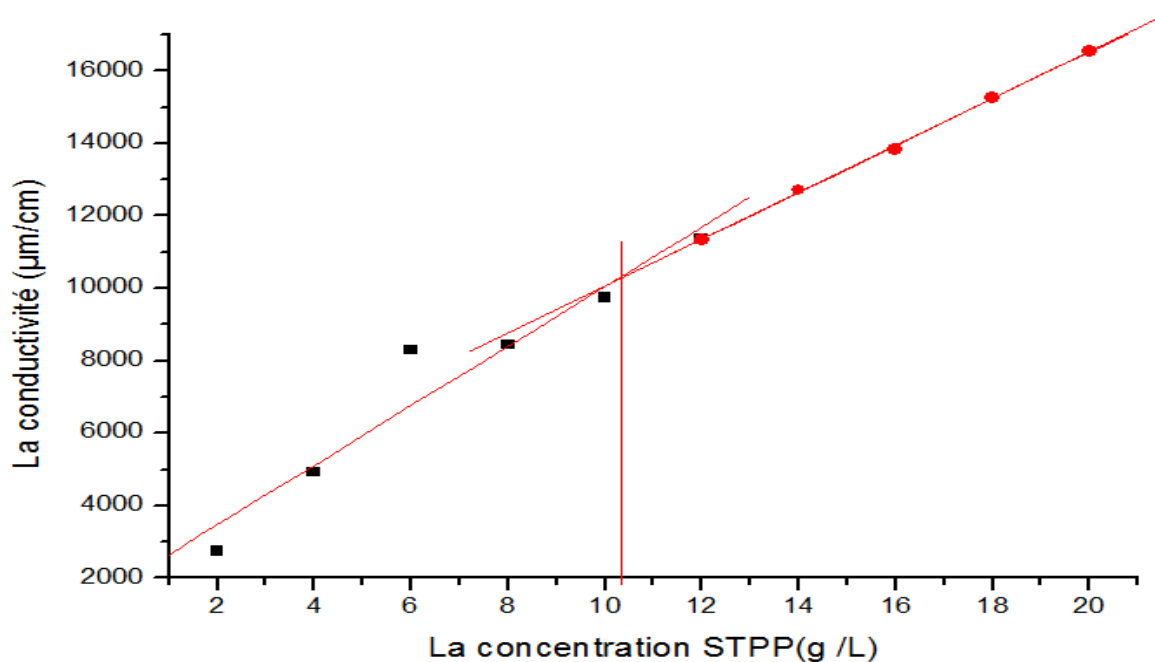


Figure III.21 : la variation de la conductivité en fonction de la concentrations d'STPP à de température (313.15K), ($\text{H}_2\text{SO}_4=4.10^{-3}\text{M}$).

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.III.17.18.19.20.21**).

Tableau III.6 .Variation de la CMC de STPPà($\text{H}_2\text{SO}_4=4.10^{-3}\text{M}$)en fonction de la température.

Température (K)	CMC (g/l)
283.15	10.41
293.15	10.48
298.15	10.48
303.15	10.41
313.15	10.33

