

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Intitulé du mémoire

*Influence des paramètres opératoires sur la
Concentration Micellaire Critique (CMC) d'un
tensioactif anionique utilisé dans la fabrication de
détergents».*

Présenté par :

M^{elle} GUESMIA Dalia

Proposé et dirigé par :

M^{me} ALLEL Nora

Promotion : 2021-2022

REMERCEMENTS

J'exprime tout d'abord, mes profonds remerciements à Allah le tout puissant, qui m'a guidé sur le droit chemin et m'a donné le courage et la volonté d'achever ce travail.

*En seconde lieu, je tiens à remercier très chaleureusement ma promotrice madame **ALLEL Nora** pour ses précieux conseil, son aide et sa gentillesse durant toute la période de travail.*

C'est avec un grand plaisir que je remercie infiniment (l'ingénieur de laboratoire Mme Chérifa ainsi que tous les laborantines et laborantins) pour leurs orientations ficelées et leur patience pour que je puisse accomplir ce modeste travail.

Je remercie également tous mes enseignants durant les années de mes études.

*Merci à tous mes collègues de la promotion de Master **GENIE CHIMIQUE***

En enfin, Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou loin à la réalisation de ce travail.

A ma famille et mes amis qui, par leurs prières et leurs encouragements, ont pu surmonter tous les obstacles.

MERCI A TOUS

GUESMIA DALIA

Dédicaces

*Je dédie ce travail à mes **PARENTS***

Abdenour et Houria

Des sentiments que j'éprouve à leur égard

Je souhaite que Dieu leur octroie une longue vie.

*A mes sœurs **Amina et Nesrine** et mon frère **Karim** et sa femme*

***Khadidja** et la petite princesse de la famille **Razane**.*

Pour leur encouragement et leur affection.

*A ma promotrice madame **ALLEL Nora***

A tous mes collègues et ami(e)s

Surtout mes amis qui étaient avec moi au labo (Hayat, Safa,

Chaima et Yasmine)

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

de succès.

ملخص

أُتاح العمل الذي تم إجراؤه تحديد التركيز المسبلي الحرج (CMC) لمادة خافضة التوتر السطحي انيونية (حمض خطي الكيل بنزين سلفونات) المستخدمة في تصنيع المنظفات و متابعة تأثير بعض معاملات تشغيل (CMC), مثل الاملاح, درجة الحموضة و درجة الحرارة عن طريق قياس الموصلية. استجاب تباين هذه المعلمات فيما يتعلق ب (LABSA) للتفسيرات النظرية لسلك خافضات التوتر السطحي الانيونية. تبلغ قيمة (CMC) ل (LABSA) ب 3 ميليمول/لتر, و تنخفض هذه القيمة مع إضافة الملح. اكتسب CMC قيمة اقل مع ارتفاع درجة الحموضة و اظهر انخفاضاً مع زيادة درجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية: الفاعل بالسطح الانبوني, CMC, موصلية المواد الخافضة للتوتر السطحي.

Résumé

Le travail effectué a permis de déterminer la concentration micellaire critique (CMC) d'un tensioactif anionique (acide linéaire alkyl benzène sulfonate) utilisé dans la fabrication de détergents et de suivre l'effet de quelques paramètres opératoires sur la CMC, tels que les sels, le pH et la température par mesure de la conductivité.

La variation de ces paramètres vis-à-vis du LABSA répondait aux explications théoriques du comportement des tensioactifs anioniques.

La CMC du LABSA est de 3 mmol/l, cette valeur a diminué avec l'ajout du sel. La CMC a acquis des valeurs plus faibles avec des pH plus élevés et a montré une décroissance avec l'augmentation de la température.

Mot clés : tensioactif anionique, CMC, conductivité des tensioactifs.

Abstract

The work carried out made it possible to determine the critical micellar concentration (CMC) of an anionic surfactant (linear acid alkyl benzene sulfonate) used in the manufacture of detergents and to follow the effect of some operating parameters on the CMC, such as salt, pH and temperature by measuring conductivity.

The variation of these parameters with respect to LABSA responded to the theoretical explanations of the behavior of anionic surfactants.

The CMC of LABSA is 3 mmol/l, this value decreased with the addition of salt. CMC acquired a lower value with higher pH and showed a decrease with increasing temperature.

Keyword: anionic surfactant, CMC, surfactant conductivity.



SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1



Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

I.1. Définition.....	3
I.2. Structure chimique des tensioactifs.....	3
I.3. Classification des tensioactifs.....	4
I.3.1. Tensioactifs anioniques	4
I.3.2. Tensioactifs cationiques	5
I.3.3. Tensioactifs amphotères	5
I.3.4. Tensioactifs non-ioniques.....	6
I.4. Propriétés des agents tensioactifs	6
I.4.1. Adsorption aux interfaces	6
I.4.2. Concentration micellaire critique (CMC).....	7
I.4.3. Solubilité.....	8
I.4.4. Températures de Krafft et de trouble	9
I.4.5. Tension superficielle	9

I.4.6. Mouillage.....	10
I.4.7. Moussage.....	11
I.4.8. Pouvoir émulsionnant.....	11
I.4.9. Pouvoir Détergent.....	11
I.4.10. Effet de la longueur de la chaîne.....	11
I.4.11 : Rapport hydrophile – lipophile.....	12
1.5. Les facteurs influençant sur la CMC.....	13
I.5.1. Effet de la température sur la CMC.....	13
I.5.2. L’effet de la présence de composé organique.....	14
I.5.3. Effet de la structure du tensioactif.....	15
I.5.4. Effet de l'ajout d'électrolyte.....	15
I.6. Domaines d’application des tensioactifs.....	16
I.6.1. Domaine de la détergence.....	16
I.6.2. Domaine cosmétique.....	16
I.6.3. Autres industries.....	17

Chapitre II : Tensioactifs Anioniques

II.1. Tensioactifs anioniques.....	18
II.2. Les différents types de tensioactif anioniques.....	18
II.3. Principaux caractères de tensioactifs anioniques.....	19
II.4. Les avantages et les inconvénients.....	19
II.5. Utilisation des tensioactifs anioniques.....	20
II.6. Acide linéaire alkyl benzène sulfonate.....	20
II.6.1. Structure chimique et composition de LABSA.....	21
II.6.2. Utilisation de l’acide linéaire alkyl benzène sulfonates (LABSA).....	22



Partie expérimental

Chapitre III : Matériel et Méthodes

III.1. Les produits utilisés.....	23
III.2. Appareillage.....	23
III.3. Préparation des solutions	24
III.3.1. Préparation de la solution d'acide linéaire alkyl benzène sulfonique	24
III.3.2 Préparation de solution de chlorure de sodium	25
III.3.3 Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium.....	25
III.4. Détermination de la CMC du LABSA	25
III.5. Suivi des paramètres influençant la CMC	26
III.5.1. Effet de l'électrolyte	26
III.5.2. Effet du pH sur la CMC.....	26
III.5.3. Effet de la température	26

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Détermination de la concentration micellaire critique (CMC)	27
IV.2. Effet de l'électrolyte sur la CMC.....	28
IV.3. Effet du pH sur la CMC	30
IV.4. Effet de la température sur la CMC	31
IV.5. Effet de l'énergie libre de Gibbs.....	34
IV.6 : Balance hydrophile/lipophile HLB.....	34
Conclusion Générale	36



Liste des figures

Figure I.1 : Représentation d'un tensioactif	3
Figure I.2 : diagramme de phase caractérisation d'un tensioactif ionique dans l'eau	9
Figure I.3 : Schéma représentant la disposition des molécules tensioactives à la surface du liquide	10
Figure I.4 : Schéma que représente le mouillage.....	10
Figure I.5 : la bulle	11
Figure I.6 : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.....	14
Figure I.7 : Utilisation des tensioactifs dans les produits cosmétiques en 2015	16
Figure II.1 : Tensioactif anionique.....	18
Figure II.2 : Exemple de tensioactif anionique.....	19
Figure II.3 : Structure chimique de LABSA	21
Figure III.1 : Solution mère de l'acide linéaire alkyl benzène sulfonates	24
Figure III.2 : Les solutions filles de LABSA	24
Figure III.3 : Mesure de la conductivité.....	25
Figure III.4 : Mesure de pH.....	26
Figure IV.1 : Conductivité en fonction de la concentration du LABSA	27
Figure IV.2 : Conductivité du LABSA en fonction de la concentration de NaCl.....	29
Figure IV.3 : CMC du LABSA pour 50 mmol de NaCl ajoutée	30
Figure IV.4 : Conductivité en fonction du pH pour différentes concentrations du LABSA	31
Figure IV.5 : Conductivité du tensioactif (LABSA) en fonction de la température....	32
Figure IV.6 : Variation de la CMC du LABSA en fonction de la température.....	33



Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différents types de tensioactif	4
Tableau I.2 : Différents types de tensioactifs anioniques.....	5
Tableau I.3 : Les fonctions des tensioactifs et leurs applications encosmétique	6
Tableau I.4 : Valeurs de constante A de l'équation de Klevens pour quelques surfactants ioniques.....	12
Tableau I.5 : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.....	17
Tableau II.1 : Les avantages et les inconvénients de tensioactif anionique.....	20
Tableau II.2 : Domaine d'application de tensioactif anionique	20
Tableau II.3 : Structure chimique et composition de LABSA.....	21
Tableau III.3 : Appareillage et verrerie utilisés.....	23
Tableau IV.1 : Conductivité de LABSA en fonction de la concentration de NaCl ajoutée.....	28
Tableau IV.2 : Variation de la CMC en fonction de la concentration de NaCl.....	29
Tableau IV.3 : Conductivité du LABSA en fonction de sa concentration et de son pH.....	30
Tableau IV.4 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations, de LABSA	31
Tableau IV.5 : Variation de la CMC et \ln CMC en fonction de la température	33
Tableau IV.6 : Energie libre de micellisation en fonction de la température	34



Liste des abréviations

CMC : Concentration micellaire critique.

