

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de technologie

Département de chimie industrielle



MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

En vue l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés

Option : Matériaux et Produits Organiques Industriels

*Thème*

Synthèse de tensioactifs cationiques : Sels d'imidazoliniums

Présenté par :

ABDI ASMA

Proposé et dirigé par :

Mr. DJALAB ABDELKADER

Blida : Novembre 2012



## *Dédicace*

*A ceux que j'aime jusqu'aux frontières de l'imagination:*

*A ma très chère maman, pour m'avoir toujours donné envie de réussir et être  
toujours là quand il faut.*

*A mon cher papa.*

*A ma grand mère que dieu la protège*

*A ma tante adorée et son mari*

*A mon cher oncle et sa femme*

*A mes trois frères Amine, Walid et Khalil*

*A Adnane*

*A ma chère amie Farah merci pour ton amitié et ton soutien*

*Recevez ce mémoire en guise de remerciement et témoignage de mon amour.*

*A mes ami(e)s : Radia, Mohamed, Asma, Imene , Hanane, Fati, Salma, Hadjer,  
Fayçal, Sarah*

*A tous ceux qui m'ont fait profiter de leurs connaissances et expériences.*

*Abdi Asma*

## *Remerciement*



*Je remercie tout d'abord ALLAH, le tout puissant Qui m'a fourni l'aide et la confiance pour réaliser ce travail.*

*Mes profonds remerciements à Monsieur le promoteur Djalab Abdelkader, pour la finesse de ses attitudes sur le plan humain et scientifique. Ses remarques successives m'ont permises d'améliorer les différentes versions de ce travail.*

*Je tiens à remercier très sincèrement les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.*

*Je remercie chaleureusement mes amies qui ont toujours répondu présent*

*Sans oublier ma chère maman et mon cher papa qui m'ont toujours soutenu et apporter un soutien moral*

*Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Abdi Asma*

## *Résumé*

*L'objectif principal de ce travail étant la valorisation d'un composé hétérocyclique à cinq chaînons, préparé dans notre laboratoire, en le transformant en un tensioactif cationique de type sel d'imidazolinium. Deux composés tensioactifs ont été synthétisés à partir de deux imidazolines grasses dont la chaîne hydrophobe comportant un radical de  $R = C_{15,17}$ . L'agent d'alkylation étant le bromure d'éthyle.*

*Les produits de synthèse obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles. Nous étions limités à la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/SM). Une étude physico-chimique de ces composés, a permis la détermination de la concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs obtenus. Ce travail a été ponctué par un test de moussage et de solubilité.*

*Mots clés : imidazolines , tensioactifs cationiques , alkylation*

## ***Abstract***

*The main objective of this work is the valorization of a five-membered heterocyclic compound, prepared in our laboratory, transforming it into a cationic surfactant imidazolinium salt. Two surface-active compounds were synthesized from two fatty imidazolines which whose hydrophobic chain radical of  $R = C_{15, 17}$ . The alkylating agent is ethyl bromide.*

*The products obtained were characterized by the usual spectroscopic methods. We were limited to infrared spectroscopy (FTIR) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC / MS). A physico-chemical study of these compound has allowed the determination of the critical micelle concentration (CMC) surfactants obtained. This work was marked by a frothing test and solubility.*

*Keywords: Imidazolines, cationic surfactant, alkylation*

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تعزيز مركب غير متجانس بخمس حلقات ، الذي أعد في مختبرنا وتحواله إلى أملاح سطحية موجبة فقد تم تصنيع اثنين من هذه المواد ذات النشاط السطحي باستعمال اثنين اميدازلين دهنية ذات سلسلة هيدروفوب تشمل الجذرين المؤكل المستعمل برومر اتيلان

تحليل المواد المحصل عليها بالأشعة تحت الحمراء و التحليل الكتلي الشامل بالإضافة إلى دراسة الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات قد سمح بتحديد تركيز هذه المركبات. ثم شهد هذا العمل اختبار رغوي و الذوبان.

كلمات البحث

اميدازلين , الكلة ,املاح سطحية موجبة

# ***SOMMAIRE***

## **Listes des figures et des tableaux**

**Introduction générale.....1**

## **Chapitre I : Etude bibliographique - Généralité sur les tensioactifs**

I.1.Qu'est-ce qu'un tensioactif ?.....	3
I.1.1. un peu d'histoire.....	3
I.1.2.définition.....	3
I.1. 3 .Structure chimique des tensioactifs .....	4
I.1. 4.comportement de tensioactif .....	5
I.1.5. classification des tensioactifs.....	6
1) Les tensioactifs anioniques.....	6
2) Les tensioactifs non ioniques.....	6
3) Les tensioactifs cationiques .....	7
4) Les tensioactifs amphotères .....	7
5) Les tensioactifs naturels.....	8
I.1.6. Propriétés des tensioactifs .....	9
a. Mouillage .....	9
b. Moussage.....	9
c.Pouvoir émulsionnant.....	10
d. Adsorption aux interfaces.....	10

e.Autoagrégation ou micellisation.....	10
I.1.7.Les micelles .....	10
➤ Concentration micellaire critique (CMC).....	10
➤ Les différents types de micelle.....	10
➤ Facteurs influençant la CMC.....	11
1. Effet de la structure de tensioactif.....	11
2. Effet de l'ajout d'électrolyte .....	11
3. Effet d'un additif organique.....	12
4. Effet de la température.....	12
5. La balance hydrophile-lipophile (HLB).....	12
I.1.8.Production de différentes classes de tensioactifs .....	13
I.1.9. Les différents secteurs d'utilisation des tensioactifs et leurs productions... ..	14
I.1.10. Nuisance des tensioactifs dans les eaux.....	14

## **Chapitre II : Les tensioactifs cationiques**

II .1. Introduction.....	17
II .2. Les différents types .....	17
II . 3. Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs cationiques .....	19
II .4. Utilisation des tensioactifs cationiques .....	19

## **CHAPITRE III : Les Imidazoliniums**

III.1. Introduction.....	21
III .2. Les 2-alkyl imidazolines.....	21
III.3. Les imidazoliniums .....	21
III.4.Quelques propriétés physico-chimiques des imidazoliniums.....	22



III.5. Méthodes de synthèses des différents sels d'imidazoliniums .....	23
III.6.Types et utilisation des imidazoliniums.....	26
III.7.Écologie des imidazoliniums.....	26

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**

IV.1. Introduction.....	28
IV.2. Synthèse des tensioactifs cationiques du type 2-alkyl imidazoliniums.....	28
IV. 3 .Résultats.....	31
1) Teste de moussage.....	31
2) Teste de solubilité.....	32
3) Détermination de la concentration micellaire critique (CMC).....	32
4) Caractérisations.....	35
a) Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	35
b) Analyse par spectroscopie de masse (SM).....	37

<b>Conclusion générale</b> .....	40
----------------------------------	----

## **Références bibliographiques**

## **Annexes**

## *Liste des symboles et abréviations*

CMC	Concentration micellaire critique.
CTAB	Cetyltriméthylammonium bromide.
SDS	Dodécylsulfate de Sodium.
DDAB	Bromure de didodécyl diméthyl ammonium.
LSS	Luryl sulfate de sodium.
LAS	Alkylbenzènesulfonate linéaire.
HLB	Balance hydrophile-lipophile.
APG	Alkylpolyglucosides.
DETA	Diéthylène triamine.
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
cm	centimètre.
IR	Infra-rouge.
h	heure.
g	gramme.
t	temps.

## *Liste des figures et tableaux*

<b>Figure (I.1) :</b> Représentation schématique d'une molécule tensioactive .....	3
<b>Figure (I.2) :</b> Comportement de tensioactifs.....	5
<b>Figure (I.3) :</b> Exemples de tensioactifs à basse de polyols.....	8
<b>Figure (I.4) :</b> Le mouillage.....	9
<b>Figure (I.5) :</b> La bulle.....	9
<b>Figure (I.6):</b> Exemples de structures formées par des molécules de tensioactifs.....	11
<b>Figure (IV, 12) :</b> Dispositif expérimental.....	29
<b>Figure (IV, 13) :</b> Mécanisme réactionnelle de la synthèse des imidazoliniums .....	30
<b>Figure(IV.14) :</b> spectre IR de Bromure du 1-éthyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-pentadecyl-2-imidazolinium.....	36
<b>Figure(IV.15) :</b> spectre IR de Bromure du 1-éthyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-heptadecyl-2-imidazolinium .....	36
<b>Figure (IV.16):</b> Spectre SM du Bromure 1-éthyle-1-(2-hydroxyethyl)-2-heptadecyl-2-imidazolinium .....	38
<b>Figure (IV.17):</b> Spectre SM du Bromure 1-éthyle-1-(2-hydroxyethyl)-2-pentadecyl-2-imidazolinium .....	39
<b>Tableau (I.1) :</b> Différents types des tensioactifs.....	4
<b>Tableau (I.2) :</b> Rôles des tensioactifs selon leur HLB.....	13
<b>Tableau (I. 3) :</b> Répartition des différents classes de tensioactifs en Europe et dans le monde .....	13

<b>Tableau (I.4) :</b> Segmentation du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés.....	14
<b>Tableau (II.5) :</b> Différents types de tensioactifs cationiques.....	18
<b>Tableau (II.6) :</b> Utilisation des tensioactifs cationiques.....	20
<b>Tableau (III, 7) :</b> Types et utilisation des imidazoliniums.....	26
<b>Tableau (IV.8) :</b> points fusions et les rendements de tensioactifs (a) et (b).....	31
<b>Tableau (IV.9) :</b> Valeurs de CMC des composés (a), (b), (c).....	35
<b>Tableau (IV.10) :</b> Groupements et leurs longueurs d'ondes respectives.....	37

# *Introduction générale*

## ***Introduction générale***

*Les tensioactifs font partie de notre quotidien depuis 1950. Ils sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile : ces composés sont dits amphiphiles.*

*La structure amphiphile détermine les propriétés des tensioactifs. Ces propriétés sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.*

*Les domaines d'applications des tensioactifs sont multiples, ils jouent le rôle de matière première de base pour la formulation de produits détergents, cosmétique et autres, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, ...etc.*

*Principalement trois grands secteurs d'activités, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels sont distingués. Ces secteurs n'ont pas le même poids en tenue de volumes d'application. En 2009, le volume mondial de production de tensioactifs est de 12 millions de tonnes.*

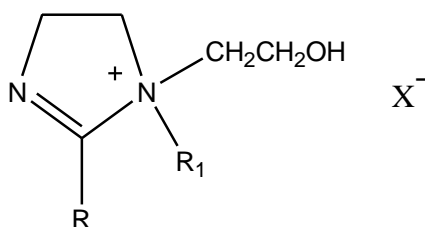
*En raison de leur structure, il existe plusieurs types de tensioactifs parmi eux les dérivés des imidazolines permettent la valorisation de diverses matières premières*

*Ce type de tensioactifs appartient à la catégorie des tensioactifs cationiques. Ces derniers sont souvent des sels d'azotes quaternaires et sont largement utilisés dans des systèmes non aqueux et dans des dispersants et émulsifiant, inhibiteur de corrosion*

*Les imidazolines constituent un groupe important de corps tensioactif qui à été très étudié, ce sont des hétérocycles azotés obtenus à partir de synthèses diverses*

*Cela ce fait selon leurs applications et leur nature c'est-à-dire selon le groupement hydrophile inclus dans l'hétérocycle, généralement soit cationique ou amphotère.*

*Dans le cadre de ce travail .Nous avons tenté de synthétiser des composés tensioactifs du type imidazolinium de structure suivante :*



*Avec une longueur de chaîne alkyle  $R = C_{15-17}$  atomes de carbones.*

*Ce mémoire se présente sous forme de quatre chapitres :*

*Dans le premier chapitre, nous abordons une description générale des tensioactifs (structure, classification, propriétés, application ...).*

*Le deuxième chapitre, est consacré aux tensioactifs cationiques leurs propriétés et applications.*

*Le troisième chapitre nous décrivons les tensioactifs dérivés d'imidazoline (différents types, propriétés, synthèse et écologie).*

*Le quatrième chapitre est consacré à la description du protocole de synthèse puis nous étudierons les techniques de caractérisations permettant d'analyser leurs propriétés et identifier leurs structures.*

*En fin ce mémoire est achevé par une conclusion générale sur l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.*

## ***CHAPITRE I***

### ***Généralité sur les tensioactifs***



# **CHAPITRE I**

## **Généralité sur les tensioactifs**

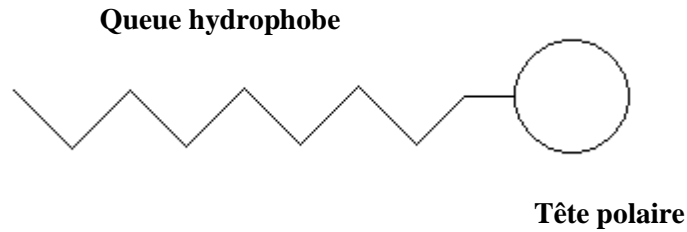
### **I.1. Qu'est-ce qu'un tensioactif ?**

#### **I.1.1. Un peu d'histoire...**

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon .Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500av .J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées .L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède .Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Néal a », fut crée en Allemagne [1]. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [2].