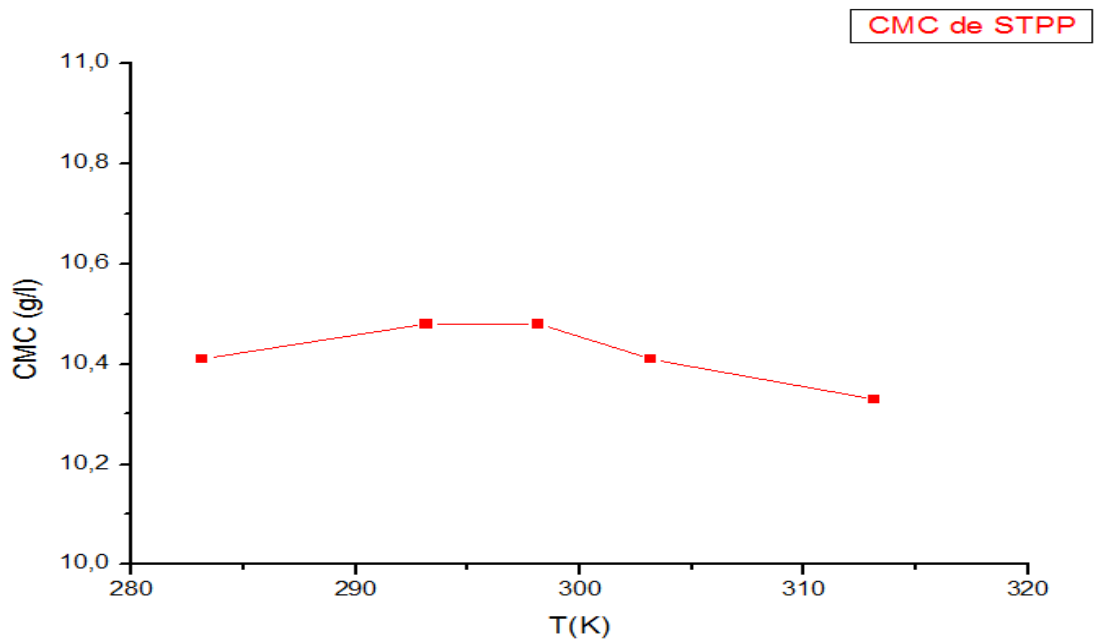


Figure III.22: La variation de CMC d'STPP en fonction de la température.

- On remarque le comportement de la CMC pour l'STPP dans le milieu d'acide sulfurique est le même que la courbe de l'eau distillée.