C₁₈ H₃₀ O₃ S : Acide linéaire alkyl benzène sulfonâtes

°C : Degré celsius

HLB : Hydrophilic-Lipophilic-Balance

LABSA : Acide linéaire alkyl benzène sulfonâtes

M : mol/l

pH : Sigle signifiant potentiel hydrogène

Tk : Température de Krafft

T : Température

K : kelven

Introduction Générale

Introduction Générale

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 autos assemblages 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 [1].

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 [2] ; 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 [3].

Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses industries et sont également présents dans les formulations de produits de consommation courants tels que les détergents et les produits cosmétiques. Des systèmes de tensioactifs mixtes sont rencontrés dans presque toutes les applications pratiques. Ces mélanges sont issus soit de la polydispersité naturelle des tensioactifs du commerce, qui résulte d'impuretés dans les produits de départ et de la variabilité des produits de réaction au cours de leur fabrication, soit de la formulation délibérée de ces mélanges, afin d'exploiter le comportement synergique dans ces systèmes ou pour fournir des types de performances qualitativement différentes dans une formulation unique (par exemple, nettoyage plus assouplissement des tissus) [4].

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 : le pH, la température de la solution et la présence d'électrolytes [5].

L'acide linéaire alkyl benzène sulfonique (LABSA) est un tensioactif anionique couramment utilisé dans la fabrication de détergents et d'émulsifiants. Il est écologique car il peut être séché sous forme de poudre.

La problématique que nous posons dans ce travail est le suivant : Comment varie la CMC d'un tensioactif anionique utilisé dans la fabrication de détergents en fonction de paramètres physico-chimiques ?

Introduction Générale

Notre travail est subdivisé en deux parties : une partie bibliographique constituée à son tour de deux chapitres :

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

Chapitre II : Tensioactifs anionique.

Une seconde partie qui est expérimentale comprend deux autres chapitres :

Chapitre III : Matériel et méthodes

Chapitre IV : Résultats et Discussion.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Généralités sur les tensioactifs

I.1. Définition :

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Ce sont des molécules amphiphiles (Figure I.1) présentant deux parties, une partie ayant une grande affinité pour l'eau (tête hydrophile polaire) et une partie hydrophobe qui retient les matières grasses [6].

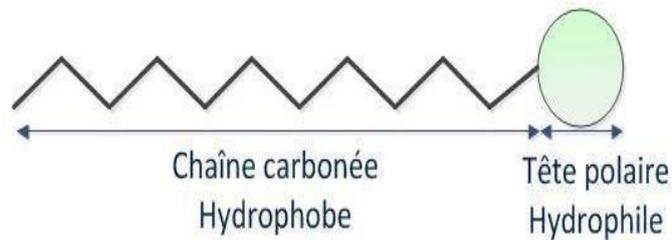


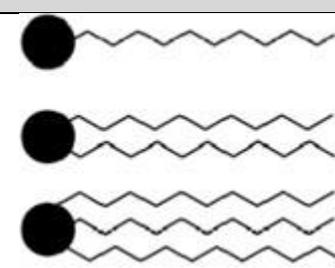
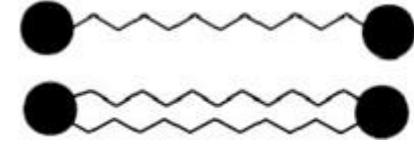
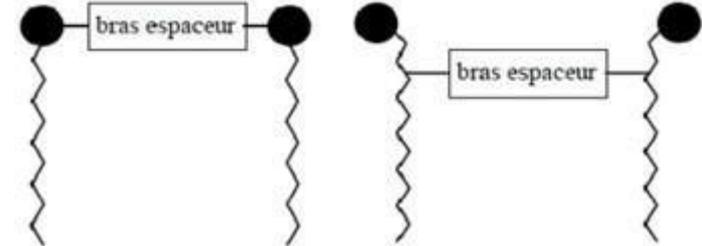
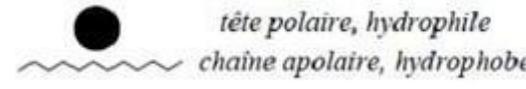
Figure I.1 : Représentation d'un tensioactif

La partie hydrophile d'un tensioactif peut porter une charge négative ou positive ou à la fois positive et négative, ou aucune charge [6].

I.2. Structure chimique des tensioactifs :

Les tensioactifs, quelle que soit la nature des têtes polaires, peuvent présenter des structures très diverses (tableau I.1). Dans le cas des tensioactifs monocaténaires, bicaténaires et tricaténaires, les têtes polaires portent respectivement une, deux ou trois chaînes carbonées. Les bolaformes, quant à eux, sont constitués de deux têtes polaires reliées par un ou deux segments hydrophobes. Enfin, les tensioactifs géminés sont constitués de deux têtes polaires portant chacune une chaîne alkyle et reliées par un segment hydrophile ou hydrophobe appelé espaceur [7].

Tableau I.1 : Les différents types de tensioactifs [8].

Structure du tensioactif	Nom
	Monocaténaire Bicaténaire Tricaténaire
	Bolaforme simple Bolaforme double chaîne
	Gémisés
	Légende

I.3. Classification des tensioactifs :

Une classification simple des agents de surface basée sur la nature du groupe hydrophile est couramment utilisée. Quatre classes de tensioactifs peuvent être distinguées, à savoir anionique, cationique, amphotère et non-ionique [9].

I.3.1. Tensioactifs anioniques :

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans les applications industrielles en raison de leur coût de fabrication relativement bas et de leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents. Pour une détergence optimale, la chaîne hydrophobe est un groupe alkyle linéaire avec une longueur de chaîne de l'ordre de 12 à 16 atomes de carbone. Les chaînes linéaires sont préférées car elles sont plus efficaces et plus dégradables que les chaînes ramifiées [9].

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

Les groupements hydrophiles les plus couramment utilisés sont les carboxylates, les sulfates, les sulfonâtes et les phosphates. Une formule générale peut être attribuée aux agents de surface anioniques selon le type de tête hydrophile (tableau I.2) :

Tableau I.2 : Différents types de tensioactifs anioniques [9]

Groupe hydrophiles	Formule générale
Carboxylate	$C_nH_{2n+1}COO^-Na^+$
Sulfate	$C_nH_{2n+1}OSO_3^-Na^+$
Sulfonate	$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$
Phosphate	$C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-Na^+$

Avec $n=8$ à 16 atomes.

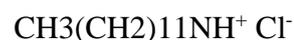
I.3.2. Tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques se dissocient en cation organique et un anion, généralement du type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. En raison de leur toxicité, ces tensioactifs ne sont utilisés que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes, possédant une charge négative. Nous avons comme exemples de cette famille [10] :

Le bromure d'hexadecyltriméthylammonium



L'hydrochloride dodecylamine



I.3.3. Tensioactifs amphotères :

Ce sont des tensioactifs qui ont à la fois un groupe fonctionnel anionique et un autre cationique, ils présentent une charge variable du positif au zwitterionique en passant par le négatif en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent. Grâce à leur capacité à supporter des charges positives et négatives ils ont généralement une grande partie hydrophile, ils sont généralement plus doux pour la peau et les yeux que les tensioactifs anioniques, cationiques et certains tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs amphotères sont utilisés dans des formulations contenant des tensioactifs anioniques ou non ioniques

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

pour modifier la solubilité, la taille des micelles, la stabilité des mousses et la viscosité de divers systèmes de nettoyage et émulsions [11].

I.3.4. Tensioactifs non-ioniques :

Les tensioactifs non-ioniques comportent une partie hydrophile non chargée, les groupements hydrophiles les plus courants sont les groupements : hydroxyle (ROH), éther (R-OR') et ester (R-CO-O-R'). Les propriétés de solubilisation dans l'eau d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe éther sont faibles comparées aux sulfates ou sulfonâtes, si un seul groupe hydroxyle ou un groupe éther est présent, la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure R ne sera que de 6 à 8 atomes de carbones avant que le produit ne devienne insoluble et présente de mauvaises propriétés tensioactives [12].

I.4. Propriétés des agents tensioactifs :

Le comportement en phase des tensioactifs est déterminant pour la formulation de produits liquides et solides et pour leurs modes d'action, ainsi il est nécessaire de connaître les propriétés essentielles de ces composés afin de déterminer leurs domaines d'application et de comprendre les phénomènes observés [13].