#### **I.1.2. Définition**

Les tensio-actifs sont des molécules amphiphiles qui contiennent une partie polaire (Hydrophile) et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) et une partie apolaire (lipophile). Elles se positionnent à l'interface des deux phases liquides où elles peuvent satisfaire leur double affinité. La figure1 est un exemple d'un tensio-actif très utilisé dans les shampoings [3]

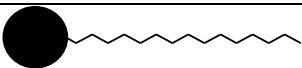
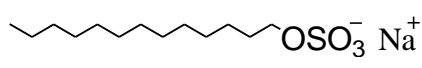
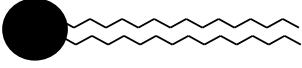
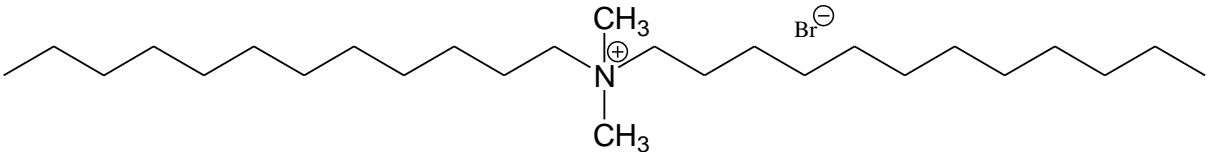
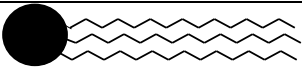


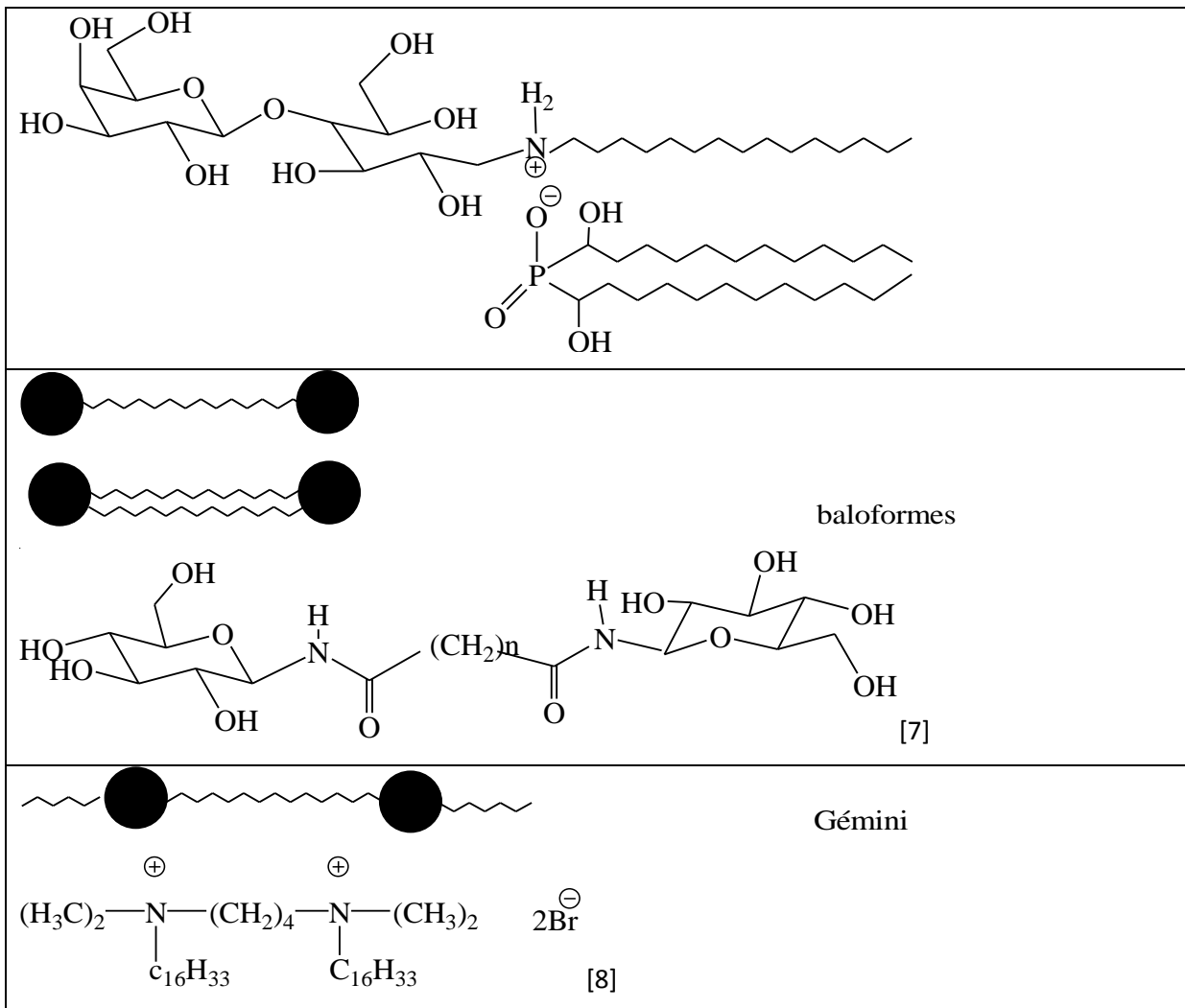
**Figure I.1: Représentation schématique d'une molécule tensioactive**

### I.1.3. Structure chimique des tensioactifs

Les tensioactifs, quelle que soit la nature des têtes polaires, peuvent présenter des structures très diverses (tableau 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 gémini sont constitués de deux têtes polaires portant chacune une chaîne alkyle et reliées par un segment hydrophile ou hydrophobe appelé espaceur [4].

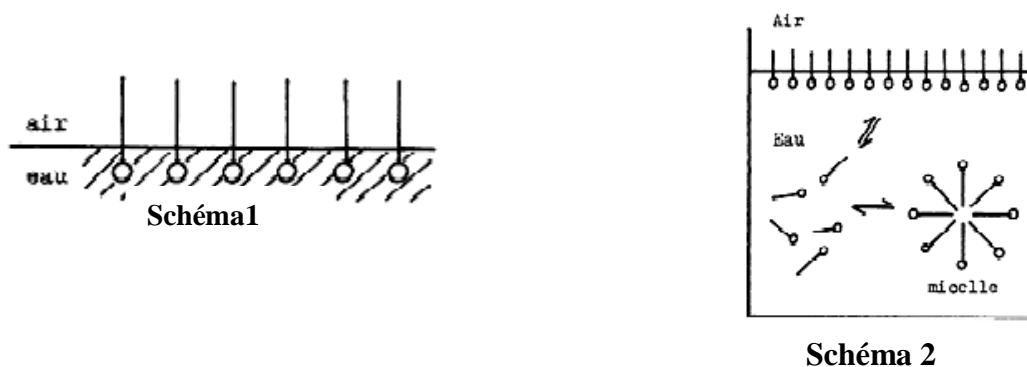
**Tableau I. 1 : Différents types de tensioactifs**

Structure chimique	type de tensioactif
 (SDS) Dodécylsulfate de Sodium $C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$ 	monocaténaire
 (DDAB) bromure de didodécyl diméthyl ammonium [5] 	bicaténaire
 N-hexadécylammonium-1-déoxylactitol bis-( $\alpha$ -hydroxydodécyl)phosphinate [6]	tricaténaire



### I.1.4 Comportement des tensio-actifs

Au contact de l'eau, les molécules de tensioactifs se regroupent à la surface. La partie polaire ou hydrophile restant dans l'eau tandis que la partie non polaire ou hydrophobe se dirige hors de l'eau. Le schéma 1 montre cette disposition dans le cas de deux interfaces.



## Figure I.2 : Comportement de tensioactifs

En augmentant la concentration en produit tensioactif, les molécules ne pouvant plus venir à l'interface, on observe alors la formation de micelles de diverses formes (sphériques, lamellaires ou linéaires). Ces micelles forment des agrégats de molécules tensioactives. Le schéma 2 représente l'équilibre de formation de micelles [9].

### I.1.5. Classification des tensioactifs

Il existe différentes classifications possibles de tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction [3] :

- ✓ de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère) (tableau 1.2)
- ✓ de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants ( $C_{8-10}$ ), détergents ( $C_{12-16}$ ), émulsionnants ou adoucissants ( $C_{18-22}$ ) [2] .
- ✓ de leur origine, naturelle ou synthétique

De part leurs applications industrielles et commerciales, les tensioactifs sont répartis en cinq grandes classes [10].

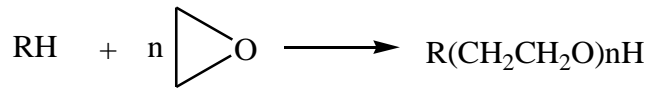
#### 1) Les tensioactifs anioniques

Ce sont les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés [11]. Ils se dissocient en un anion et un cation qui est généralement un métal alcalin. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme les alkyl benzène sulfonates (ABS), les savons tels que les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate de sodium (LSS), ...etc. [12], [13].

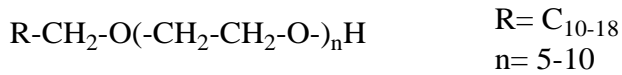
Ces composés représentent environ 55% de la production des tensioactifs produits annuellement dans le monde [14].

#### 2) Les tensioactifs non-ioniques

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse [15]. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction suivante :



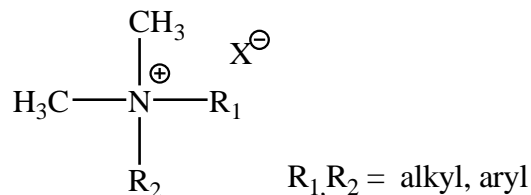
Exemple : Cas des alcools polyéthylène glycol éther ou alcoolethoxylates.



Avec leur production mondiale de 40% et leur importance industrielle, ces tensioactifs occupent la deuxième derrière les anioniques [3].

### 3) Les tensioactifs cationiques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions chargés positivement. Les plus répandus sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou les dérivés d'amines quaternaires aliphatiques de la forme

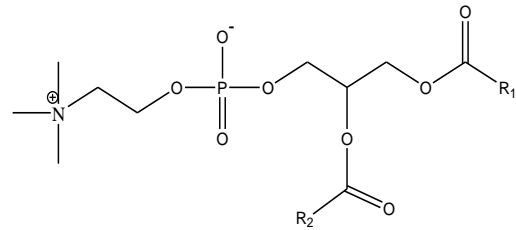
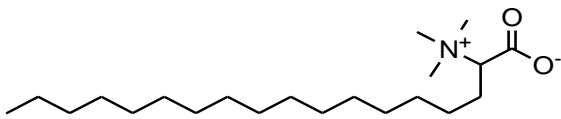


La production de ce type de tensioactif s'élève à des coûts élevés, ce qui limitera leur préparation pour des applications particulières. Ils sont utilisés pour leur propriété bactéricide ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologique qui possèdent une charge négative. Grâce à cette adsorption, se sont d'excellents agents antistatiques, il s'avère aussi que ces molécules sont très efficacité dans le domaine de la corrosion pour les utiliser comme inhibiteur [16].

Les tensioactifs cationiques représentent seulement 6% de la production mondiale [3].

### 4) Les tensioactifs amphotères

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelée « zwitterionique ». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée, ils sont donc utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Parmi les tensioactifs amphotères, on retrouve les bétaines et leurs dérivés ainsi que les phospholipides [17].

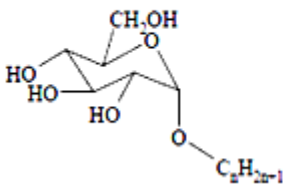


## 5) Les tensioactifs naturels

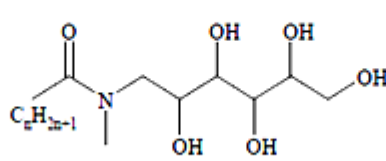
Un tensioactif naturel est un composé hydrophile, est obtenu à partir d'une source naturelle [18].

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.

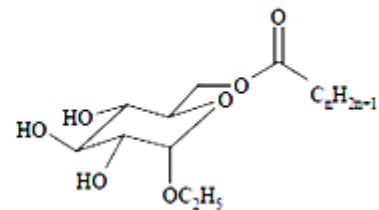
Les principaux tensioactifs naturels commercialisés sont soit dérivés de polyols comme les alkylpolyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides soit dérivés d'acides aminés [3].



alkyl glucoside



alkyl glucamide



ester de glucose

Figure I .3 : Exemples de tensioactifs à base de polyols

### I.1.6. Propriétés des tensioactifs

Grâce à leur structure, les tensioactifs sont adsorbés majoritairement à la surface ou aux interfaces. Ce phénomène d'adsorption leur confère les propriétés suivantes :

### a. Le mouillage

Le tensioactif diminue la tension interfaciale 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. (Figure I.4) [19]

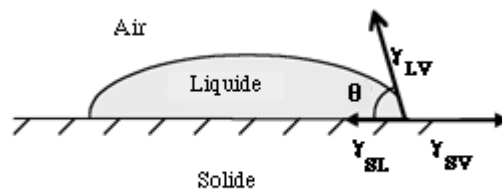


Figure I.4 : le mouillage

✓ 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

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

### b. Le moussage

D'autre part, ils améliorent 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 [20]

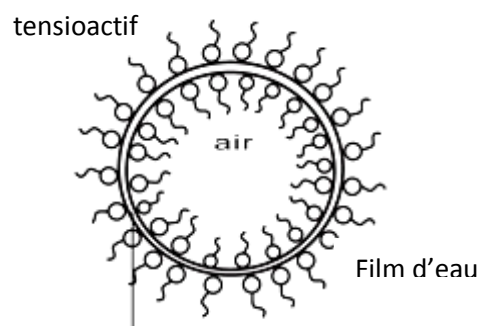


Figure I.5: la Bulle

### c. Pouvoir émulsionnant

Ce phénomène d'adsorption fait également baisser la tension interfaciale. Il permet de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible [19].

#### **d. Adsorption aux interfaces**

Les molécules tensioactives ont tendance à migrer vers les interfaces, en particulier air-liquide et par conséquent abaisser la tension superficielle des liquides. Cet effet à des répercussions pratiques très nombreuses, on parlera de techno fonction car les tensioactifs facilitent certains procédés industriels et améliorent la qualité des produits obtenus. Cette diminution de tension de surface est responsable de deux phénomènes, la dispersion et le mouillage [21].

#### **e. Auto agrégation ou micellisation**

Autre propriété fondamentale des tensioactifs est leur capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée CMC [22].

La micelle est une structure de type polymère d'association, dans laquelle les molécules tensioactives possèdent une énergie libre plus faible qu'en solution. Cette propriété de micellisation des tensioactifs est responsable du phénomène de solubilisation qui varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile (HLB) [23].

### **I.1.7. Les micelles**

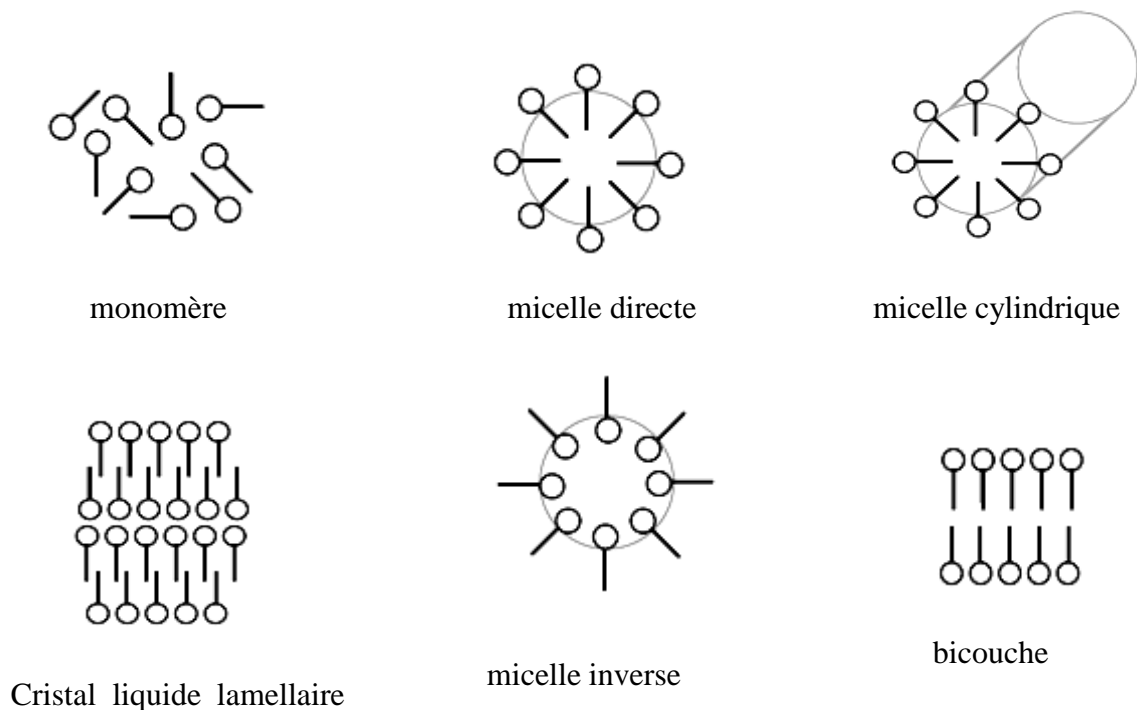
#### ➤ Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est 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 [24].