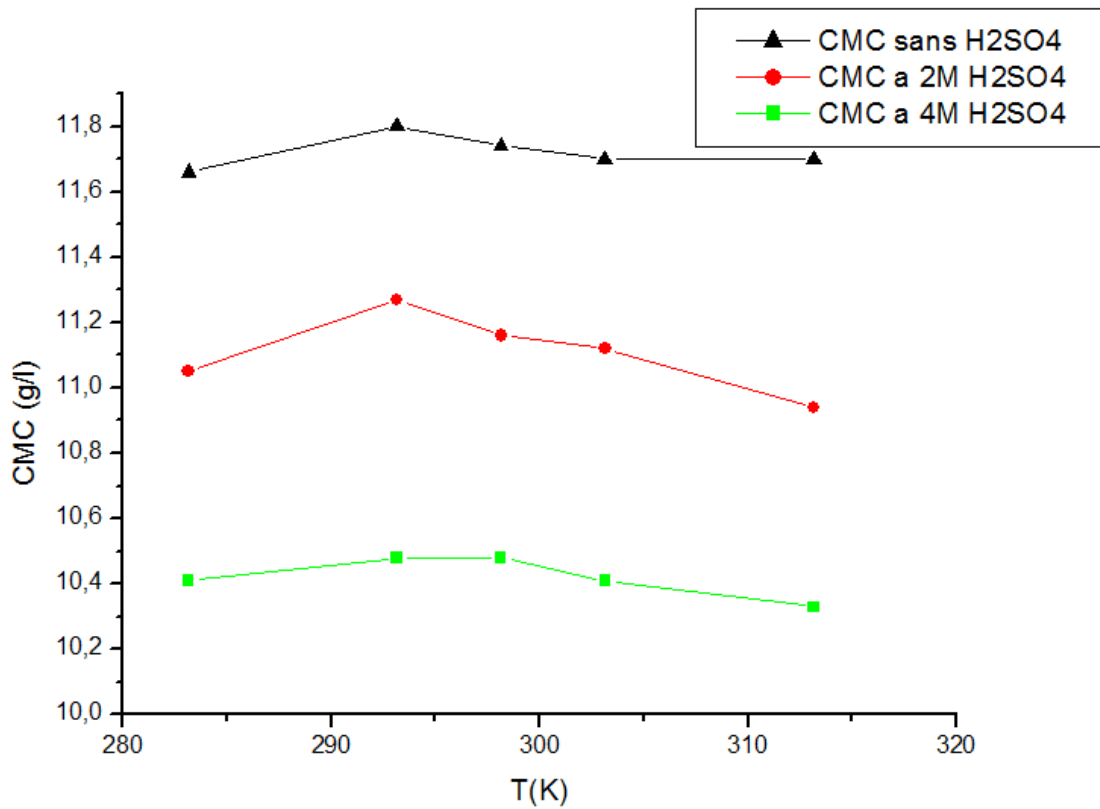


Figure III.23: La variation de CMC d'STPP en fonction de la température ($0,2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$ M).

- On a remarqué les grandes valeurs de CMC en cas de l'eau distillée et les valeurs faibles de CMC en cas de présence d'acide sulfurique à $C_{H_2SO_4} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, à $C_{H_2SO_4} = 4 \cdot 10^{-3}$ M les valeurs CMC très faibles.

Conclusion :

Dans ce dernier chapitre on a consacré toute notre étude sur la partie expérimentale. Cette partie est constituée de l'étude de l'influence de la température sur la CMC de l'STPP.

Après la préparation de deux solutions de tensioactif l'une dans milieu aqueux, avec le Sodium tripolyphosphate, avec l'eau distillé, l'autre dans un milieu acide, contenant du Sodium tripolyphosphate avec de l'acide sulfurique de différentes concentrations.

Pour la conductivité de la solution d'acide sulfurique H_2SO_4 d'une concentration de $C_{H_2SO_4} = 2.10^{-3}M$. On a fait agiter jusqu'à ce que le produit est soluble, et on a pris les valeurs en fonction de la température de 10K d'intervalle. Pour la concentration $C_{H_2SO_4} = 4.10^{-3}M$ on a pris aussi les valeurs en fonction de la température. Après l'obtention d'un tableau des valeurs de conductivité en ($\mu m/cm$) pour toutes les valeurs de l'STPP de 2 g/l à 20g/l en fonction de la température qui varie de 283.15K à 313.15K avec un pas de 10K, on a tracé les courbes puis on a déterminé la CMC, pour chaque température par l'intersection des pentes. On a reçu les valeurs des CMC à des T (283.15, 293.15, 298.15, 303.15, 313.15 K) les courbes de la CMC d'STPP en fonction de la température.

A la concentration $C_{H_2SO_4} = 2.10^{-3}M$ on a dressé un tableau avec les courbes de conductivité en fonction des concentrations d'STPP aux différentes températures à l'aide de logiciel origine Pro 6.0, où on a remarqué que les CMC varient dans l'intervalle de 10.94g/l jusqu'à 11.27 g/l de concentration.

A la concentration $C_{H_2SO_4} = 4.10^{-3}M$ on a aussi dressé un tableau avec les courbes de conductivité en fonction des concentrations d'STPP aux différentes températures à l'aide de logiciel origine Pro 6.0, où on a remarqué que les CMC varient dans l'intervalle de 10.33g/l jusqu'à 10.48g/l de concentration.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

L'objectif principal de cette étude est d'étudier l'effet de la température sur le Sodium tripolyphosphate dans un intervalle entre 283.15K et 313.15K avec 10K de variation, et même, d'étudier la variation de CMC pour des concentrations différentes en fonction de la température (dans le même intervalle) par la méthode conductimétrique.

La CMC pour les deux milieux de l'STPP passe par un minimum en fonction de la température.

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

La conductivité du milieu constitué par l'STPP avec l'eau distillé augmente avec l'augmentation de la température et de quantité de l'STPP.