I.4.1. Adsorption aux interfaces :

Comme son nom l'indique, un agent de surface (tensioactif) est un composé qui s'adsorbe à une interface grâce à ses caractéristiques structurales, responsables de leur tendance à se concentrer aux interfaces et à réduire ainsi l'énergie libre interfaciale du système dans lequel ils se trouvent. Cette propriété leur confère diverses fonctions (tableau I.3) selon le type d'interfaces utilisées [14].

Tableau I.3 : Les fonctions des tensioactifs et leurs applications en cosmétique [15]

Interface	Fonction	Application en cosmétique
Eau / Air	Moussant	shampoings, nettoyants pour visage, savons
Eau / Huile	Emulsifiant	lotions, crèmes
Solide / Eau	Humidifiant	tonifiants pour la peau, lotions de beauté
Solide / Huile	Propriété antistatique	Après – shampoings

I.4.2. Concentration micellaire critique (CMC) :

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse [16]. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Ces différentes phases ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampooings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution [17].

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif ; elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température [17].

On peut mentionner quelques règles générales [17] :

- Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 10^{-5} M) sont inférieurs aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} M).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).
- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif (par exemple, dans le cas de tensioactifs polyéthoxylés, la CMC croît avec le nombre de motifs oxyéthylènes).
- La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.
- Beaucoup de formulations utilisent des mélanges de composés tensioactifs, qui s'avèrent souvent plus efficaces qu'un tensioactif unique. Cet effet de synergie, couramment rencontré dans le cas de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques, est justifié en partie par la formation de micelles mixtes. Dans ce cas, la CMC du mélange est inférieure aux CMC des tensioactifs pris séparément.

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

- Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles (on parle alors de micelles gonflées) donc la capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles.
- Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important (100 à 1000 monomères par micelle) par rapport aux tensioactifs ioniques qui se situe entre 10 et 100.

I.4.3. La solubilité :

La solubilité d'un tensioactif dépend principalement de l'équilibre entre ses parties hydrophile et lipophile qualifié par Griffin (1949) de « Hydrophilic-Lipophilic-Balance » (HLB) ; lorsque la partie hydrophobe devient plus grande ou la partie hydrophile devient plus petite ou moins polaire, la solubilité du tensioactif dans l'eau diminue tandis que sa solubilité dans l'huile augmente. Inversement, diminuer la longueur de la chaîne ou augmenter la taille ou la polarité du groupe polaire augmente la solubilité du tensioactif dans l'eau.

La plupart des tensioactifs sont pratiquement insolubles dans l'eau à une température voisine de 0°C, la solubilité augmente généralement avec la température et devient significative au-dessus d'une température spécifique appelée température ou point de Krafft, où la solubilité du tensioactifs devient égale à sa concentration micellaire critique [18]

La solubilité de certains tensioactifs non ioniques en particulier ceux contenant des groupes oxyéthylènes est considérablement réduite à haute température. Pour une concentration donnée en tensioactifs non ioniques il existe une température à laquelle la solution devient trouble, elle est appelée la température ou point de trouble, ce phénomène est dû à une agrégation micellaire provoquée par la séparation des molécules d'eau liées à l'oxygène de l'éther du groupe polyoxyéthylène à mesure que la température augmente (déshydratation) donc la solubilité dans l'eau diminue [18].

I.4.4. Températures de Krafft et de trouble :

L'influence de la température sur la formation des micelles, ainsi que sur la valeur de la CMC du tensioactif est très importante. Lorsqu'on analyse la solubilité d'un tensioactif ionique, on remarque qu'au-dessus d'une certaine température, caractéristique du tensioactif considéré, la solubilité augmente de manière considérable. Cette température appelée température de Krafft ou point de Krafft (TK) est définie pour la première fois par Krafft et coll [19]. Comme étant le point de fusion du cristal hydraté. Elle correspond en fait à la formation de micelles en présence de cristaux hydratés. Ce phénomène est illustré sur le diagramme de la (figure I.2) [20].

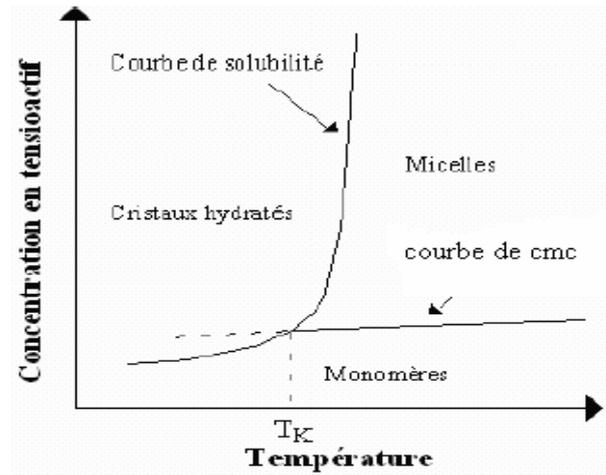


Figure I.2 : Diagramme de phases caractéristique d'un tensioactif ionique dans l'eau [21].

I.4.5. 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'aire inter faciale (A) à la température (T), au volume (v) et à la composition qui sont constants (n) [3]. (Figure I.3)

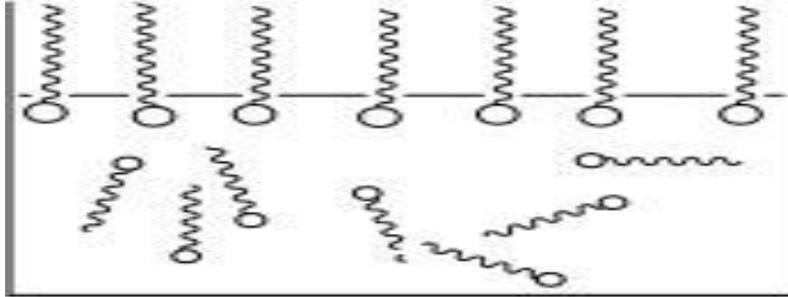


Figure I.3 : Schéma représentant la disposition des molécules tensioactives à la surface du liquide.

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 [22].

I.4.6. Le mouillage :

Le tensioactif diminue la tension inter faciale entre un liquide et un solide. Il facilite l'étalement du produit et augmente la vitesse de pénétration dans les substances poreuses. En présence d'un tensioactif la tension superficielle a baissé (la cohésion est faible), donc le liquide s'étale et le mouillage est meilleur [23]. (Figure I.4)

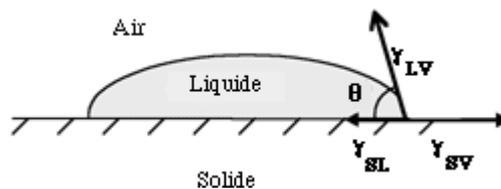


Figure I.4 : Schéma que représente le mouillage

✓ Equation de mouillage :

La **loi de Young-Dupré** donne l'expression de l'**angle de contact** statique (voir le schéma) d'une goutte liquide déposée sur un substrat solide, en équilibre avec une phase vapeur.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

I.4.7. Le moussage :

Les tensioactifs permettent d'améliorer le moussage, ils facilitent la dispersion d'un gaz (air) dans un liquide. Cette adsorption compense l'augmentation de surface due à la formation des bulles [24].

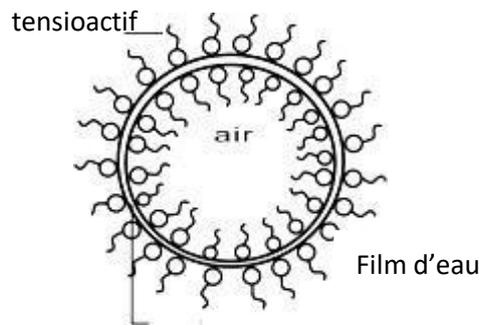


Figure I.5 : La Bulle

I.4.8. Pouvoir émulsionnant :

Ce phénomène d'adsorption fait également baisser la tension inter faciale. Il permet de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible [23].

I.4.9. Pouvoir Détergent :

Un **détergent** (ou agent de surface, détersif, surfactant) est un composé chimique, généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable d'enlever les salissures. La détersion est un élément d'hygiène fondamental, puisqu'il permet d'éliminer une grande partie des bactéries présentes sur les surfaces nettoyées, en particulier la peau, les ustensiles servant à la préparation et à la consommation des repas [25].

I.4.10. Effet de la longueur de la chaîne :

Pour les surfactants ioniques le nombre d'atomes de carbone n de la chaîne hydrocarbonée est lié à la cmc par l'équation empirique de Klevens qui traduit l'observation expérimentale que la cmc baisse d'autant plus que la chaîne s'allonge :

$$\log \text{cmc} = A - n \cdot \log 2$$

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

A est une constante qui caractérise une famille de surfactants. Le tableau (I.4) regroupe des valeurs de A pour quelques tensioactifs ioniques. Il apparaît que la valeur de A varie peu avec la nature de la tête ionique [10].

Tableau I.4 : Valeurs de constante A de l'équation de Klevens pour quelques surfactants ioniques.

Tensioactifs	T [°C]	A
Sels de potassium d'acides gras	25	1,92
Alkyl sulfates	45	1,42
Chlorures d'alkyl ammonium	45	1,79
Bromures d'alkyl triéthylammonium	60	1,77

I.4.11 : Rapport hydrophile – lipophile :

Selon Griffin [26], la HLB, comprise entre 1 et 20 permet de décrire la polarité des différentes molécules de tensioactifs. Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule: elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile.