#### ➤ Les différents types de micelle

Notons que si la concentration en tensioactifs augmente, on observe une évolution de la taille et de la forme des micelles.





**Figure I.6: Exemples de structures formées par des molécules de tensioactifs [25].**

➤ Facteurs influençant la concentration micellaire critique (CMC)

Plusieurs facteurs peuvent influencer la valeur de la concentration micellaire critique, tels que la structure du tensioactif, l'ajout d'électrolyte, les additifs organiques ainsi que la température [26].

1. Effet de la structure du tensioactif

La valeur de la CMC va essentiellement dépendre de la nature des parties hydrophobes et hydrophiles du tensioactif. La concentration micellaire critique diminue quand le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle augmente [27]

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 monomère de tensioactif à l'intérieur des micelles [28]

## 2. Effet de l'ajout d'électrolyte

La présence d'électrolyte diminue les répulsions entre les charges ioniques des têtes hydrophiles dans la micelle. Ainsi, les monomères s'auto-associent plus fortement ce qui a pour effet de diminuer la CMC du tensioactif [29]

Le contre ion peut influencer sur la valeur de la CMC selon Murkerjee [29] la concentration diminue en fonction de l'électronégativité des éléments (F > Cl > Br > I).

## 3. Effet d'un additif organique

C'est un paramètre important, une petite quantité de ces substances a une influence remarquable sur la concentration micellaire critique

Suivant la nature de la substance solubilisée [30], celle-ci va être plus ou moins soluble dans l'eau où elle va modifier la structure quasi-cristalline de l'eau. Il peut y avoir deux effets :

- Une molécule organique stabilisant la structure de l'eau aura tendance à diminuer la CMC
- Tandis qu'une molécule démolissant la structure de l'eau tendra à augmenter la CMC. Ainsi plus la substance active à solubiliser est hydrophobe, plus les tensioactifs s'agrègent vite et par conséquent la CMC est faible.

## 4. Effet de la température

On observe deux effets contraires dans le cas des tensioactifs anioniques. Selon la relation entre l'énergie libre standard de Gibbs  $\Delta G_{mic}^{\circ} = (2-\alpha) RT \ln(CMC)$ , et le phénomène de micellisation, il existe une dépendance de la CMC à la température d'après Tokuhiko et Ionescu [31]. A des températures plus élevées et 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

Selon Prasad et al [32] 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.

## 5. La balance hydrophile-lipophile(HLB)

Le HLB « Hydrophile Lipophile Balance » est une caractéristique des tensioactifs qui peut être déterminée, soit par moyennant empiriques, soit obtenue expérimentalement. Elle représente l'importance de la partie hydrophile d'un tensioactif par rapport à sa partie lipophile...

Le HLB permet de prévoir le domaine d'utilisation des tensio-actifs, cette classification selon le HLB a été mise au point par **William C. Griffin**

La valeur du HLB est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule :

- ✓ Elle est élevée si la partie hydrophile est importante ( $HLB \geq 8$ )
- ✓ Elle est faible si la partie lipophile est importante ( $HLB < 8$ )

➤ Intérêt du HLB

La détermination du HLB facilite le choix d'un tensio-actif ainsi que de la phase lipophile, il permet aussi de connaître la propriété principale d'un tensio-actif, le tableau suivant donne la relation entre HLB et les domaines d'utilisation des tensio-actifs [33].

**Tableau I. 2: Rôle des tensio-actifs selon leurs HLB**

Rôle des tensio-actifs	HLB
Mouillant	$8,6 \pm 1$
Anti moussant	$3,8 \pm 1$
Émulsionnant L/H	$12 \pm 1$
Détergent	$14,9 \pm 1$
Solubilisant	$11,6 \pm 1$
Émulsionnant H/L	$4,7 \pm 1$

### I.1.8. Production de différentes classes de tensioactifs

Le tableau 4 représente les statistiques de la production et la répartition des différentes classes de tensioactifs [34] publiés en Europe selon Statistiques CESIO, 1999 et Dolkemeyer, 2000

**Tableau I. 3: Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde.**

Classe	Volume de production en Europe ( $10^3$ tonnes)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	970	40%	>60%

<b>Non ioniques</b>	1245	51%	30%
<b>Cationiques</b>	179	7%	<10%
<b>Amphotères</b>	57	2%	
<b>Total</b>	2451	100%	100%

### I.1.9. Les différents secteurs d'utilisation des tensioactifs et leurs productions

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Principalement trois grands secteurs d'activités, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels sont distingués [35]. Ces secteurs n'ont pas le même poids en termes de volumes d'applications, la répartition apparaît dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I. 4 : Segmentation du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés**

<b>Application</b>	<b>Volume de production (10<sup>3</sup> tonnes)</b>	<b>pourcentage</b>
<b>Détergence ménagère</b>	6160	56%
<b>Marché des industries techniques et agricoles</b>	2970	27%
<b>Détergence industrielle</b>	990	9%
<b>Hygiène corporelle et cosmétique</b>	880	8%

### I.1.10. Nuisance des tensioactifs dans les eaux

➤ Formation de mousse

La manifestation la plus spectaculaire en est sans doute la formation de mousse stable dans les barrages.

En plus de la gêne qu'ils causent pour la navigation, ils freinent les échanges gazeux entre la rivière et l'atmosphère et disséminent les bactéries et les virus pathogènes qui ont pu se concentrer à leurs niveaux [36]. Le seuil de moussage varie suivant le milieu et le genre de pollution, il est généralement de l'ordre 0,3 à 1 mg.l<sup>-1</sup> dans le cas de tensioactifs anioniques tels que les alkylbenzene sulfonate linéaire (LAS) [37], [38].

➤ Effet sur l'oxydation de la matière dissoute

Giraud [36] a montré que les tensioactifs tendent à protéger certaines substances de l'oxydation spontanée. Un film produisant les micelles peut envelopper certaines molécules pour constituer un complexe d'insertion. Ces molécules sont isolées de façon transitoire des autres molécules réactives et plus particulièrement des molécules d'oxygène entraînant ainsi une protection à l'oxydation.

➤ Rétention et relargage des tensioactifs dans les boues

Les tensioactifs peuvent s'attacher aux boues et aux limons par leurs têtes polaires comme par la chaîne hydrophobe, la fixation par la tête polaire étant nettement plus forte [37]. La turbulence pourra donc relarguer la fraction labile et réduire la tension de surface de la solution agitée. Il a été montré que les tensioactifs tels que les LAS pouvaient s'associer aux particules solides et ainsi échapper aux traitements des stations d'épuration, par adsorption sur les boues [38].

➤ Effet sur la floculation

En général les tensioactifs gênent la floculation car ils affectent l'hydratation de la particule par orientation de leurs têtes ioniques. Cependant leur action varie avec la nature du floculant. Les tensioactifs anioniques stabilisent les colloïdes généralement chargés négativement gênant ainsi la clarification de l'eau turbide et de ce fait au lieu de décanter, le floc flottera à la surface [39], [40].

➤ Effet sur le traitement biologique

Les tensioactifs peuvent avoir une action nocive sur le traitement biologique aérobie du fait de la réduction du coefficient de transfert de l'oxygène. Dans ce cas les microorganismes n'auront pas toujours à leur disposition l'oxygène nécessaire à la biodégradation. Le LAS est facilement biodégradable et peut être facilement éliminé (95 à 99,9%) ne gênant pas le bon fonctionnement des systèmes de boues activées traitement des eaux usées [41], [42]. La

fraction de masse éliminée par adsorption sur les boues d'épuration dans le décanteur primaire est d'environ 20-25%. Le reste de la fraction prélevée est presque totalement biodégradable dans le bassin d'aération [43] Cependant certain auteurs montrent qu'une diminution du coefficient d'oxygénation de l'ordre de 65% réduit de 30% le rendement de l'installation [37]. En effet, cette étude a signalé la détérioration des **lits bactériens** commence à partir d'une concentration de 20 mg.l<sup>-1</sup> [44].

➤ Nuisances dans l'eau de mer

Quand les tensioactifs sont rejetés dans la mer, la force ionique du milieu provoque une chute de leur concentration micellaire critique et par conséquent, leur solubilité est réduite, provoquant ainsi leur accumulation dans les sédiments [45]. Ceci présente un danger pour les communautés benthiques qui sont les plus importantes dans la chaîne alimentaire marine [46], [39].

## ***CHAPITRE II***

### ***Les tensioactifs cationiques***

## **CHAPITRE II**

### **Les tensioactifs cationiques**

#### **II .1. Introduction**

Le champ d'application des tensioactifs est probablement un des plus vastes de la science et de la technologie moderne. Quand on examine une surface ou une interface on est pratiquement sûr de rencontrer un tensioactifs qui joue un rôle particulièrement déterminant en ce qui concerne les propriétés [47].

Devant une telle diversité, les cationiques représentent seulement 10% de la production mondiale total des tensioactifs .Néanmoins ils sont extrêmement utiles et se développent de plus en plus.

La grande majorité de cette catégorie de tensioactifs sont des composés azotés de type d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ces tensioactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer que les autres. Et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés [48].

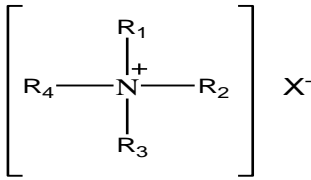
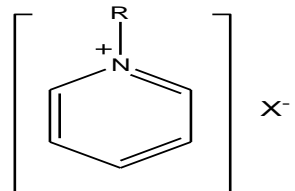
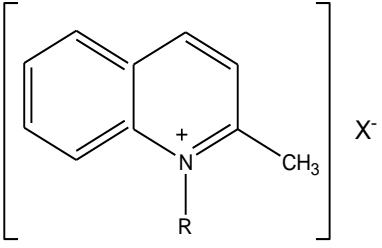


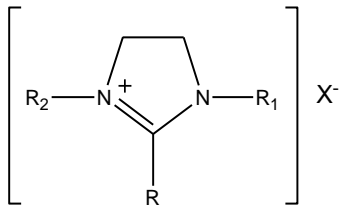
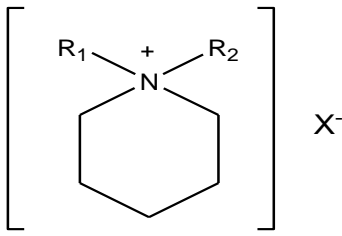
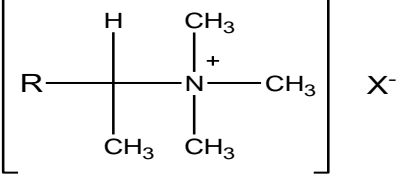
## II.2. Les différents types des tensioactifs cationiques

Nombreux sont les tensioactifs cationiques, seulement certains d'entre eux trouvent des applications dans le monde industriel. Depuis quelques années, on s'intéresse à un hétérocycle particulier appelé imidazoline obtenu par cyclisation d'une diamine. Par alkylation de cet hétérocycle, on obtient des tensioactifs cationiques ou des sels d'imidazoliniums [48].

Le tableau ci-dessous regroupe certains types de tensioactifs cationiques.

**Tableau II.5: Différents types de tensioactifs cationiques**

Type de TAC	Structure chimique
Les sels d'ammonium quaternaires	
Les sels d'alkylpyridinium	
Les sels d'alkylquinolinium	

Les sels d'alkylimidazolium	
Dérivés des pipéridiniums	
Les agents de surface cationiques dérivés du pétrole	

### II.3. Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs cationiques

Plusieurs études sont proposées relatives aux propriétés physico-chimiques des tensioactifs cationiques qui sont très utiles.

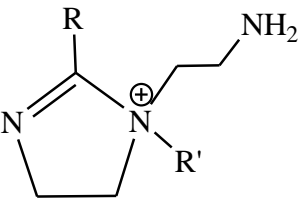
- Leur charge positive facilite le phénomène d'adsorption sur des substrats chargés négativement (agent anti statique, inhibiteur de corrosion ...etc.). Cette charge leur permet d'être de bon dispersant de particules solides [49].
- Ces composés sont utilisés dans l'industrie alimentaire (industrie laitière) et dans les désinfectants chirurgicaux grâce à leurs propriétés bactéricides [50].
- Grâce à la propriété anticorrosive de ces tensioactifs leur ajout évite la détérioration des oléoducs et les installations qui sont fréquemment soumis à des environnements agressifs et notamment en milieux acides dans des industries chimiques [51], [52].

- Ils sont énormément utilisés dans les industries du textile, du papier, des mines, grâce à leurs propriétés émulsifiante, mouillante, dispersante et moussante [49].
- Ils rentrent dans la formulation des produits cosmétiques (shampoings), grâce à leurs propriétés non toxique et non irritante [53].
- Ils sont très utilisés dans le traitement des textiles colorés, vu leurs bon pouvoir de résistance à l'eau dure, au pH, aux électrolytes forts et aux agents oxydants et réducteurs et leur compatibilité avec les matières colorantes [54].