On a remarqué que la CMC augment à basse température entre (283.15K-293.15K) et diminue avec l'augmentation de température entre (293.15K-313.15K), cette remarque pour tous les milieux utilisée (l'eau pure et l'eau plus l'acide sulfurique $C_{H_2SO_4}=2.10^{-3}M$, $C_{H_2SO_4}=4.10^{-3}M$). Mais en présence de l'acide sulfurique les valeurs de CMC est plus faible. Donc l'acide sulfurique qui influée sur la CMC.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE :

1. **Wissam moussa, 2010** ; Etude multi-échelle de la structuration de copolymers cationiques en peigne .Thèse de doctorat, Spécialité Chimie et physico-chimie des polymères.132p
2. **Mathis, A ,1992** ; Les produits tensioactifs. Bulletin de l'union des physiciens, 86 (749), P. 1487.
3. **Nogueir Aduarte Lindemberg de Jesus D. 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.
4. **Epone lingome ,2011** ; Nouveaux agrotensioactifsglycolipidiques :Synthese,proprietes physico-chimique et application en polymerisation. Thèse de doctorat ,Ecoledoctorale de chimie de lyon.288p
5. **Draft,2003** ;Sodium Tripolyphosphate (STPP),Human & Environmental Risk Assessment oningredients of European household cleaning products.58p
6. **K. G. Furton** ; A. Norelus, *J. Chem. Ed.* 1993, 70, 254.
7. **Hadj_mohammed_Ahmed,2013** ;etude des propriétés thermodynamique d'une surfactant,mémoire de master ,77p
8. **Mickaël agach,2012** ;Synthèse et etude des proprietes structurales ,physic-chimiques et fonctionnelles d'oligoesters tensioactifs branches à basse d'acide succinique bio-sourcé et glycérol,110p
- 9- **Sardi amina,2010** ;Effet de la nature de la chaine hydrophobe sur les proprietés d'un système mixte non ionique floré/cationique , mémoire de madjister :chimie physique université d'oran86p
10. **Mamri, Y.2010** ; Phototransformation de Tensioactifs Anionique induite par un oxihydroxide de FER(III) (GOETHITE) en solution aqueuse. Mémoire de magister : chimie analytique et physique. Constantine :Universitémentourconstantine, 139 p.
11. **Alberto alvarez solano ,2006** ;Emulsions inverses tresconcentrees influence du procede et de la formation sur leurs propriétés rheologiques, These de doctorat : Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques,Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes, Ecole Doctorale RP2E,165p

12.Ademe, 2001; Tensioactifs et oléagineux : Étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie . Paris, 70 p

13.Chloé giard 2011; Synthèdesurfactifs à base de polyoxazoline Propriétés physicochimiques et formulation, Docteur de l'école nationale supérieure de chimie de Montpellier. 200p

14.Pr. BENHAMZA Med El-Hocine; Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants a base de tensioactifs biodégradables, Université 08 Mai 1945 – Guelma,91p

15.Salager J.L. (1993) ;Surfactifs en solution aqueuse. Module d'enseignement en phénomènes interfaciaux. Laboratoire de Formulation, Interface, Rhéologie et Procédés. Ecole d'ingénierie chimique. Merida: Université de Los Andes(Venezuela) . Cahier FIRP n°F201-A , 27 p

16.Rondel,C . (2009) ; Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives. Thèse de doctorat : Sciences des Agroressources . Toulouse :l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 242 p

17.Radhouane CHAGHI, 2007 ; etude de la solubilisation des produits organiques a faible masse moleculaire dans un système micelaire (interaction solute-micelle par resonancemagnetiquenucleaire du proton et microcalorimetrie de dilution).212p

18.A. Warmington ,2008 ; Focus on surfactants, SpecialityChemicals Magazine. 2008.50p

19.Chaghi, R. 2007 ; Etude de la solubilisation des produits organiquesa faible masse moléculaire dans un système micellaire. Thèse de doctorat : Sciences chimiques et Physique. Montpellier : Université de montpellier II, 191 p.

20.BELKAID, S.2013 ; Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physico-chimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite – Application à la rétention des polluants organiques. Thèse de doctorat :Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaire. Tlemcen : Univercité Abou-Baker Belkaid, 173 p.

21.Manet , S.2007 ; Effets de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationique. Thèse de doctorat : chimie-physique. France : Université de Bordeaux 1, 360 p.