Par conséquent une valeur de HLB proche de 1 caractérise un produit très peu soluble alors qu'une valeur supérieure à 20 indique que le produit est très soluble. Les composés dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont les plus efficaces pour détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification. Il est nécessaire de préciser que la **HLB** est déterminée à une température donnée et qu'elle peut varier de façon considérable lorsque les conditions changent.[27]

1.5. Les facteurs influençant 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 dû 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 ioniques. En effet, l'addition d'électrolytes diminue les répulsions entre les charges ioniques des têtes hydrophiles dans la micelle. Ainsi, les monomères de détergents 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 [5].

1.5.1. 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 solubilité accroit fortement. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Krafft et coll. 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(TK). Le phénomène de micellisation est illustré sur le diagramme suivant :

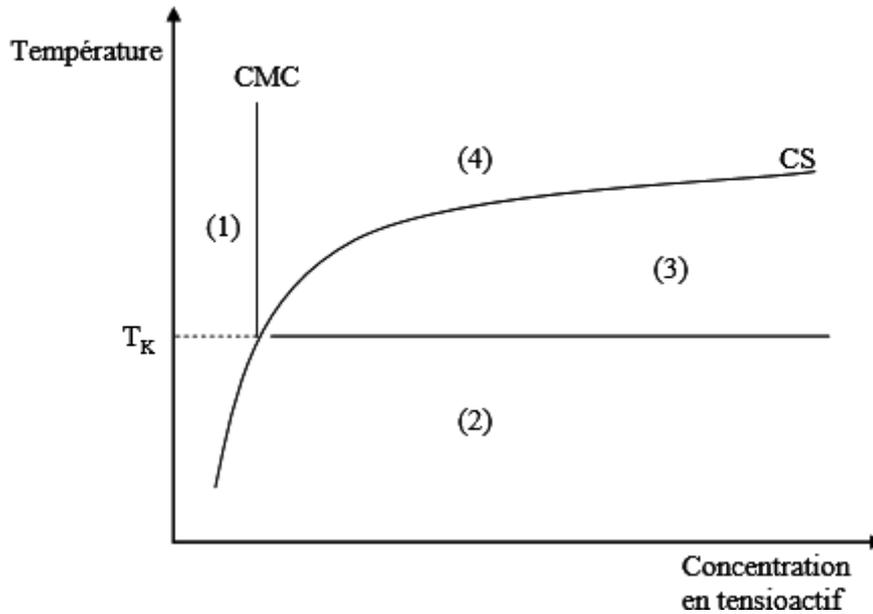


Figure I.6 : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau ; (1) : Solution aqueuse du monomère ; (2) : Phase solide + Solution du monomère ;(3): Phase solide + Solution micellaire(4) : Solution micellaire ; (CS) : Courbe de Solubilité ; (CMC) : Concentration micellaire critique.

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. Cette dernière est déterminée en repérant la température d'apparition puis de disparition d'un trouble dans une solution de tensioactif à forte concentration. Elle est dans ce cas, définie pour une concentration donnée [5].

I.5.2. L'effet de la présence de composé organique :

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 [28].

I.5.3. 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) [27].

I.5.4. Effet de l'ajout d'électrolyte :

Il est bien connu que l'addition d'un sel à une solution aqueuse surfactive diminue fortement la CMC dans le cas des surfactants ioniques. Cet effet est naturellement beaucoup moins prononcé pour les tensioactifs non ioniques. En fait, l'addition d'un sel à une solution micellaire d'un tensioactif chargé diminue la répulsion coulombienne par effet d'écrantage, ce qui permet la formation des micelles à des concentrations plus basses, et en plus facilite l'apparition des micelles cylindriques qui résultent de la croissance des micelles sphériques. Il existe une relation empirique qui relie la concentration du sel ajouté à la cmc d'un tensioactif ionique :

$$\log \text{cmc} = -a \log C_{\text{sel}} + b$$

où a et b sont des constantes liées à la nature du surfactant et du sel ajouté à la concentration [28].

I.6. Domaines d'application des tensioactifs :

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 [29].

I.6.1. Domaine 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 [30].

I.6.2. Domaine 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 [29].

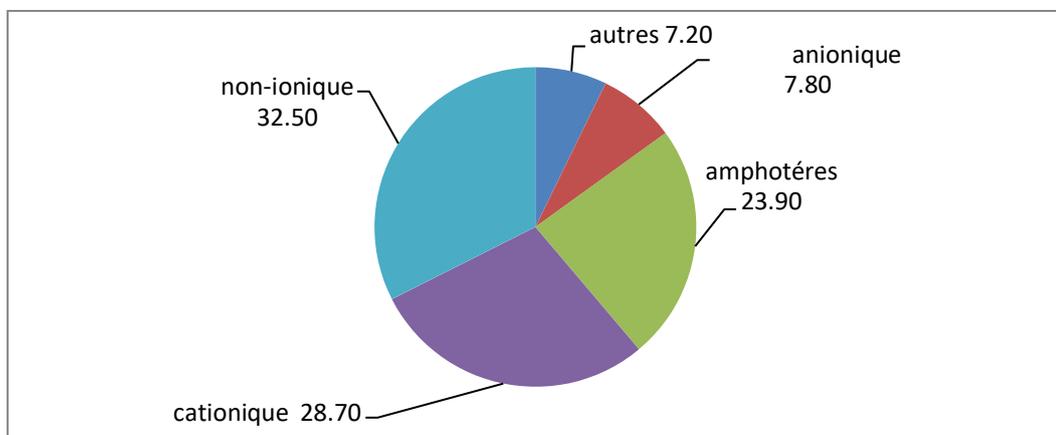


Figure I.7 : Utilisation des tensioactifs dans les produits cosmétiques en 2015 [31]

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

I.6.3. Autres industries :

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. L'énumère de manière non exhaustive les secteurs visés et l'usage qu'il en est fait [3].

Tableau I.5 : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel [8].

Type d'activité	Mode d'utilisation des tensioactifs
Cuir	propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage
Matières Plastiques	dispersion de PVC, caractère antistatique
Métallurgie	nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
Peintures	stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures anti-rouilles
Textile	lubrification des fibres, lavage et teinture des fibres traités
Phytosanitaire et Engrais	maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats

Chapitre II

Tensioactifs Anioniques

II.1. Tensioactifs anioniques :

Ils comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse (figure II.1) en l'occurrence carboxylate, sulfate, sulfonâtes ou phosphate ; ces agents tensioactifs sont les plus utilisés industriellement. Les tensioactifs anioniques sont généralement utilisés pour augmenter la durée de vie des mousses, ou comme détergents, ce qui explique leur présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampoings et, les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle [9].

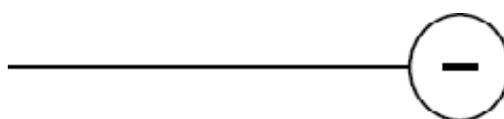


Figure II.1 : Tensioactif anionique

Exemples : - Les alkylsulfates : $R-O-SO_3^-$ avec R longue chaîne carbonée : on les appelle aussi syndets (détergents synthétiques) le dodécyl sulfate d'ammonium ou lauryl sulfate d'ammonium : $C_{12}H_{25}-O-SO_3^-$, NH_4^+ est présent dans les dentifrices, shampoings, produits pour le bain et la douche, ... - Les sulfonates : $R-SO_3^-$, Na^+ (R : longue chaîne carbonée)

II.2. Les différents types de tensioactif anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont des sels d'acides carboxyliques

$R-COO^- M^+$, résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,...) ou animale.

Peu après la première guerre mondiale, les alkylsulfates $R-O-SO_3^- M^+$ et alkyl éthersulfates $R-(O-CH_2-CH_2)_n-O-SO_3^- M^+$ ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones (Figure II.2). Le plus connue est le dodécyl sulfate de sodium (SDS) [32].

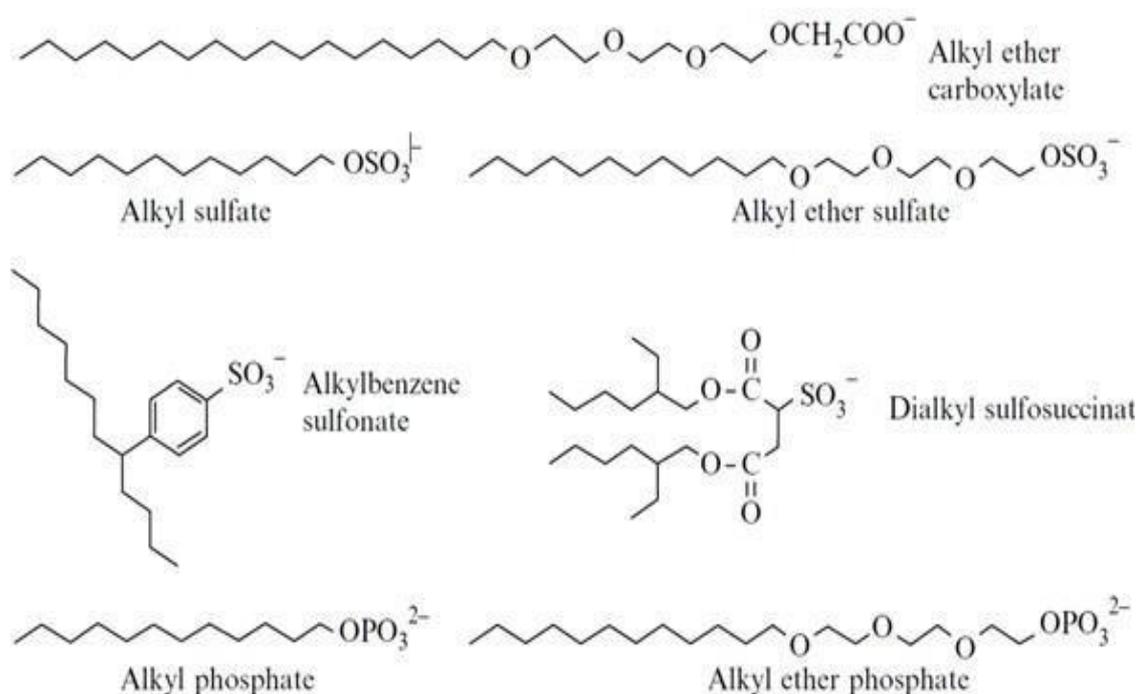


Figure II.2 : Exemples de tensioactifs anioniques.