#### **II.4. Utilisation des tensioactifs cationiques**

Le tableau ci dessous regroupe des applications pratiques de quelques tensioactifs cationiques [55]

**Tableau II.6 : Utilisation des tensioactifs cationiques**

composés	Applications
<p>Sels d'ammonium quaternaire</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{X}^\ominus \\   \quad \quad \quad \\ \text{R}-\text{N}^\oplus-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Halogénure d'alkyl triméthyl ammonium</p> <p>R = C<sub>12</sub> ; C<sub>13</sub> ; C<sub>16</sub> X = Cl<sup>-</sup> ; Br<sup>-</sup> ; CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></p>	<p>Emulsionnant</p> <p>Mouillant</p> <p>Bactéricide</p> <p>Antistatique</p> <p>Dispersant</p> <p>Inhibiteur de corrosion</p>
<p>▪ Alkyl benzyl diméthyl ammonium</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{X}^\ominus \\   \quad \quad \quad \\ \text{R}-\text{N}^\oplus-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>R = C<sub>12</sub> ; C<sub>13</sub> ; C<sub>16</sub></p>	<p>Emulsionnant</p> <p>Bactéricide</p> <p>Antistatique</p> <p>Dispersant</p>
<p>Sels d'amine</p> $\text{R}-\text{NH}_3^\oplus, \text{CH}_3-\text{CO}_2^\ominus$ <p>Acétate d'alkyl ammonium</p> <p>R = chaîne grasse</p>	<p>Dispersant</p> <p>Emulsionnant</p> <p>Bactéricide</p>
<p>▪ Sels d'imidazolium</p>  <p>R = chaîne grasse R' = alkyl, aryl</p>	<p>Emulsionnant</p> <p>Mouillant</p> <p>Inhibiteur de corrosion</p> <p>Adoucissant</p> <p>Dispersant</p>

# ***CHAPITRE III***

## ***Les Imidazoliniums***

# CHAPITRE III

## Les Imidazoliniums

### III.1. Introduction

Les tensioactifs de type imidazoliniums se développent de plus en plus dans plusieurs secteurs industriels [49]

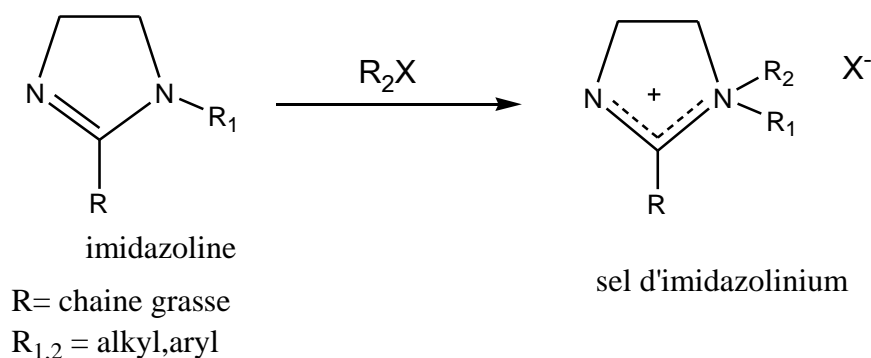
Actuellement, et par leurs divers applications, ses composés se répandent largement, particulièrement dans les produits personnels de soin (shampooing, savons liquide,...etc.), Il s'avère aussi que ces molécules ont un effet très faible sur l'irritation de la peau. cette propriété particulière met en évidence la dégradation biologique rapide et totale de ses composés. Notons aussi que ses imidazoliniums sont employés comme agent dispersant [56], agent antistatique [57], émulsifiant [58 ], inhibiteur de corrosion [59] .Ils sont aussi dans les produits d'épuration de ménage fortement acides et alcalins.

### III.2. Les 2-alkyl- imidazolines

Les 2-alkyl-imidazolines sont des composés hétérocycliques d'une importance notable, on les obtient par condensation d'acide gras sur des diamines [60]. , grâce à leur faible toxicité [61], ces composés sont très utilisés comme précurseurs dans la synthèse des tensioactifs cationiques appelés sels d'imidazoliniums.

### III. 3.Les imidazoliniums

Les imidazolines cationiques ou sels d'imidazolinium dérivent de la N-alkylation qui se traduit par une fixation d'un alkyl ou aryl sur le noyau de l'imidazoline selon la réaction suivante :



### III.4. Quelques propriétés physico-chimiques des imidazoliums

#### 1. Propriétés physiques

Les sels d'imidazoliums dont la chaîne carbonée est supérieure à ( $> C_8$ ) sont solides, cristallins de couleur blanche, certains d'entre eux sont incolores et inodores. Par contre ceux dont le radical aliphatique est insaturé ou benzylique, sont des liquides visqueux de couleur jaune clair au brun [62].

#### 2. Solubilité

La solubilité des sels d'imidazoliums dépend du type de substituant. Ceux possédant une chaîne alkyl courte ( $C_{8-14}$ ) sont facilement solubles (hydrosolubles) dans l'eau, par contre sont moins solubles ceux dont la chaîne alkyle est plus longue. Dans le cas où ses composés possèdent deux radicaux ou plus avec une chaîne alkyle longue, ils seront peu solubles (presque insolubles) dans les solvants non polaires [62].

#### 3. Détergent acide stable

Les sels d'imidazoliums sont beaucoup plus hydrophiles que leurs bases et par conséquent fonctionnent comme détergents acides stables avec de bons agents mouillants. [62]

#### 4. Bon pouvoir lubrifiant

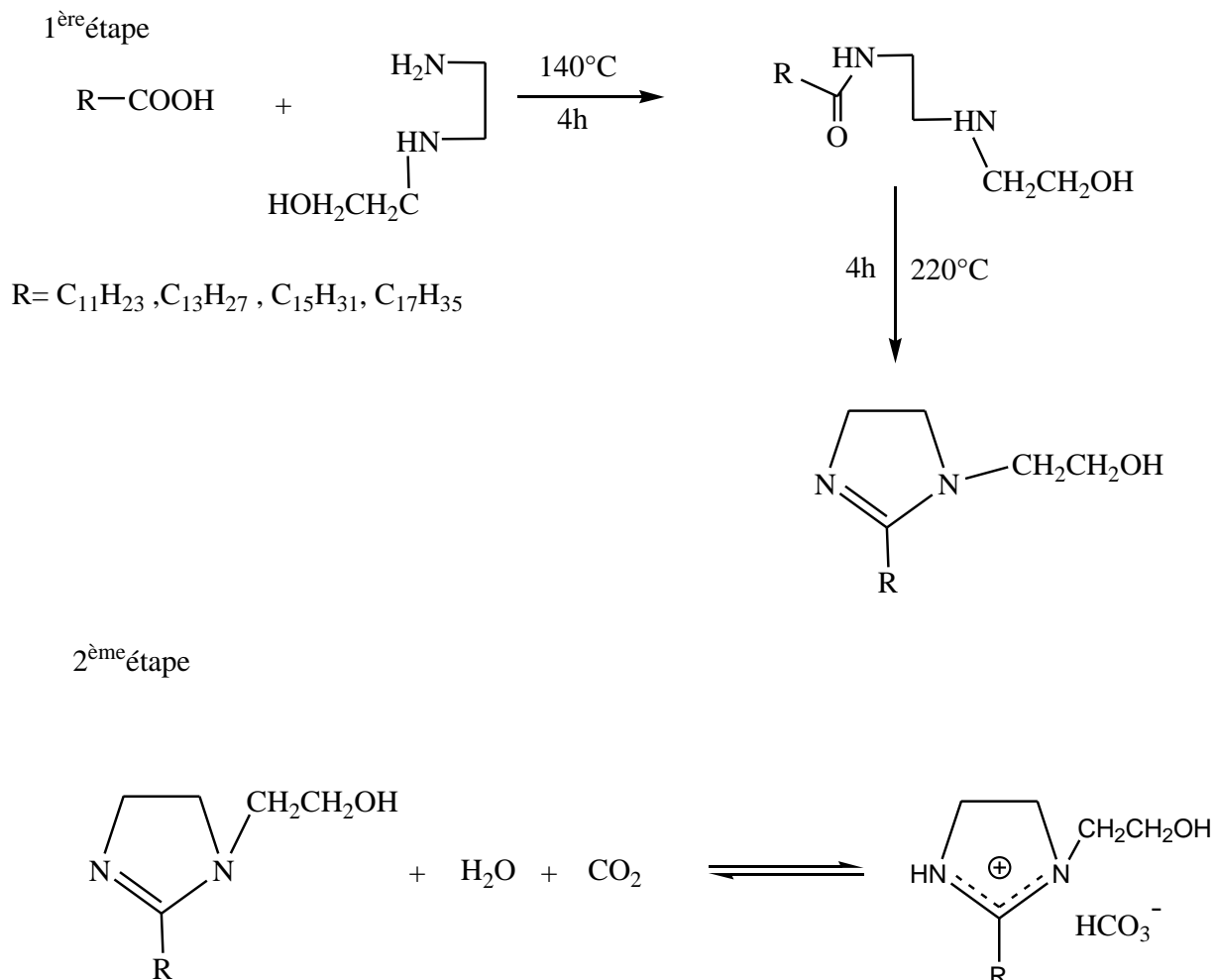
Les imidazoliums montrent également un bon pouvoir lubrifiant pour former des complexes avec les bentonites. Ils sont aussi compatibles avec les systèmes aqueux.

Le sel d'acide oléique d'imidazolium est un bon lubrifiant, il est très utilisé dans diverses applications industrielles [62]

### III.5. Méthodes de synthèses des différents sels d'imidazoliniums

Notons que les sels d'imidazoliniums s'obtiennent principalement par une condensation d'acides gras ou de leurs dérivés sur l'éthylène diamine ou ces dérivés.

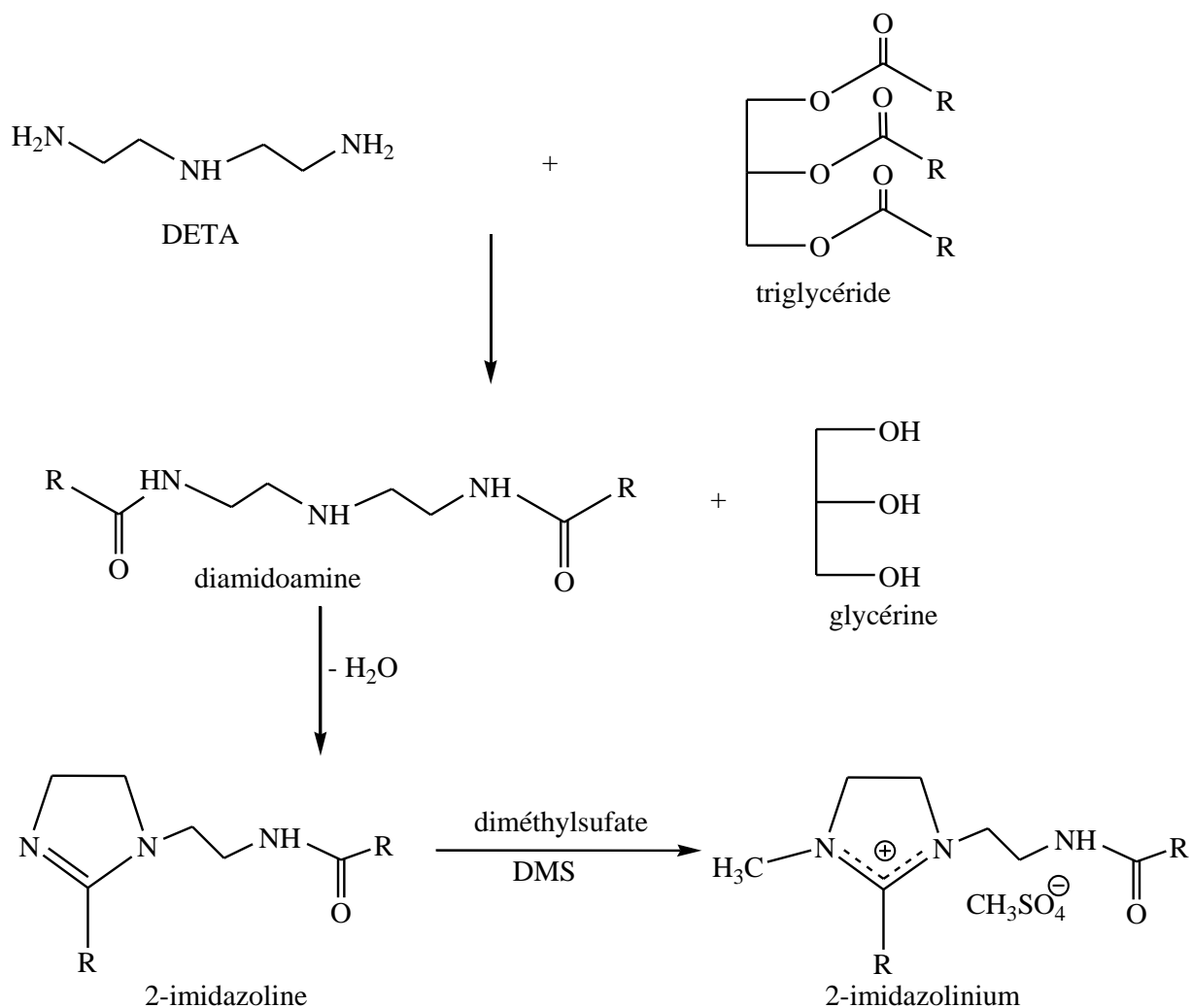
- Weihong et col. [63] ont synthétisé une série de tensioactifs du type carbonate d'imidazoliniums selon les étapes (voir le schéma ci-dessous), à partir d'acides gras sur un dérivé de l'éthylène diamine suivie par une carboxylation. Ils ont étudié leur comportement qui s'est avéré efficace dans plusieurs domaines tels que l'émulsification, ils ont montré aussi que ces composés ne provoquent pas d'effet nocif sur l'environnement [63]





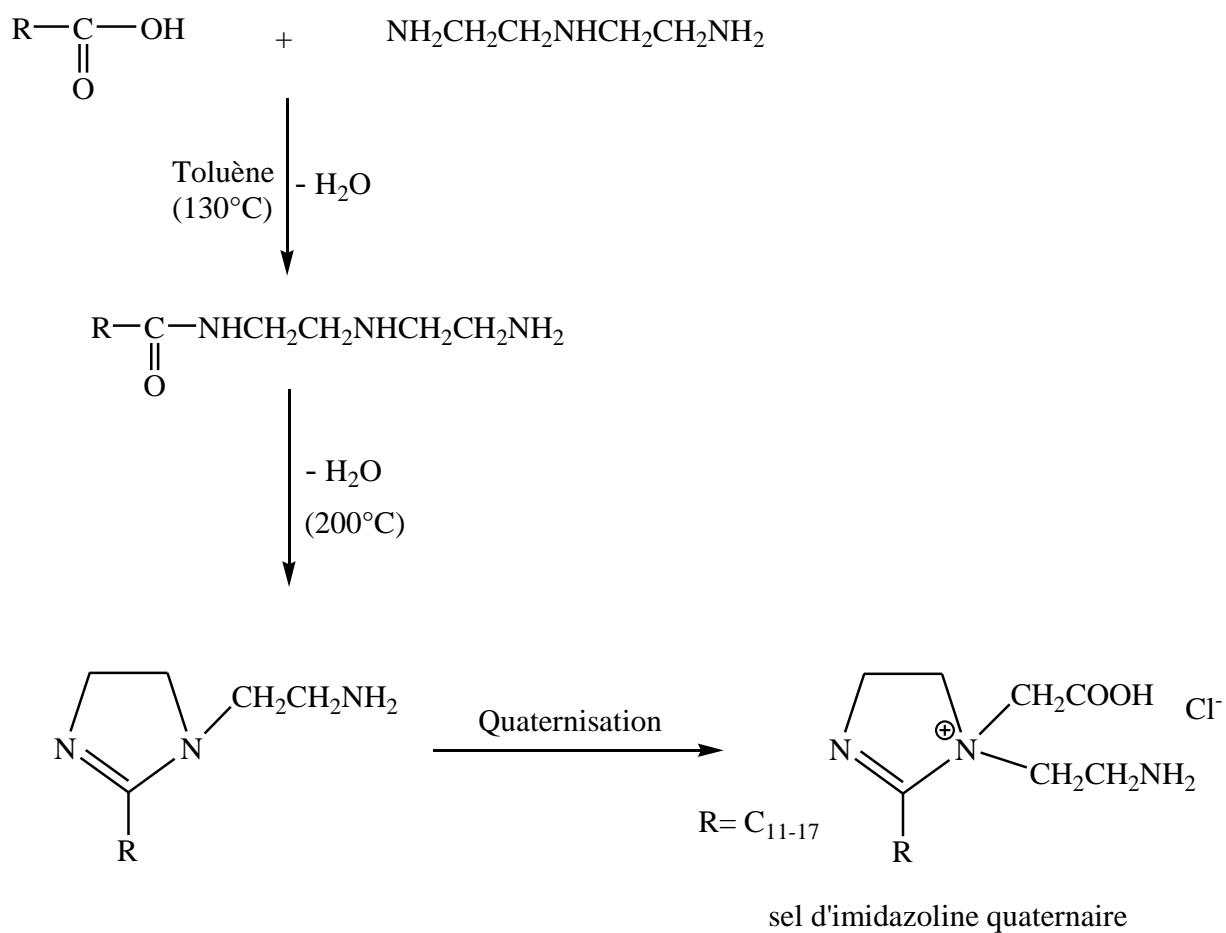
-Dans une autre synthèse Earl G.W.et col. [64] faisaient réagir le triglycéride sur la diéthylène triamine (DETA), suivie d'une N-alkylation par le diméthyl sulfate (DMS).selon le schéma ci-dessous :

Ce type de sels trouve un intérêt industriel, surtout dans le secteur de la détergence, puisque ils sont utilisés actuellement comme agents antistatiques.