22.Manet , S.2007 ; Effets de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationique. Thèse de doctorat : chimie-physique. France : Université de Bordeaux 1, 360 p.

23.Hajji, S.M. et Sellahi, M.W.O. 2006. Thermodynamique des systèmes micellaires :Partie II - Volumes molaires apparent et partiel des alcanates de sodium selon la méthode de la pseudo-phase (MPP). Afrique SCIENCE, 02(3) , 314 – 326.

24.Adane, D. F.2015;Surface and thermodynamic studies of micellization of surfactants in binary mixtures of 1,2-ethanediol and 1,2,3-propanetriol with water. Department of chemistry :arbaminch University. Academic journals. Vol 10(08), pp 276-288.

25.Evans, H.C ;Critical Micelle Concentrations of the sodium Salts. Alkyl Sulphates : part I. journal chimica , p579.

26.Ahmia, A . 2012. Analyse et dosage de composés tensioactifs en milieu marin :suivi de la pollution dans les eaux marines. Mémoire de magister : chimie organique appliquée. Oran : Université des sciences et de la technologie Houari Boumedien, 95 p.

27.Claudel, M.2006 ;Désorption forcée de tensioactifs à l'interface polymère-eau. Thèse de doctorat : physico-chimie de la matière molle. France : Université Louis Pasteur Strasbourg I, 206 p.

28.Adane, D. F.2015; Surface and thermodynamic studies of micellization of surfactants in binary mixtures of 1,2-ethanediol and 1,2,3-propanetriol with water. Département of chemistry : arbaminchUniversity. Academicjournals. Vol 10(08), pp 276-288.

29.Ahmia, A . 2012 ; Analyse et dosage de composés tensioactifs en milieu marin :suivi de la pollution dans les eaux marines. Mémoire de magister : chimie organique appliquée. Oran : Université des sciences et de la technologie Houari Boumedien, 95 p.

30-Ghezouali,2010 ;Interactions des polyelectrolytes complexe tensioactif, Magister(Option: Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaires.97p

Résumé :

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement de la conductivité des tensioactifs (Le tripolyphosphate de sodium) 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 STPP de différentes concentrations 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' STPP on a obtenu des valeurs élevées de la conductivité.

Et enfin on trouve que l'acide sulfurique qui influence sur la concentration micellaire critique des tensioactifs (STPP).

Mots clés : Le tripolyphosphate de sodium (STPP), mesure conductimétrique, température, concentration micellaire critique (CMC)....etc

Abstract :

We are interested in this work by studying the behavior of the conductivity surfactants (Sodium Tripolyphosphate) depending on the temperature in a range between 283.15K and 313.15K with 10K variation.

We used some conductivity measurements to determine the CMC of STPP 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 STPP we obtained high values of conductivity.

And finally we found that the sulfuric acid does affect the critical micelle concentration of surfactant (STPP).

Key words: Sodium Tripolyphosphate (STPP), conductivity measurement, temperature, critical micellar concentration (CMC).....

الملخص:

خلال هذا العمل ، قمنا بدراسة سلوك ناقلية المادة (صوديوم تريبوليفوسفات) في درجات حرارة مختلفة في مجال متغير بين 283.15K و 313.15K مع وجود تغير ب 10K.

لقد استعملنا مقاييس لقياس قدرة الناقلية من أجل تحديد CMC الخاص بعنصر صوديوم تريبوليفوسفات بمختلف التراكيز في درجات حرارة مختلفة (283.15, 293.15, 298.15, 303.15, 313.15K)، ولقد لاحظنا بأنه مع ارتفاع درجات الحرارة وكمية صوديوم تريبوليفوسفات نجد قيمة عالية لنسبة الناقلية.

في الأخير، نجد أن الحمض السلفوري يؤثر على التركيز الخاص بالمادة (صوديوم تريبوليفوسفات).

الكلمات المفتاحية: صوديوم تريبوليفوسفات، سلوك ناقلية المواد، الحرارة، التركيز الميسيلي الحرج.....