Les détergents synthétiques à base d'ABS (alkyl benzène sulfonâtes) ont remplacé les savons pour le lavage domestique du linge car plus économiques et présentant de meilleures propriétés détergentes, même dans une eau dure. Ils furent eux-mêmes abandonnés vers les années 50 au profit de LAS (alkyls benzène sulfonâtes linéaires) plus biodégradables du fait de la linéarité de la chaîne. Outre cela ils ne produisent pas de mousses persistantes lors de leur élimination des eaux usées sans affecter leur qualité de détergents [32].

II.3. Principaux caractères de tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques ont des caractères qui facilitent leur utilisation dans différents domaines, parmi lesquels, on peut citer [8] :

- ✓ Ils sont plus courants
- ✓ Peu onéreux
- ✓ N'irritent pas la peau
- ✓ une bonne biodégradabilité

II.4. Les avantages et les inconvénients :

Tableau II.1 : Les avantages et les inconvénients de tensioactifs anioniques

Les avantages	les inconvénients
<ul style="list-style-type: none">- Très bon pouvoir moussant.- Bon pouvoir détergent.	<ul style="list-style-type: none">- Manquent de douceur.- Peu démêlant.

II.5. Utilisation de tensioactifs anioniques :

On résume l'utilisation de tensioactifs anioniques dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Domaine d'application de tensioactifs anioniques [32].

Tensioactif	Domaine d'application
Savons	<ul style="list-style-type: none">• Détergents• Plastique• Anti-corrosion
sulfates	<ul style="list-style-type: none">• Moussants, détergents, insecticides.• Pharmacie
Ethers sulfates	<ul style="list-style-type: none">• Cosmétiques• Détergents, antistatiques, agents moussants dispersants dans divers domaines.
Sulfosuccinates	<ul style="list-style-type: none">• Emulgateurs dans la polymérisation, en cosmétique (souvent en combinaison avec des éther sulfates ou sulfates).• Emulsifiants

Remarque :

Le surfactant utilisé lors de ce travail est un tensioactif anionique Acide linéaire alkyl benzène sulfonâtes :

II.6. Acide linéaire alkyl benzène sulfonate :

L'acide linéaire alkyl benzène sulfonates - LABSA est un tensio-actif universel, concentré et très délicat parce que lorsque de l'eau est ajoutée au LABSA liquide elle se transforme en une solution solide, avec un niveau de biodégradabilité élevé. Il est le plus souvent disponible en tant que produit intermédiaire pour neutraliser par les bases les sels correspondants. Il est utilisé surtout dans des lessives et des produits de nettoyage pour foyers et industrie [33].

II.6.1. Structure chimique et composition de LABSA :

Tableau II.3 : Structure chimique et composition de LABSA.

Le nom chimique	Linéaire alkyl benzène sulfonique acide (LABSA)
Formule moléculaire	$C_{18}H_{30}O_3S$
Poids moléculaire	326.49g/mol
Point de fusion	10° C
Point d'ébullition	315° C
La densité relative	1,05 g/ml
Couleur	Liquide marron visqueux

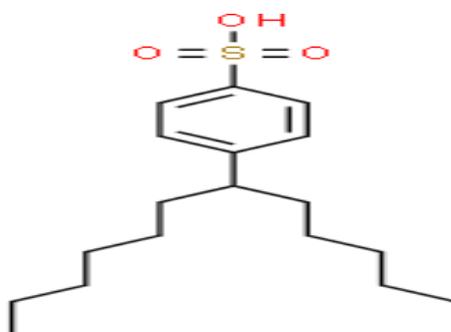


Figure II.3 : Structure chimique de LABSA.

II.6.1. Utilisation de l'acide linéaire alkyl benzène sulfonâtes (LABSA) :

L'acide linéaire alkyl benzène sulfonâtes - LABSA est le tensio-actif anionique le plus souvent utilisé, servant à la fabrication de lessives et produits de nettoyage liquides et en poudre pour les foyers et l'industrie. Il est disponible en tant que produit intermédiaire pour la neutralisation consécutive [33].

Chapitre III

Matériel et Méthodes

III.1. Les produits utilisés :

- **Tensioactif anionique** : Acide linéaire alkyl benzène sulfonique $C_{18}H_{30}O_3S$.
- **Chlorure de sodium** : NaCl, masse molaire 58.44 g/mol.
- **Hydroxyde de sodium** : NaOH, masse molaire 40g/mol.

III.2. Appareillage :

Tableau III.1 : Appareillage et verrerie utilisés.

Appareil	Type et emploi	Appareil	Type et emploi
Etuve 	Type : Mammert Emploi : séchage de la verrerie après rinçage	PH-mètre 	Type : Inolab Emploi : Ajustement du pH
Balance 	Type : Sartorius Emploi : pesée des réactifs utilisés	Conductimètre 	Type : Inolab Emploi : mesurer la conductivité du tensioactif.
Thermomètre 	Emploi : Ajustement de température.	Agitateur et plaque chauffante 	Type : Béante instrument Emploi : agiter et chauffer les solutions.

III.3. Préparation des solutions :

III.3.1. Préparation de la solution d'acide linéaire alkyl benzène sulfonique :

Pour préparer une solution mère de LABSA de concentration de $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, on a dissous 1.7 g de LABSA dans 500 ml d'eau distillée.



Figure III.1 : Solution mère de l'acide linéaire alkyl benzène sulfonate.

A partir de la solution mère obtenue, on a fait des dilutions pour les concentrations suivantes : 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 mmol/l correspondant aux volumes suivants : 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 ml.



Figure III.2 : Les solutions filles de LABSA.

III.3.2 Préparation de solution de chlorure de sodium :

On a préparé une solution mère de NaCl avec une concentration de 0.2 mol.l⁻¹, Pour cela on a dissous 11.7 g de NaCl dans 1000 ml d'eau distillée.

A partir de la solution mère obtenue, on a fait des dilutions pour obtenir les différentes concentrations : 50, 100, 150 et 200 mmol/l.

III.3.3 Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium :

Une solution mère de NaOH a été préparée avec une concentration de 0.1 mol.l⁻¹, Pour cela on a dissous 1 g de NaOH dans 250 ml d'eau distillée.

III.4. Détermination de la CMC du LABSA :

Pour déterminer la concentration micellaire critique, on a suivi un protocole d'étude conductimétrique des solutions déjà préparées. On a mesuré la conductivité de l'eau distillée, ensuite celle des solutions de tensioactif à différentes concentrations, ce qui nous a permis de tracer la courbe permettant de donner la valeur de la CMC.



Figure III.3 : Mesure de la conductivité.

III.5. Suivi des paramètres influençant la CMC :

III.5.1. Effet de l'électrolyte :

Pour chaque concentration de tensioactif, on ajoute différents volumes de NaCl correspondant chacun à une concentration donnée et on mesure la conductivité, ce qui nous permet de suivre l'effet du sel sur le LABSA.

III.5.2. Effet du pH sur la CMC :

On prend les concentrations du tensioactif préparées précédemment et on ajoute progressivement la solution de NaOH avec agitation afin d'atteindre les pH suivants : 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 13 et on mesure la conductivité.



Figure III.4 : Mesure du pH

III.5.3. Effet de la température :

a) A basse température :

Pour chaque concentration de LABSA, on refroidit jusqu'aux basses températures (10 et 15°C) et on mesure la conductivité pour chacune.

b) Température élevé :

On prend les mêmes concentrations de LABSA, on chauffe jusqu'aux températures suivantes : 30, 35, 40, 50 et 60°C et on mesure la conductivité pour chaque température.

Chapitre IV

Résultats et Discussion

IV.1. Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) :

Il est toujours utile de connaître la valeur de la CMC d'un tensioactif dans des conditions déterminées. De nombreuses propriétés de solutions tensioactives telles que la conductivité changent de manière brutale à la CMC.

Pour déterminer la valeur de la CMC pour le tensioactif étudié LABSA, on a mesuré la conductivité pour différentes concentrations. Les résultats sont traduits par la courbe donnée sur la figure (IV.1).