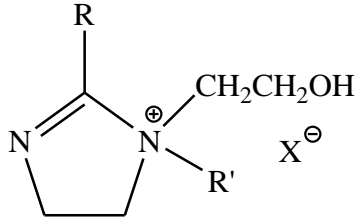
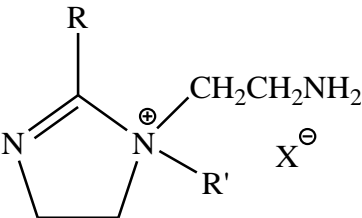
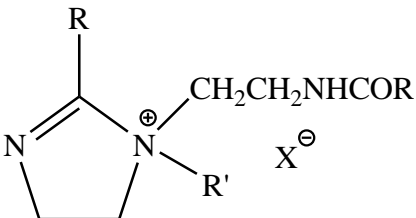
-D'autre part, d'autres chercheurs ont synthétisés des tensioactifs cationiques de la même famille par la condensation d'acides gras sur la diéthylène triamine(DETA), suivie d'une quaternisation

par l'acide chloro-acétique en tant qu'un agent d'alkylation dans le but de les utilisés comme inhibiteurs de corrosion [65] qui s'avèrent très efficaces dans ce type d'application. Le schéma suivant illustre la réaction de quaternisation.



### III.7.Types et utilisations des imidazoliniums [62]

Tableau III.7 : certains types d'imidazoliniums

Structure chimique	Utilisation
	-modificateur de la rhéologie -lubrifiant -solubilisant
	-inhibiteur de corrosion -dispersant -émulsifiant -industrie de papier et encres
	-ramollissant de textile -stabilisant des détergents acides -flocculateur dans l'agriculture

### III.6.Écologie des imidazoliniums

Une étude à été faite sur l'effet des composés d'ammonium quaternaires sur l'environnement.

La cinétique de la biodégradation à été étudiée sur une chaîne longue de triméthyl et dialkyl diméthyl ammonium quaternaire [66] en système eau/sédiments. Les résultats ont montré que la dégradation de ces composés été rapide dans ces conditions. Ils ont constaté que les composés quaternaires liés aux particules ou sédiments étaient facilement accessibles aux dégradations des micro-organismes ; ainsi l'adsorption des sédiments quaternaires n'affecte pas significativement la cinétique de biodégradation.

Comme les tensioactifs cationiques du type imidazolinium possèdent une partie hydrophile renfermant un ion ammonium, des résultats similaires seraient attendus. En effet, les travaux de recherche de Arkad'eva et al. [67], ont montré que les imidazoliums sont des adoucissants de tissus biodégradables. Ses composés n'exercent aucun effet toxique sur la flore à des concentrations qui peuvent atteindre  $400 \text{ mg.l}^{-1}$  et font preuve d'une influence stimulante sur la croissance des bactéries.

Schut [68] a également montré que les sels d'imidazolinium sont éliminés par boues activées et que les données écologiques sont essentiellement identiques à celles des ammoniums quaternaires.

# ***CHAPITRE IV***

## ***Partie expérimentale***

# CHAPITRE IV

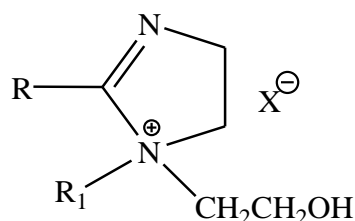
## Partie expérimentale

### IV.1.Introduction

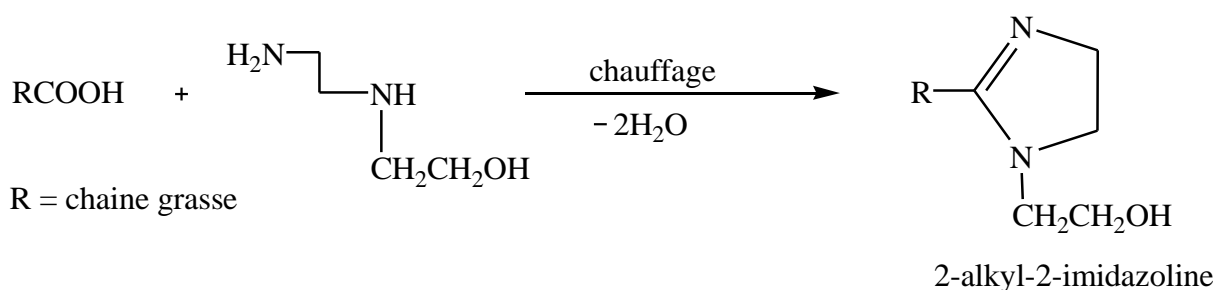
Parmi tous les tensioactifs cationiques, celui qui peut être synthétisé à partir de l'acide gras, avec le minimum d'étapes réactionnelles est celui dérivant de l'imidazoline.

### IV.2.Synthèse des tensioactifs cationiques du type 2-alkyl-imidazoliniums

Dans le cadre de ce travail, les composés du type 2-alkyl-2-imidazolines synthétisés au laboratoire seront utilisés comme précurseurs pour la synthèse de ces tensioactifs dont la structure est la suivante :

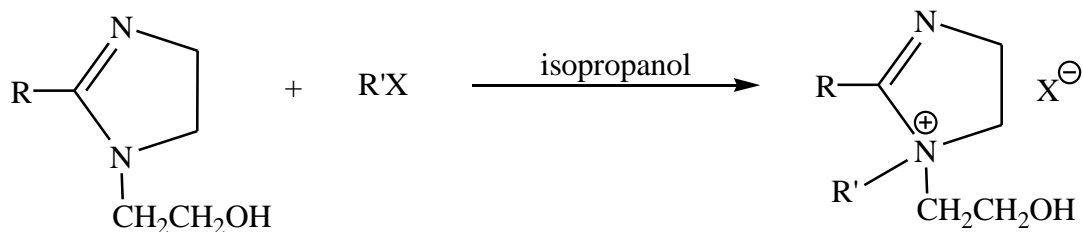


Rappelant que la réaction des acides gras sur les diamines donne des composés du type 2-alkyl-imidazoline selon le schéma suivant :



**Schéma 1 : Synthèse des 2-alkyl-2-imidazolines**

La N-alkylation du 2-alkyl-2-imidazoline par le bromure d'éthyle donnera les composés tensioactifs selon le schéma ci-dessous :



$\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31} ; \text{C}_{17}\text{H}_{35}$   
 $\text{R}'\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

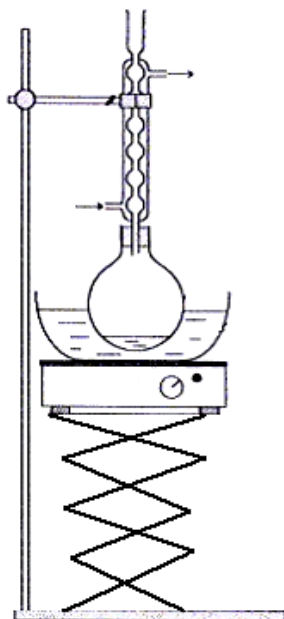
**Schéma 2: Synthèse des 2-alkyl-2-imidazoliniums**

➤ **Mode opératoire**

Dans un ballon à fond rond, on dissout 3g d'imidazoline dans 12ml d'alcool isopropylique, on y ajoute ensuite 1.24 ml de bromure d'éthyle, le tout est chauffé avec agitation dans un bain d'huile à 80°C pendant quatre heures. Après refroidissement et élimination du solvant (isopropanol) par évaporation, le produit obtenu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle, puis séché après filtration.

➤ **Dispositif expérimental de la réaction**

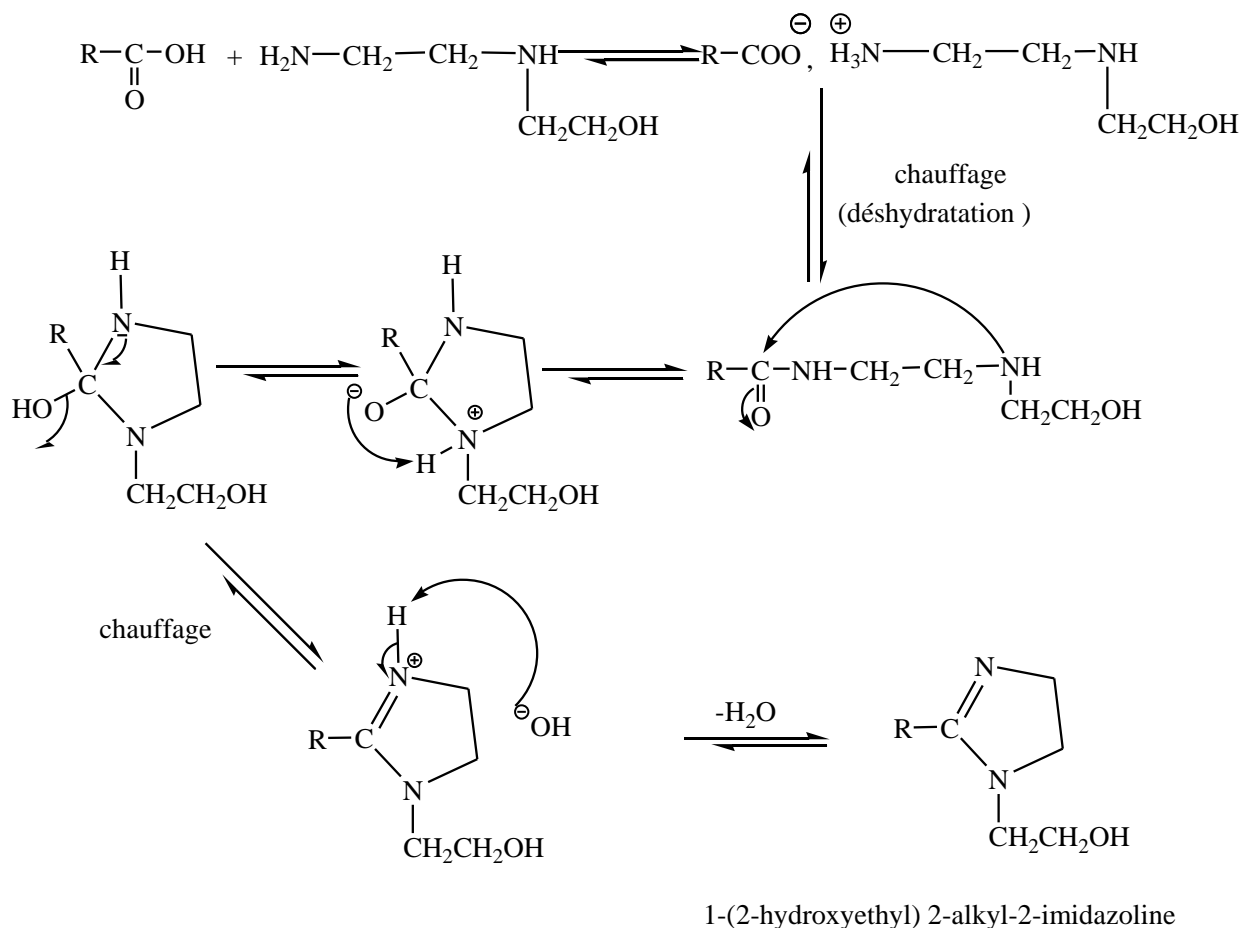
Le montage expérimental de la N-alkylation est représenté sur le schéma ci- dessous :



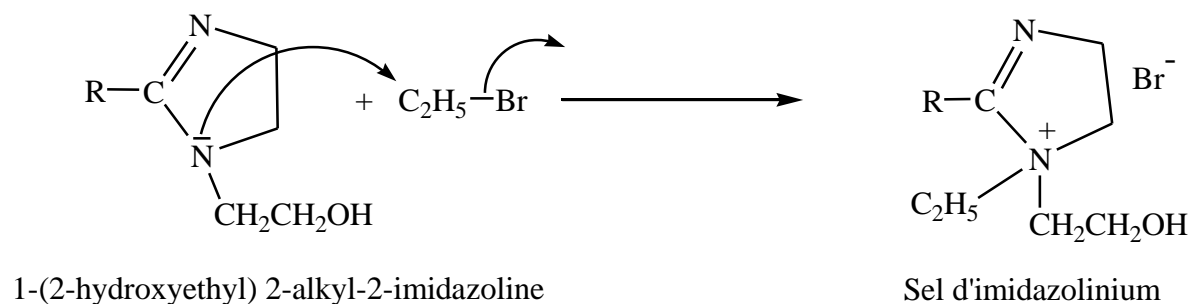
**Figure IV .12: dispositif expérimental**

### ➤ Mécanisme réactionnel

Rappelant que la réaction de condensation de l'acide gras sur N-hydroxyéthyl-éthylène diamine se déroule selon le mécanisme suivant :



Cette dernière est suivie d'une réaction d'alkylation selon le mécanisme :



**Figure IV .13: Mécanisme réactionnelle de la synthèse des imidazoliniums**



Le tableau ci-dessous regroupe les points de fusion et rendements des deux tensioactifs :

**Tableau IV.8 : Points fusion et rendements des tensioactifs (a) et (b)**

<b>composé</b>	<b>Température de fusion (°C)</b>	<b>Rendement %</b>
<b>a</b>	63	27.10
<b>b</b>	75	3.678

**Composé (a) :** Bromure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-heptadécyl-2-imidazolinium

**Composé (b) :** Bromure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-pentadécyl-2-imidazolinium

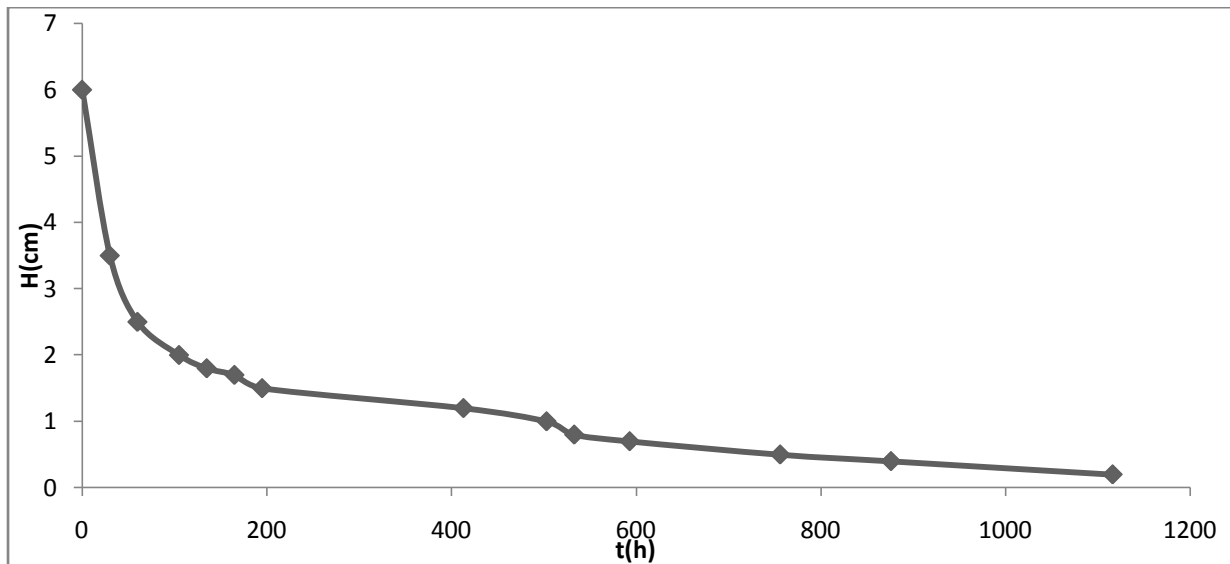
D'après le tableau, les rendements sont faibles, ceci est dû aux différentes purifications opérées, d'où la perte d'une quantité considérable du produit désiré.

### **IV. 3 .RESULTATS**

#### **1) Test de moussage**

##### -Mode opératoire

On fait tomber 200ml de solution de tensioactif contenue dans une ampoule sur 50ml de cette même solution contenue dans une éprouvette cylindrique maintenue d'une hauteur 90 cm (de l'embout de l'ampoule au fond de l'éprouvette) d'après la méthode Ross-Miles qui est une méthode classique. La hauteur de mousse augmente avec la concentration de la solution en tensioactifs, celle-ci doit être inférieure ou égale à la CMC. Le volume de mousse est d'autant plus important que la tension de surface est petite.



**Courbe de variation de la hauteur de la mousse au cours du temps.**

### -Interprétation des résultats

Nous remarquons d'après la figure ci-dessus que les propriétés moussantes du sel d'azote quaternaire (bromure du 1-(2-hydroxyethyl)-2-Pentadécyl- Imidazolinium) sont importante puisque la mousse persiste plus d'une journée.moussantes.

### **2) Test de solubilité**

Ces tensioactifs sont solubles à 25°C dans le chloroforme, l'isopropanol et l'acétone et dans l'eau (solvant polaires), par contre, ils sont peu soluble ou insolubles dans l'éther de pétrole et d'autres solvants apolaires.

### **3) Détermination de la concentration micellaire critique (CMC)**

Pour déterminer la concentration micellaire critique de nos tensioactifs, nous avons utilisé un conductimètre pour suivre la variation de la conductivité, ce qui nous permettra de tracer le graphe et de calculer cette CMC.

- Détermination de la (CMC)

- **Mode opératoire**

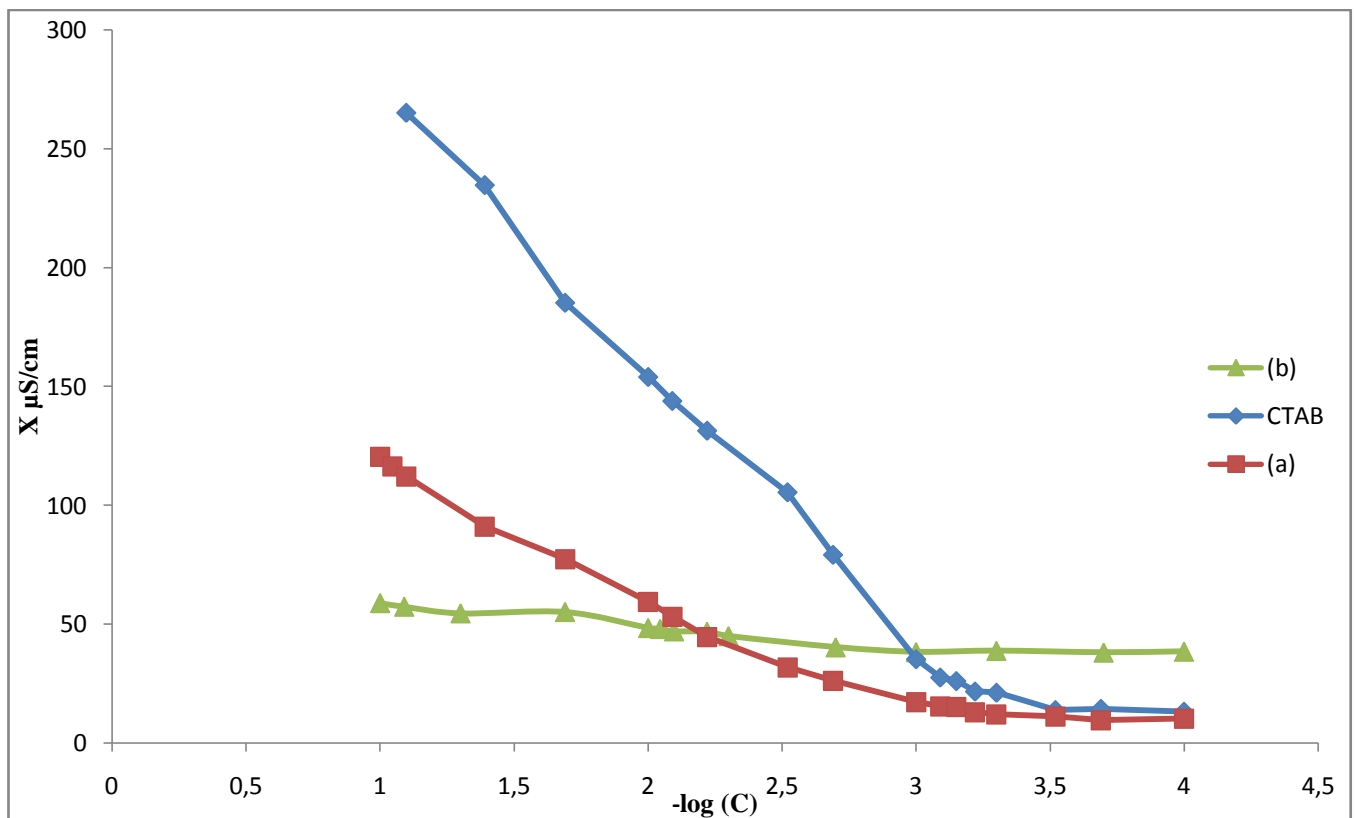
Dans un Erlenmeyer on dissout 1g de soluté (CTAB) dans 100ml d'eau distillée.

A partir d'une solution mère de 1% en masse de tensioactif, nous avons préparé des solutions filles à différentes concentrations de la solution mère. L'électrode bien rincée est immergée dans chaque solution suivie par le calcul de la conductivité à température ambiante.

D'autre part nous avons préparé des solutions de 0.1% en masse de nos deux tensioactifs.

N.B

- La mesure des valeurs de la conductivité des solutions de tensioactives à été prise sous agitation.



**Courbes de variation de la conductivité en fonction de la concentration des composés (a), (b) et le CTAB**

### ○ **Interprétation des résultats**

Le traçage des courbes de conductivité des tensioactifs nous a permis de déduire la CMC et de constater une cassure. La valeur de la CMC sera déterminée en considérant l'abscisse du point d'intersection des deux tangentes, les résultats obtenus sont :

**Tableau IV.9 : Valeurs de CMC des composés (a), (b), (c).**

<b>Composés</b>	<b>CMC 10<sup>3</sup> mol/l</b>
(a)	1,30
(b)	2,19
(c)	0,978

Le composé (c) : bromure du cétyltriméthyl ammonium (CTAB).

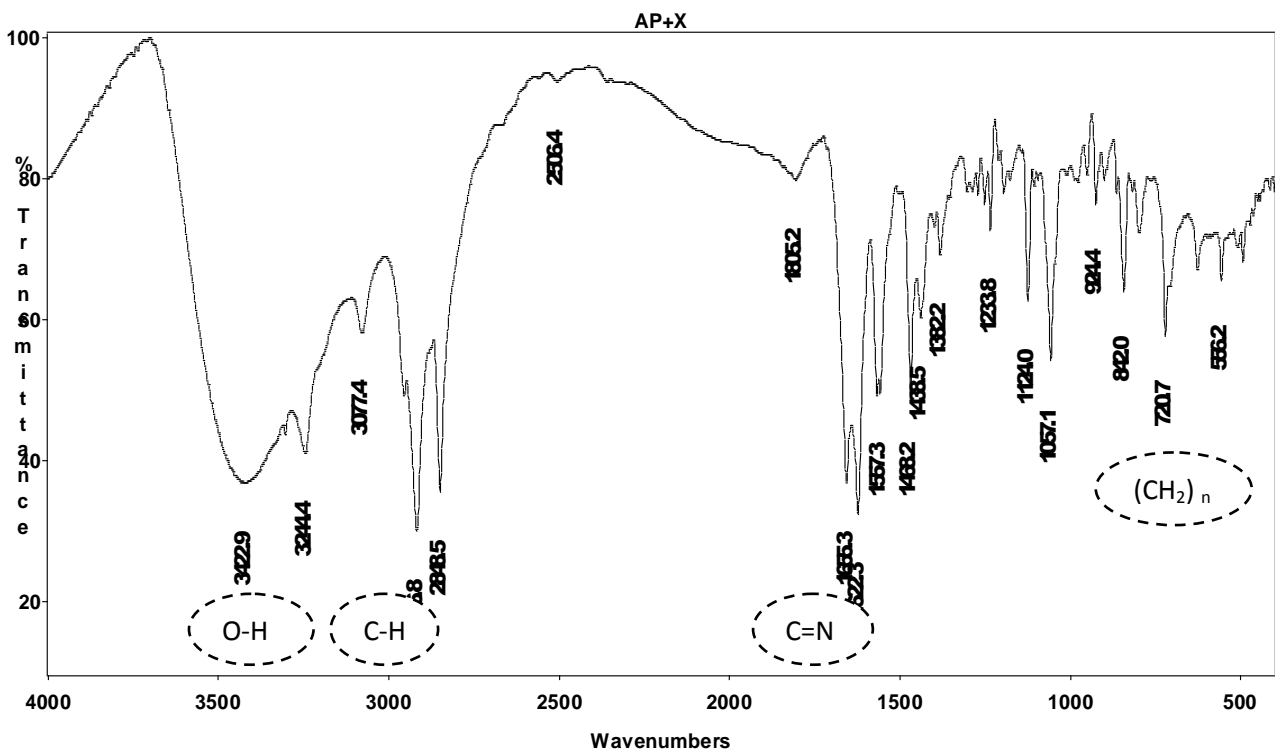
Les molécules tensioactives sont adsorbées à l'interface jusqu'à ce que la surface de la solution soit entièrement saturée en cationiques, ces derniers s'agrègent pour former des micelles.

Nous remarquons d'après les valeurs de la CMC des deux composés, que celle du composé (b) est plus élevée que celle de (a), ceci est dû à la longueur de la chaîne alkyl ; cette longueur augmente le caractère hydrophobe de la molécule, ce qui conduit à une diminution de la valeur de CMC.

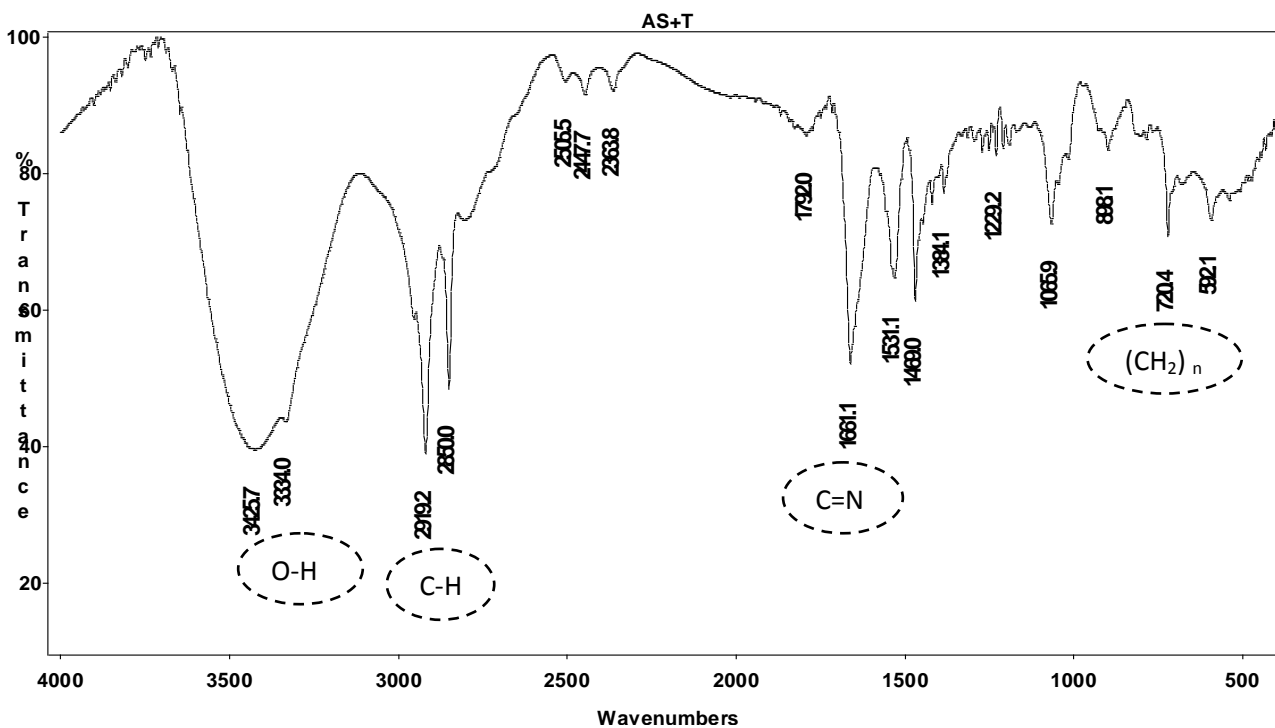
## **4) Caractérisations**

### **-Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)**

L'analyse par spectrométrie infrarouge est principalement basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le tensioactif analysé. Elle permet via la détection de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le tensioactif.