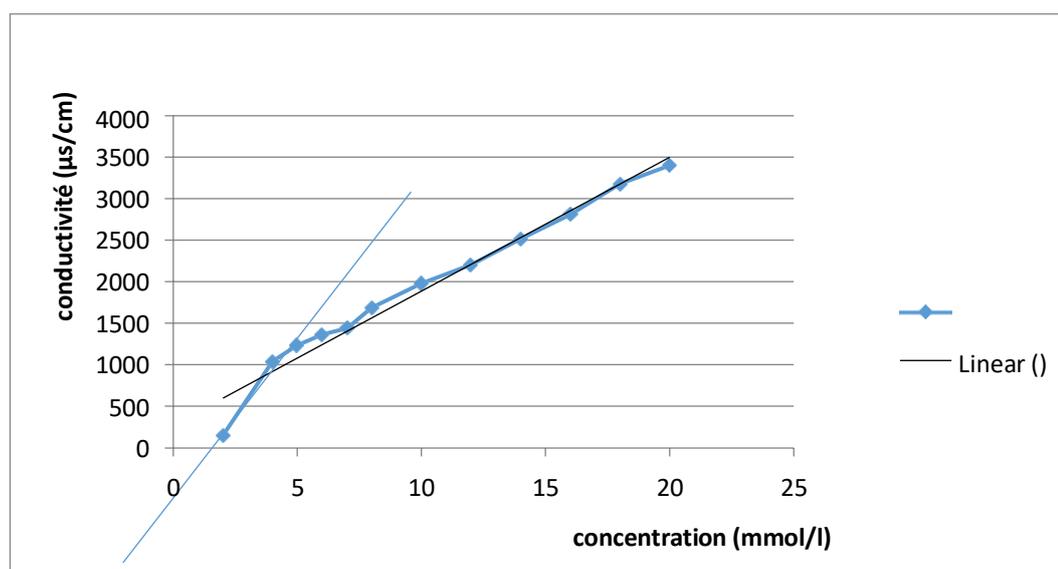


Figure IV.1 : Conductivité en fonction de la concentration du LABSA.

L'allure de la courbe obtenue correspond à nos attentes et la CMC peut ainsi être lue graphiquement. La valeur de la CMC est de 3 mmol/l , c'est une valeur logique pour un tensioactif anionique.

En y injectant des tensioactifs ioniques (avec des charges libres), la conductivité en sera d'autant plus affectée.

Dans le cas idéal, en dessous de la CMC, les molécules de tensioactifs sont totalement dissociées les unes des autres, la conductivité devrait donc être une fonction linéaire de la concentration. Au-dessus de la CMC elle devrait rester constante et donc indépendante de la concentration en tensioactif, indiquant que tout excès d'anions se trouve sous forme micellaire et que la concentration en ions libre est restée constante (correspondant à la valeur de la CMC). En réalité les allures ne sont pas exactes, mais ces tendances restent bien observables.

IV.2. Effet de l'électrolyte sur la CMC :

L'addition d'un sel à une solution aqueuse surfactive diminue fortement la CMC pour les tensioactifs ioniques. L'électrolyte a tendance à réduire les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires et rend ces surfactants plus hydrophobes et donc il augmente les interactions qui favorisent la formation des agrégats micellaires à de faibles concentrations et par conséquent, la CMC diminue.

Au début on a ajouté de très faibles concentrations de NaCl à différentes concentrations de tensioactif mais les variations étaient insignifiantes. Pour cela, on a pris des solutions plus concentrées en sel qu'on a ajoutées aux solutions de tensioactif, les résultats sont illustrés sur le tableau ci-dessous.

Pour obtenir ces concentrations sur lesquelles je travaille maintenant, j'ai fait de nombreuses expériences jusqu'à ce que je les obtienne.

Tableau IV.1 : Conductivité du LABSA en fonction la concentration de NaCl ajoutée.

LABSA Mmol.l ⁻¹	Conductivité (µs/cm)			
	50mmol/l	100mmol/l	150mmol/l	200mmol/l
0.001	4570	7530	9350	10600
0.002	4810	7600	9500	10730
0.003	5170	7860	9620	10890
0.004	5350	7960	9710	10990
0.005	5600	8110	9900	11020
0.006	5850	8250	10140	11450
0.007	5970	8550	10230	11690

Ces résultats ont été traduits par les courbes données sur la figure (IV.2)

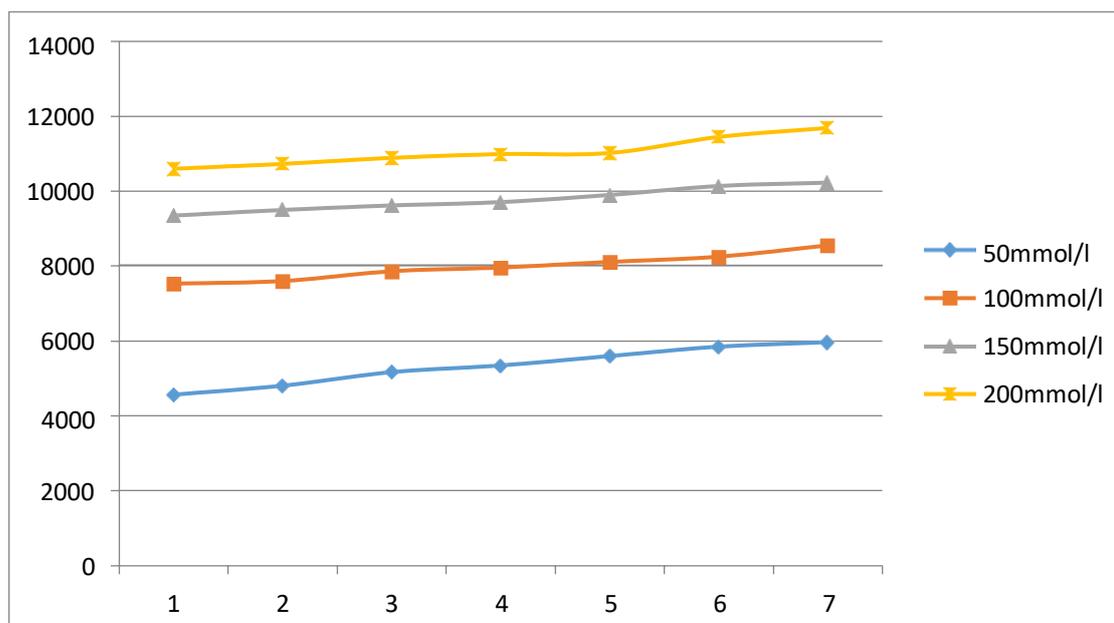


Figure IV.2 : Conductivité du LABSA en fonction de la concentration de NaCl.

Pour chaque concentration de NaCl, on a déterminé la CMC par l'intersection des deux pentes de chaque graphe. On résume les valeurs de la CMC et ln CMC dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Variation de la CMC en fonction de la concentration de NaCl.

concentration de NaCl.	CMC (mol.l ⁻¹)
50	0.006
100	0.005
150	0.004
200	0.003

D'après les courbes, l'ajout de l'électrolyte a augmenté la conductivité du tensioactif pour chacune de ses concentrations étudiées, on remarque clairement que la CMC a diminué par rapport à celle déterminée initialement, ce qui correspond au comportement des tensioactifs en présence d'un sel.

La CMC a été déterminée pour chaque concentration de l'électrolyte ajoutée suivant la figure (IV.3).

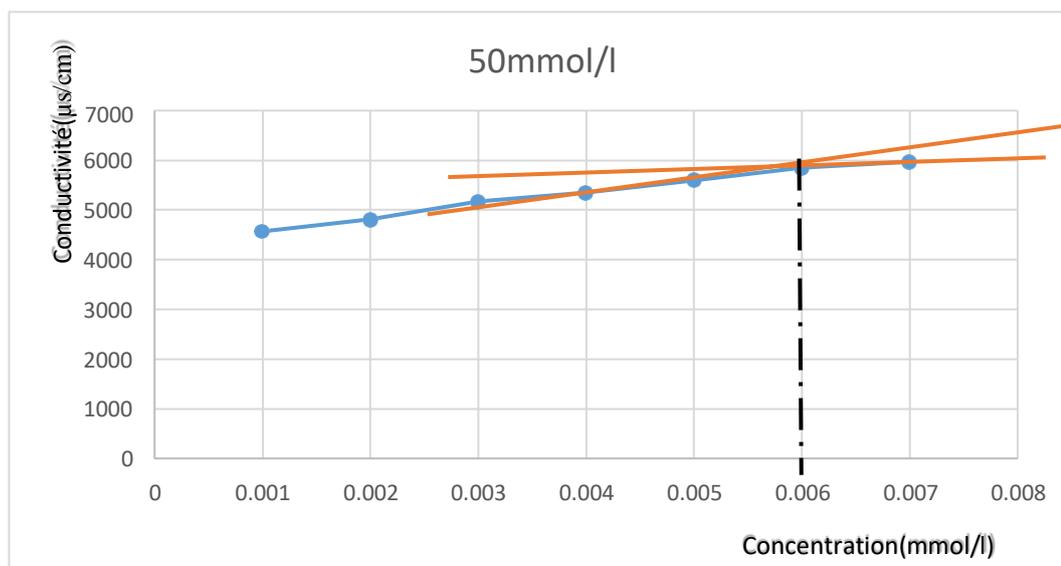


Figure IV.3 : CMC du LABSA pour 50 mmol/l de NaCl ajoutée.