**Figure IV.14: spectre IR de Bromure du 1-éthyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-pentadécyl-2-imidazolium**



**Figure IV.15 : spectre IR de Bromure du 1-éthyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-heptadécyl-2-imidazolium**

Le tableau ci-dessous illustre les différents groupements et leurs longueurs d'onde respectives

**Tableau IV.10 : Groupements et leurs longueurs d'ondes respectives**

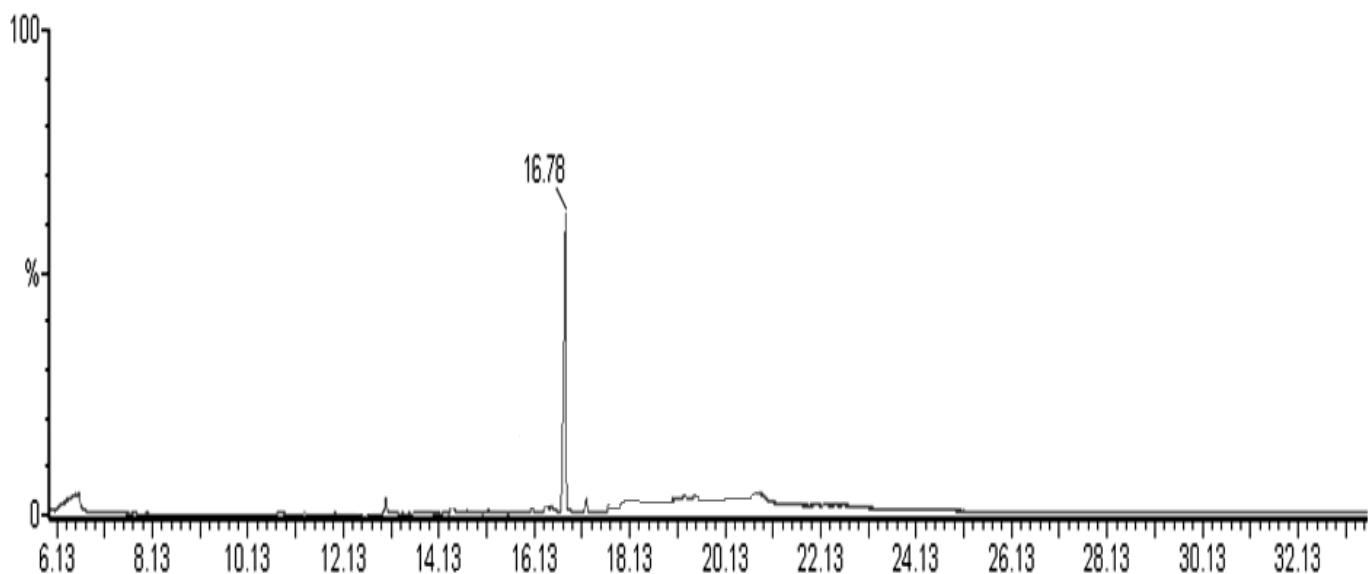
<b>Bromure du 1-ethyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-pentadecyl-2-imidazolinium</b>		<b>Bromure du 1-ethyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-heptadecyl-2-imidazolinium</b>	
<i>Liaisons</i>	<i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Liaisons</i>	<i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i>
O-H	3422.9	O-H	3334.0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	720.7	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	720.4
C=N	1655.3	C=N	1661.1
C-H	2916.8	C-H	2919.2

**-Analyse par chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM)**

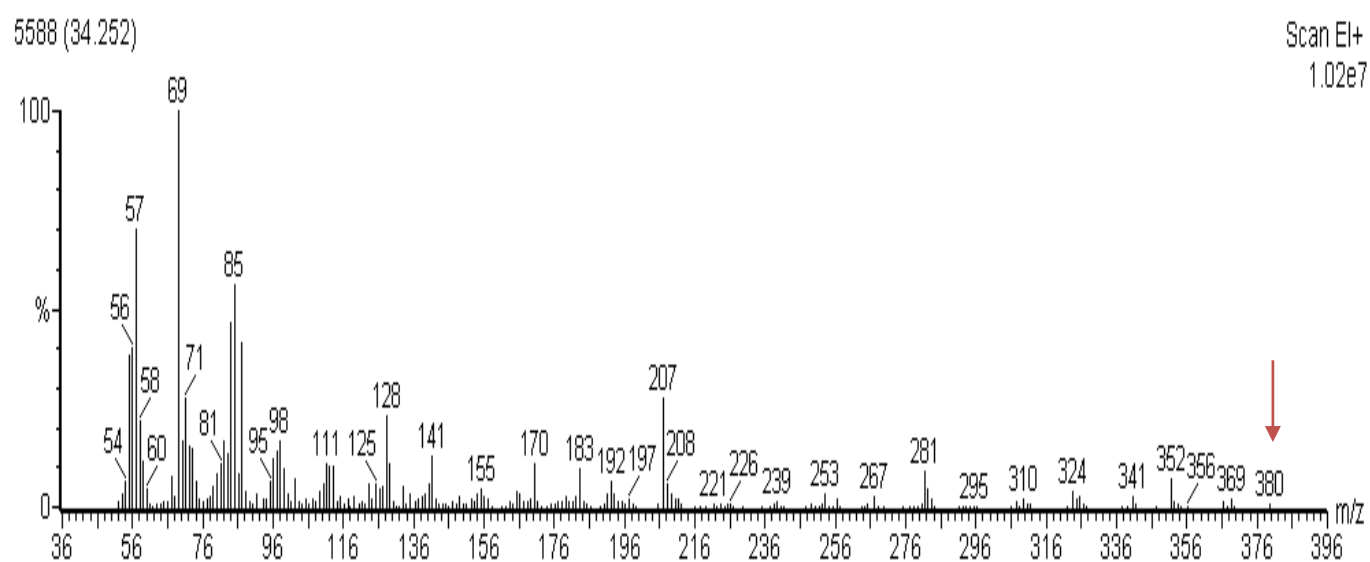
La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui repose sur la détermination des masses des différentes espèces de l'échantillon à analyser. Ceci permet de rassembler toutes les informations sur sa nature et sa structure.

a) Spectre de masse du Bromure 1-ethyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-heptadecyl-2-imidazolinium :

-Le spectre de masse présente le pic de l'ion moléculaire à  $[M-1] = 380$  g/mol

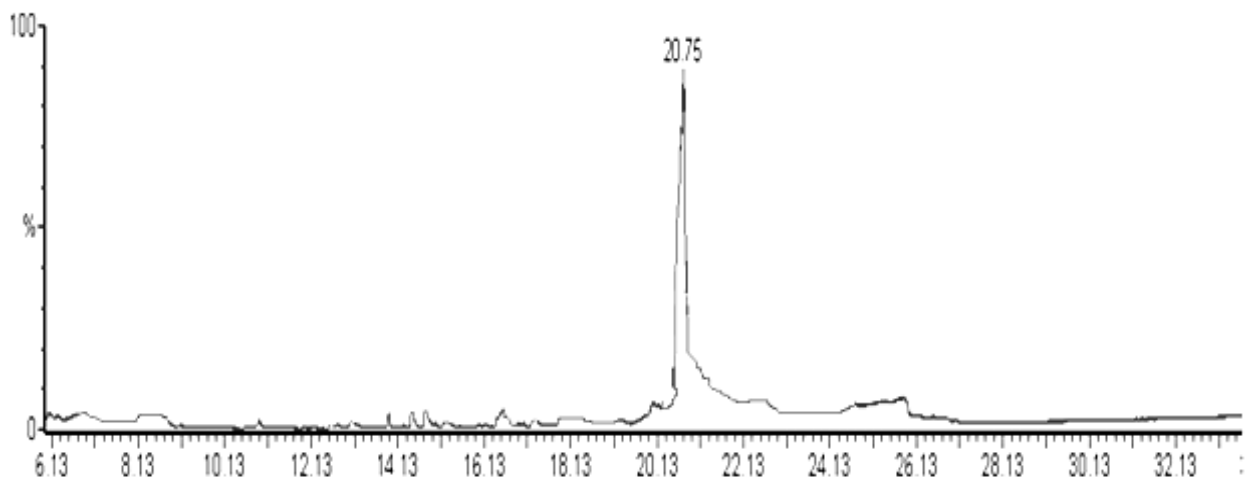


- Spectre du pic a temps de rétention (RT) égal à 16.78 mn.

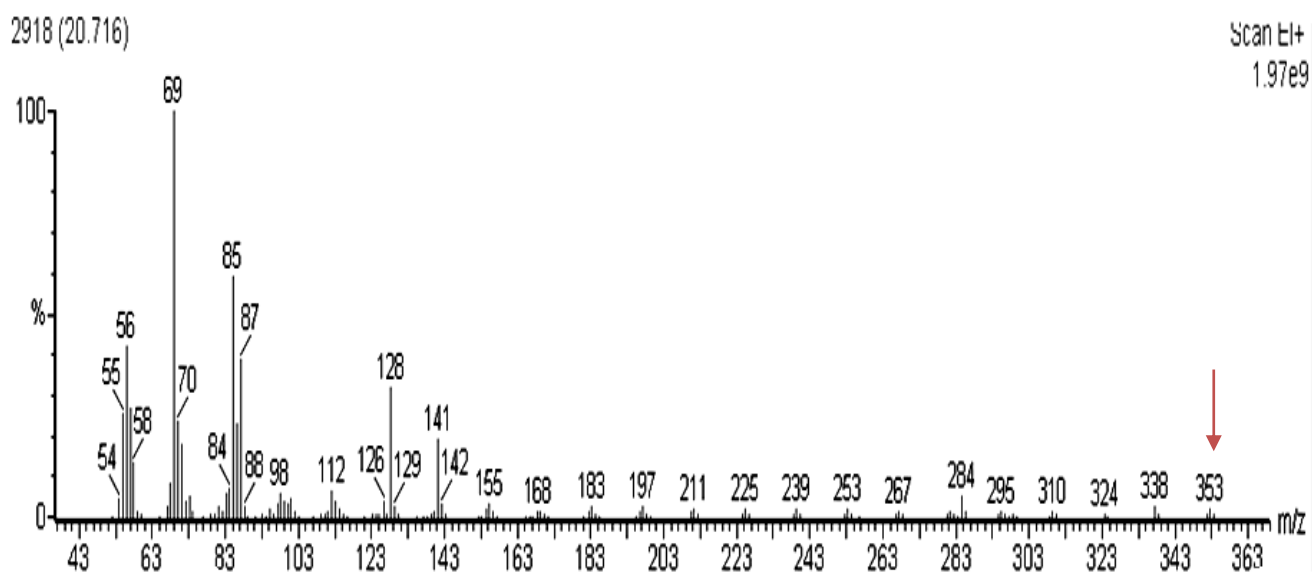


**Figure IV.16: Spectre SM du Bromure 1-éthyle-1-(2-hydroxyethyl)-2-heptadecyl-2-imidazolinium**

- b) Le spectre de masse du Bromure 1-éthyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-pentadecyl-2-imidazolinium  
 Le spectre de masse présente aussi le pic de l'ion moléculaire à  $m/z = 353$  g/mol



- Spectre du pic a temps de rétention (RT) égal à 20.75 mn.



**Figure IV.17: Spectre SM du Bromure 1-éthyle-1-(2-hydroxyethyl)-2-pentadécyl-2-imidazolinium**



## ***Conclusion générale***

## *Conclusion générale*

*Des recherches intenses sont en cours pour la mise au point de molécules tensioactives à base de matières naturelles tel que les acides gras, entre autres les sels d'imidazolines grasses qui ont fait l'objet de cette étude.*

*Notre travail consistait à valoriser et confirmer la synthèse de l'hétérocycle entrepris au laboratoire de chimie organique et de l'utiliser comme précurseur dans la synthèse de tensioactifs cationiques. Une alkylation sur l'azote du cycle était notre objectif, afin d'obtenir un type particulier de molécules appelées imidazoliniums.*

*Les rendements en produits étaient faibles ; cependant malgré les difficultés rencontrées pendant leurs purifications, les composés escomptés ont été obtenus, leurs caractérisations ont été faites par spectroscopie infra-rouge. Il faut noter aussi que le calcul de la concentration micellaire critique a permis aussi de vérifier l'influence de la partie hydrophobe des tensioactifs sur les propriétés de surface.*

*Il était souhaitable de poursuivre ce travail en testant ces molécules par des méthodes électrochimiques qui nous permettront de déterminer la vitesse de corrosion et le taux d'inhibition. Il sera aussi intéressant d'insister et plus particulièrement à l'étude de leur toxicité et leur impact environnemental aussi bien sur la flore que sur la faune.*