IV.3. Effet du pH sur la CMC :

On a d'abord mesuré le pH du tensioactif étudié LABSA qui était acide avec une valeur d'environ 1, on a ajouté une solution de NaOH à faibles volumes (goutte à goutte) aux différentes concentrations de tensioactif et on a mesuré la conductivité pour différentes valeurs de pH. Les résultats de cette expérience sont donnés par le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Conductivité du LABSA en fonction de sa concentration et du pH.

LABSA (mol.l ⁻¹)	Conductivité (µs/cm)				
	4	6	8	10	12
0.001	63,9	72,4	90,1	93,8	659
0.002	132,3	144,5	150,5	159,5	776
0.003	193,7	185,1	181	200	885
0.004	236	219	226	235	1020
0.005	266	248	259	262	1082
0.006	301	293	327	309	1100
0.007	352	328	345	345	1137

La représentation graphique de ces résultats est donnée par la figure (IV.3).

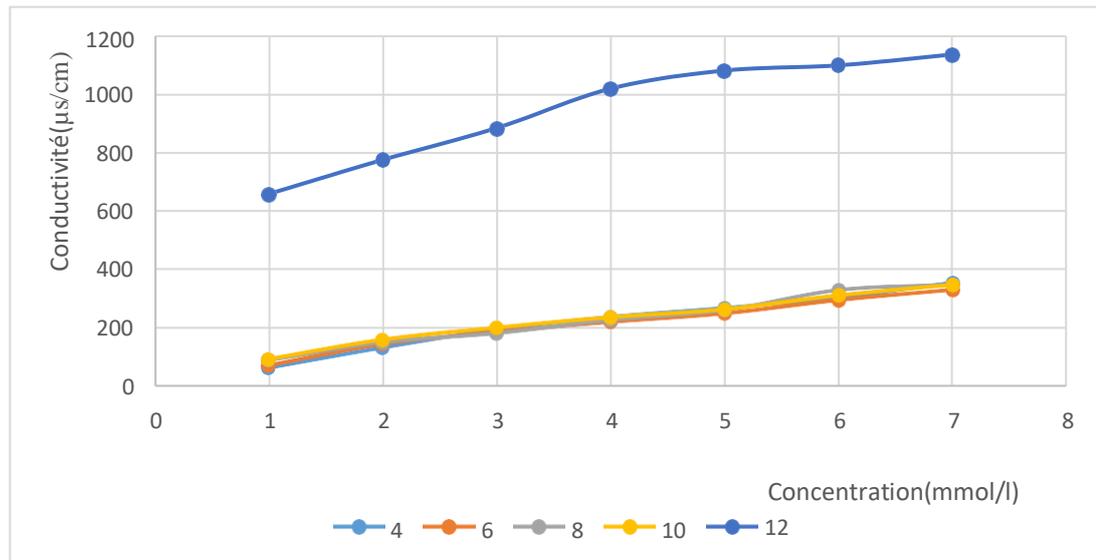


Figure IV.4 : Conductivité en fonction du pH pour différentes concentrations du LABSA.

On remarque sur cette figure l'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration du tensioactif pour chaque valeur du pH.

En calculant la CMC par la méthode des intersections, on trouve des CMC inférieures à celle du tensioactif avant l'ajout de la base, ce qui explique que LABSA qui est un acide linéaire sulfonique peut acquérir des valeurs de CMC plus faibles au milieu basique.

IV.4. Effet de la température sur la CMC :

L'effet de la température sur la CMC est complexe et dépend de la nature du surfactant ; la CMC montre une faible décroissance avec la température.

On a varié la température pour chaque concentration de tensioactif et on a mesuré la conductivité, les résultats sont illustrés sur le tableau ci-dessous.

Tableau IV.4 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations de LABSA.

LABSA (mol.L ⁻¹)	Conductivité (µs/cm)						
	10°C	15°C	30°C	35°C	40°C	50°C	60°C
0.001	289	267	258	250	249	243	238
0.002	664	622	619	605	592	588	582
0.003	895	830	805	787	779	774	767
0,004	1090	1049	976	962	956	940	895
0,005	1258	1211	1130	1103	1092	1084	1074
0,006	1439	1375	1288	1265	1258	1252	1235
0,007	1536	1509	1403	1380	1370	1353	1328

Les courbes représentant la conductivité de chaque concentration à différentes températures sont données par la figure (IV.4).

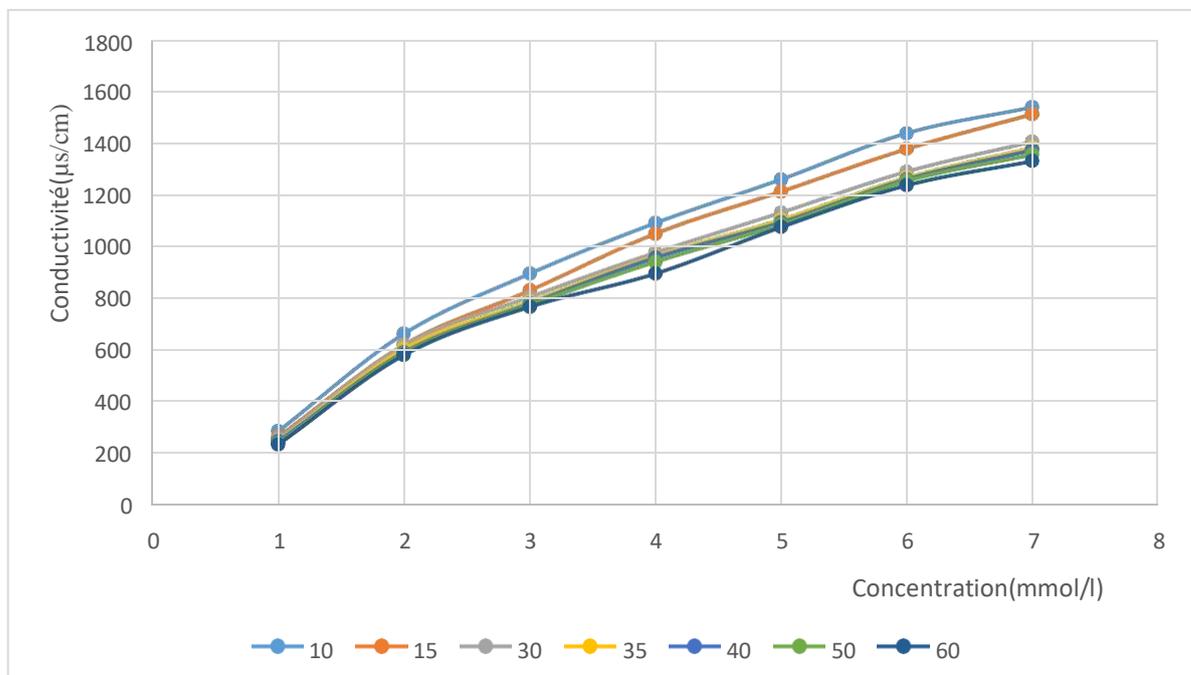


Figure IV.5 : Conductivité du tensioactif (LABSA) en fonction de la température.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Pour chaque température, on a déterminé la CMC par l'intersection des deux pentes de chaque graphe. On résume les valeurs de la CMC et \ln CMC dans le tableau IV.4.

Tableau IV.5 : Variation de la CMC et \ln CMC en fonction de la température

Température(K)	CMC (mol.l ⁻¹)	\ln CMC
283	0.006	-5.11599
288	0.0055	-5.20300
303	0.005	-5.29831
308	0.0045	-5.40367
313	0.004	-5.52146
323	0.0035	-5.65499
333	0.003	-5.80914

Le comportement de la CMC est justifié par les forces responsables de la micellisation des molécules de tensioactif, la figure (IV.5) montre ce comportement.

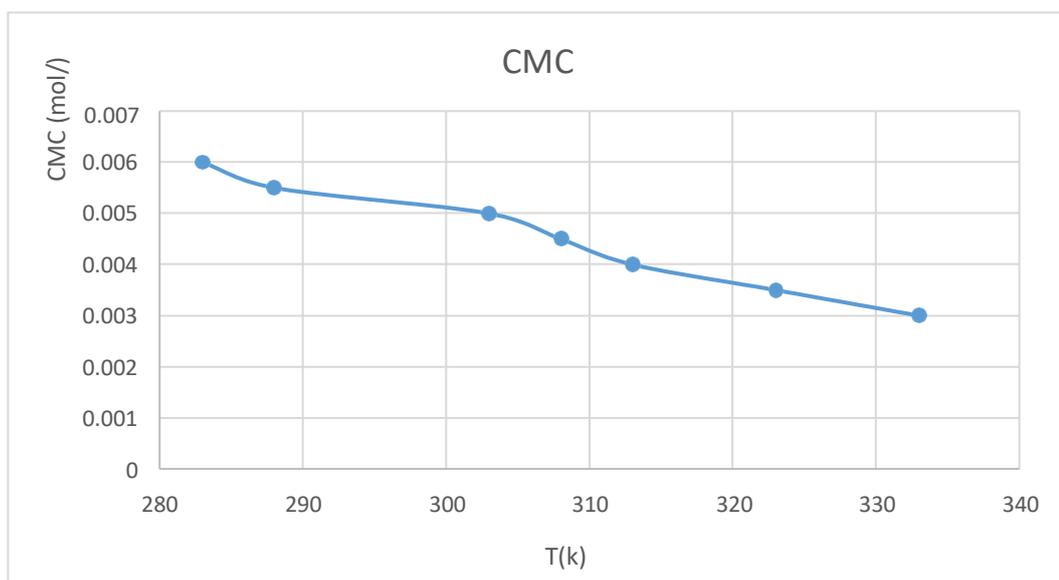


Figure IV.6 : Variation de la CMC du LABSA en fonction de la température.

Les interactions hydrophobes entre les queues favorisent la micellisation mais la température influe largement sur ces forces car, à basse température, les chaînes alkyles de tensioactif prennent des conformations de telle sorte qu'elles minimisent le volume occupé par ces molécules, ce qui minimise les interactions hydrophobes entre les queues et explique les valeurs élevées de la CMC à basses températures.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Les valeurs de la CMC déterminées à différentes températures peuvent être utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques de la micellisation.

IV.5. Effet de l'énergie libre de Gibbs :

Cet effet est déterminé par un paramètre thermodynamique appelé énergie libre standard de formation de micelles :

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln CMC$$

L'évolution d'un système thermodynamique vers un état d'équilibre est conditionnée par l'inégalité $\Delta G < 0$, ce qui traduit une tendance naturelle à se contracter. La surface libre diminue pour être à l'équilibre thermodynamique.

$$dG < 0 \Rightarrow dA < 0 \text{ car } \gamma > 0$$

Tableau IV.6 : Energie libre de micellisation en fonction de la température

Température (K)	CMC (mmol/l)	ΔG_m° (kJ/mol)
283	0.006	-12.037
288	0.0055	-12.458
303	0.005	-13.347
308	0.0045	-13.837
313	0.004	-14.368
323	0.0035	-15.186
333	0.003	-16.082

L'énergie libre de micellisation diminue légèrement en fonction de la température pour se stabiliser à des valeurs de plus en plus élevées.

IV.6 : Balance hydrophile/lipophile HLB :

Pour les tensioactifs ioniques, elle est donnée par la relation :

$$HLB = 20 \times \frac{\text{masse molaire de la partie hydrophile}}{\text{masse molaire la molécule}}$$

Dans notre cas, on :

$$HLB = 20 \times 157/326.49$$

$$HLB = 10$$

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Théoriquement, un détergent doit avoir un HLB (13-15) et un mouillant (7-9) donc le LABSA peut être considéré comme un tensioactif ayant un pouvoir détergent et mouillant mais ne peut pas être utilisé seul.

Notre objectif est de trouver le pourcentage optimal du LABSA dans un mélange mixte pour la fabrication de détergents.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude est de suivre le comportement d'un tensioactif anionique qui est l'Acide Linéaire Alkyle Benzène Sulfonate (LABSA) utilisé dans la fabrication des détergents.

Nous avons donc déterminé sa concentration micellaire critique (CMC) et suivre la variation de cette dernière en fonction de l'ajout d'un sel (NaCl) et de la température. Le pH de ce tensioactif est très acide, nous avons donc essayé de l'augmenter vers des valeurs basiques et suivre son évolution.

Le suivi de ces paramètres a été effectué selon un protocole d'étude conductimétrique pour différents concentrations car on est en présence d'un tensioactif ionique

On a conclu que :

- La conductivité du tensioactif (LABSA) augmente avec l'augmentation de la concentration
- La CMC de LABSA est de 3mmol/l.
- La conductivité du milieu considéré (solutions de tensioactif) augmente avec l'augmentation de la température, du pH et de l'électrolyte.
- La CMC de LABSA diminue lorsque la concentration des électrolytes ajoutés augmente.
- La CMC de LABSA diminue avec l'augmentation de la température et même du pH.

Parmi les paramètres thermodynamiques, nous avons calculé l'énergie libre standard de micellisation qui a donné des valeurs décroissantes en fonction de la température, ce qui confirme que la surface libre diminue avec la formation des micelles donc une diminution de la CMC.

Pour la balance hydrophile/ lipophile (HLB), le LABSA a donné une valeur de 10 qui lui permet d'être considéré comme un très bon mouillant mais pour la détergence, ce tensioactif ne peut pas être utilisé seul dans la fabrication des détergents ménagers. Il doit donc être couplé à un tensioactif non- ionique pour augmenter son pouvoir détergent.

Conclusion Générale

Perspectives :

Les tensioactifs biodégradables ont occupé une place importante dans différents domaines industriels notamment la fabrication des détergents, nous comptons étudier des micelles mixtes (anioniques-nonioniques) et trouver les pourcentages adéquats afin d'aboutir à une formule permettant de fabriquer un détergent avec de grands pouvoirs de détergence et de mouillage.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] : Wissam moussa. Etude multi-échelle de la structuration de copolymères cationiques en peigne .Thèse de doctorat, Spécialité Chimie et physico-chimie des polymeres.132p, 2010
- [2] : Nogueir Aduarte Lindemberg de Jesus D. 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, 2005.
- [3] : Epone lingome Nouveaux agrotensioactifsglycolipidiques : Synthèse, propriétés physico-chimique et application en polymerisation. Thèse de doctorat, Ecoledoctorale de chimie de Lyon.288p. 2011.
- [4] : Tarik Ouaddar ; Etude des propriétés émulsifiant de mélange de tensioactifs vis-à-vis d'huiles utilisées en cosmétique, Mémoire de mastère ; université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [5] : Mesaad Ahlem et Hallab Wefa ; L'effet de la température sur les propriétés(CMC) de tripolyphosphate de sodium (STPP) ; mémoire master académique, université Mohamed Boudiaf - M'SILA.
- [6] :Talbi. Z «extractions de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradable et liquide ioniques.», thèse de doctorat, Université d'Oran - Mohamed-Boudiaf, (2017).
- [7]: Menger, F.M. and C.A. Littau, J. Am. Chem. Soc., 1991. **113**: p. 1451-1453.
- [8] : Mr Hadj Mohammed Ahmed «Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant » mémoire master, université Tlemcen- ABOU-BAKR BELKAID
- [9] : Tadros.T.F « Applied Surfactants, Principles and Applications », Wiley-VCH, (2005).
- [10] : **Sardi.A** « effet de la nature de la chaine hydrophobe sur les propreté d'un systeme mixte non ionique fluoré /cationique », mémoire magister université d'oron .
- [11]: Farn.R.J « Chemistry and Technology of Surfactants », Wiley-Blackwell, (2006).
- [12]: Porter.M.R « Handbook of Surfactants », Springer US, (1991).[13]. LARPENT.C « Tensioactifs », Techniques de l'ingénieur, Traité Constantes physicochimiques, (1995).

Références Bibliographiques

- [14] : Myers.D « Surfaces, Interfaces And Colloids. Principles and Applications », Wiley-VCH (1999).
- [15]: Nakama Kishi Kasei.Y and Co., «Surfactant », Cosmetic science and technology, pages 231-244(2017)
- [16] : Chantal LARPENT. © Techniques de l'Ingénieur Doc. K 342; (1995).
- [17]: Holmoberg, K; Jonsson , B; kronberg ; Lindman , B. John Wiley et Sons Ltd; (2003).
- [18]: Broze.G « Handbook of Detergents, Part A – Properties », Surfactant Science Series (1999).
- [19]: F. Krafft, H. Wiglow, Ber, Otsch, Chem, Ces, 28, 1895
- [20] : C.Satge, «Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides», Thèse de doctorat, Univ.Limoges, Limoges, 2002.
- [21]:N. A. Mazer, M. C. Carey, G. B. Benedek, J. Phys. Chem. 80, 1075, 1976.
- [22] : Salager J.L.;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 (1993).
- [23] : Estelle Mayot, «monobactames et triazoles fluorocarbones amphiphiles : vers des systemes cationiques a propriétés multiples », thèse de doctorat, université henri poincaré en chimie et physicochimie moléculaires. P25 (2007).
- [24]: Becher P.; « Emulsion Theory and Practice » ; Reinhold ;New York ;1966
- [25]: <https://www.techno-science.net/>
- [26]: ANDO H., IHII M., KAYANO M., WATANABE S. Drug Dev. Ind. Pharm. 21, 19,2227- 2237; (1995).
- [27] : Romain Bordes, Thèse de doctorat, L'université de Toulouse, France ; (2007).
- [28] : Radhouane CHAGHI; étude de la solubilisation des produits organiques a faible masse moléculaire dans un système micellaire (interaction soluté-micelle par résonance magnétique nucléaire du proton et microcalorimétrie de dilution).212p , 2007.
- [29] : Quack J.M., et Trautmann M., Tenside Detergents, 6, 284, (1985).
- [30] : Delmas A., La Recherche 250, 24, 25, (1993).

Références Bibliographiques

[31] : Acmite Market Intelligence, Market Report, « Global Surfactant Market » 4^t Edition, April (2016).

[32] : Mammeri Yazid mémoire, Mémoire de magister, L'universite Mentouri – Constantine - Alger ; (2010).

[33] : (czech-trade.fr)