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] Mathis. A. Surface-active products. Bulletin de l'Union des Physiciens 86 :749-1487 ;( 1992).
- [2] Noiret. N. Benvegna T. and Plusquellec D. Surfactants from renewable resources. Actualite Chimiqu., 11 :12-70 ; (2002).
- [3] Caroline RONDEL., « Synthèse et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », Thèse doctorat Université du Toulouse, (2009).
- [4] Menger, F.M. and C.A. Littau, J. Am. Chem. Soc., 1991. **113**: p. 1451-1453.
- [5] Marques, E.F., et al., Adv. in colloid. and Inter. Sci., 2003. **100-102**: p. 83-104.
- [6] Soussan, E., thèse de l'Université Paul Sabatier, 2007.
- [7] Masuda, M., V. Vill, and T. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**: p. 12327-12333.
- [8] Zhao, J., S.D. Christian, and B.M. Fung, J. Phys. Chem. B, 1998. **102**: p. 7613-7618.
- [9] Alfred MATHIS « Les produits tensioactifs » Lycée Jean Rostand 67000 Strasbourg (1992).
- [10] Lavoué ,D et Begin , M.Gerin « La substitution des solvants par les nettoyants aqueux de dégraissage des métaux » Rapport B-064, (Mars 2002).
- [11] Larpent. C. Tensioactifs. In Techniques de l'ingénieur, Vol. K 342 : pp 1-15 ;( 1993)
- [12], [13] Iqbal M , Kittur M H, and Maha C.S. Janshetti, *Ibid*, (1984). 16: 49-52
- [14] Rosen,J.M. Surfactants and interfacial phenomena.A Wiley interscience publication.New York (1978).
- [15] Bonnevie C. Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs Glucidiques », Thèse doctorat, Université de Savoie. (1998).
- [16] P. Le Percec, Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection, CNRS Éditions Nathan 1994
- [17] R. G. Laughlin, J. Soc. Cosmet. Chem. **1981** (32) 371

- [18] Holmberg K. (2001) Natural surfactants. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 6(2):148-159.
- [19] Estelle MAYOT, «monobactames et triazoles fluorocarbones amphiphiles : vers des systemes catanioniques a proprietes multiples », thèse de doctorat, université henri poincaré en chimie et physicochimie moléculaires (2007).P25.
- [20] Becher P. ; « Emulsion Theory and Practice » ; Reinhold ;New York ;1966
- [21] Israelachvili, J.N. (1992) Intermolecular and surface forces, 2a ed., Academic Press Ltd
- [22] Rosen M., Surfactants and Interfacial Phenomena, J. Wiley (1978).
- [23] KHODJA. M. « les fluides de forage : etude des performances et considerations environnementales », Thèse doctorat, Université des sciences et de Technologie Houari Boumediene d'Alger, (2008).P33.
- [24] Ikeda, S.J.Phys. Chem.1984, 88(10), 2144
- [25] C. Tanford, « The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes », 1st Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1973**.
- [26] Krister Holmberg, Bo J'onsson, Bengt Kronberg and Bjorn Lindman. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.Copyright, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49883-1; (2002).
- [27] Packter , A. ; Dombrow,M.J.Pharm. Pharmacol.1963, 15, 317
- [34] Dauvergne Julien, « synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2d sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires », These doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, (2010).
- [29] Mukerjee, P.A.dv.colloid Interface Sci.1967, 1(3), 241-275
- [30] Tomlinson,E. ;Duveli,D.E ;Davis,S.S. ;Kayes,J.B.Solution Chemistry of surfactants,Mittal,K.L edition, Plenum Press,New York 1979 ,1,355

[31] Tokuhira, T. ; Ionescu, G.L. Solution Chemistry of surfactants , Mittal, K.L. edition, Plenum Press , New York 1979, 1, 497

[32] Prasad, M. ; Moulik, S.P., Mac Donald, A. ; Palepu, R. J. Phys. Chem. B. 2004, 108(1), 355

[33] Salager, Jean-Louis Salager. surfactifs types et usages. Laboratoire de formulation, interfaces rhéologie et procédés. Université de los andes, Mérida-Vénézuéla. 54p

[34] Dolkemeyer N., 2000. Surfactant on the Eve of the Third Millennium – Challenges and opportunities, Cesio 2000, 39-43, 48-55.

[35] B. Fabry, Chemie in unserer Zeit, 25/4, p 214 (1991).

[36] Prat, J., Giraud, A. (1964) « The pollution of Water by detergents ». Organisation for economic co-operation and development.

[37] Vaillant, J.R. (1973) « protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution ». Eyrolles Paris

[38] Cabridenc, R. « La pollution des eaux continentales ». Incidence sur les biocénoses aquatiques. P Pesson, Paris.

[37] Leclerc, E. (1977) « Les détergents et la pollution des eaux ». Eyrolles, Paris.

[38] Ravalason. H, Laczka, O. (2003). « Application aux tensioactifs anioniques et plus particulièrement aux alkylbenzènes sulfonates linéaires (LAS) » Bilan et critique de la législation européenne sur les détergents .

[39] Sigoillot, J.C et Guyen, N. (1987) C and journal of microbiology, 3 10 929

[40] Evoy, MC.J., Giger, W. (1986) Environ Sci. technol. 20 4 376

[41] Mieure et al., (1990); De Wolf and Feijtel, (1998); Jensen, (1999). Jensen et al., (2001); HERA, (2004).

[42] Prats, D., Lopez, C., Vallejo, D., Varo, P., Leon, V.M., (2006). « Effect of temperature on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate and alcohol

ethoxylate ». *J. Surfact. Det.* 9 1, 69–75.

[43] Rapaport, R.A. and Eckhoff, W.S. 1990. « Monitoring linear alkylbenzene sulfonate in the environment »: 1973-1986. *Environ. Toxicol. Chem.* 9 1245-1257.

[44] Birch Ronald R (1992) *Journ. of chem technol and biotechnology* 50 3 411

[45],[46] Quiroba, JM., Sales, D. et Gomez-Parra, A. (1989) *Water Res.* 23 7 801

[47] Raquel Antón-Salager, « contribution a l'étude du comportement de phase des systèmes : mélanges de surfactifs-eau-huile », Thèse doctorat, Université de Oriente, Vénézuéla, (1992).

[48] Jean – Louis Salager, « Surfactifs types et usages », laboratoire de formulation, interfaces rhéologie et procédés, (2002).

[49] Divya Bajpai · V.K. Tyagi , *J Surfact Deterg* (2008) 11 :79-87

[50] Popa I, Lupu A, Parausanu V, Scorteanu G (2001) Ammonium quaternary salts of 1,2 disubstituted imidazolinic derivatives, Presented in 12th international conference on chemistry and chemical engineering

[51] Meakins R. ; *Parc Roy Aust Chem .Inst* ; 38 ; 797 ; 1971

[52] El Morsi M.A. *Surface and Coaing Technology* ; 31 ; 389-99 ; 1987

[53] Pamares J, Trius A, Cuadrado F (1990) Preparation of amino amides as amphoteric surfactants. *Span Pat* 2 012 170

[54] *Enquête Informations Chimie* n° 293 (1988).

[52] Hayase T, Shiratsuchi K, Inokoshi J, Yamamura M (1992) Storage-stable liquide compositions containing biodegradable softening agents for fabrics. *Eur Pat* 510 879

[55] Fiaud C. ; *Technique de l'ingénieur (M-160)* .ETI science et technique .2000

[56] Kolomeits BS, Palei GP, Devidov VO, Kobesheva NI, Kalinina TI, Arsirii OI, Smirnova EN, Zhukova VA (1992) Method of preparing foaming and/or dispersing agent for synthetic detergents. *USSR Pat* 1 712 354

- [57] Lambert PM, Joseph GM, Marcel GA, Enrique PBE, Eugene WH, Pauline BG (1990) (Hydroxyethyl) imidazoline derivatives as antistatic agents in laundry detergents. Eur Pat 351 769
- [58] Sanders LH (1984) Emulsifier system. US pat 2 012 170
- [59] Ramachandran S, Jovancicevic V (1999) Molecular modeling of the inhibition of mild steel carbon-dioxide corrosion by imidazolines. Corrosion 55:259
- [60] Kolomeits BS, Palei GP, Devidov VO, Kobesheva NI, Kalinina TI, Arsirii OI, Smirnova EN, Zhukova VA (1992) Method of preparing foaming and/or dispersing agent for synthetic detergents. USSR Pat 1 712 354
- [61] Vorbruggen, H.; Krolkiewicz, K. Tetrahedron Lett., 22, 4471-4474 (1981)
- [62] Divya Bajpai and V.K. Tyagi, J. Oleo Sci., Vol. 55, No. 7, 319-329 (2006)
- [63] Weihong Qiao, Zhibo Zheng, Qingzhao Shi, Journal of Surfactants and Detergents, Vol 15, (5), pp 533-539, (2012).
- [64] Rashmi Tyagi<sup>1</sup>, V.K Tyagi<sup>2\*</sup> and S.K. Pandey<sup>2</sup>, J. Oleo Sci. 56, (5) 211-222 (2007)
- [65] Ismail Abdelrhman Aiad<sup>1</sup>, A. Hafiz<sup>1</sup> M, Y. El-Awady<sup>1</sup>, O. Habib, J Surfact Deterg (2010) 13 :247-254
- [66] R. J. Larson and R. D. Vashon, Dev. Ind. Microbiol. 24 :425 (1983)
- [67] Z. A. Arkad'eva, T. V. Trifonova, N. S. Asapova, and E. I. Kozlova, Biol. Nauki (Moscow) 19(7) :113 (1976)
- [68] G. Shut, Tenside Deterg. 19 :3 (1982)



# *Annex*

# ANNEX



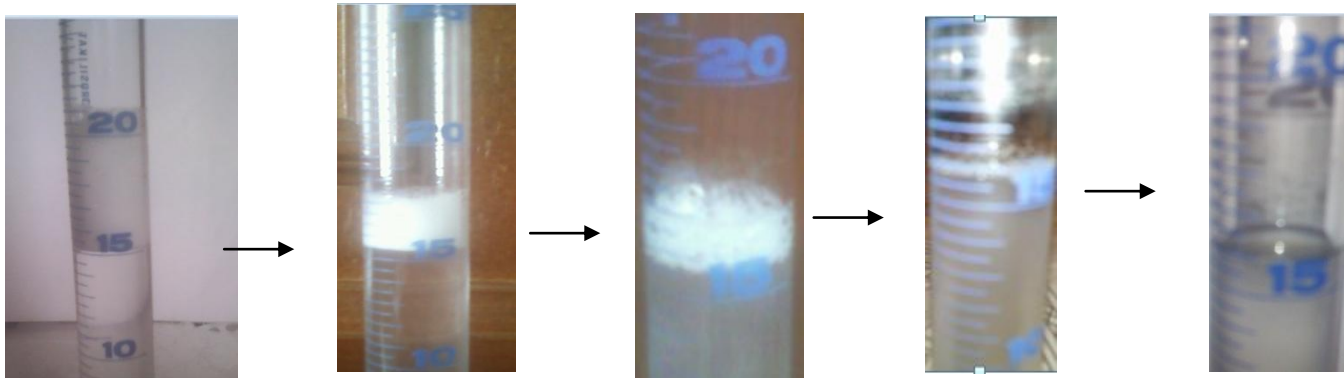
Conductimètre



Teste de solubilité

Tableau de test de moussage

t (h)	0	30	60	75	105	135	165	195	225	255	443	533	593	876	1116
H(cm)	6	3,5	2,5	2	1,9	1,8	1,7	1,5	1,4	1,2	1	0,8	0,7	0,5	0,2



Variation de la hauteur de la mousse au cours du temps

Tableau : variation de conductivité en fonction de la concentration de composé (b)

- logC	1	1,09	1,3	1,69	2	2,045	2,097	2,22	2,3	2,7	3	3,3	3,7	4
X	58,85	57,34	54,56	55,13	48,4	48	47	46,8	45	40,3	38,3	38,8	38,1	38,5

Tableau : variation de conductivité en fonction de la concentration de composé CTAB

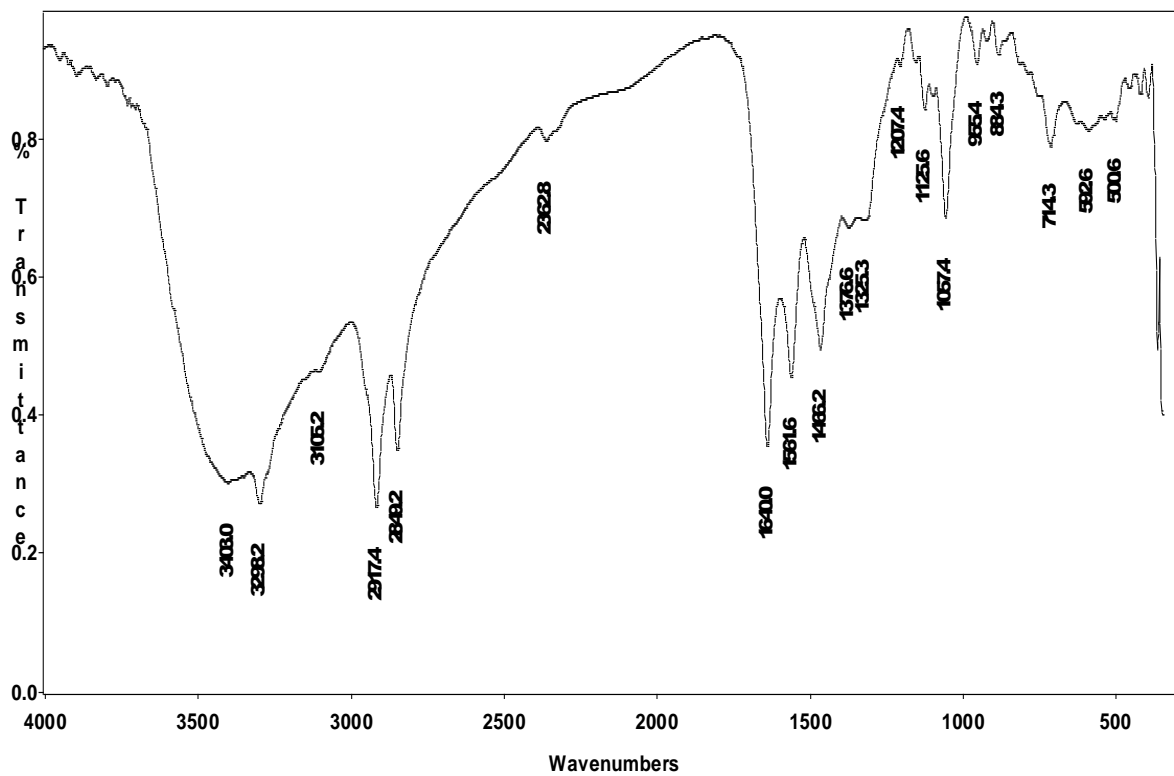
X	265,12	234,7	185,2	154	143,9	131,4	105,5	79,2	35,3	27,6	26,1	21,7	21,2	13,9
- log©	1,097	1,39	1,69	2	2,09	2,22	2,52	2,69	3	3,09	3,15	3,22	3,3	3,52

Tableau : variation de conductivité en fonction de la concentration de composé (a)

- logC	1	1,045	1,097	1,39	1,69	2	2,09	2,22	2,52	2,69	3	3,09	3,15	3,22
X	120,4	116,41	112,16	91,09	77,4	59,5	53,1	44,7	31,7	26,3	17,3	15,4	15,1	12,9

-Appareil IR : un spectrophotomètre FTIR à transformée de Fourier de marque Shimadzu 8900.

### Spectre infra rouge de 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Pentadécyl-imidazoline



### Spectre infra rouge du 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Heptadécyl-imidazoline

