



**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN CHIMIE**

SPECIALITE : *Chimie*

OPTION : *Chimie des matériaux et nanomatériaux*

THEME

**Etudes des propriétés physico-chimiques d'une série des
tensioactifs anionique / non ionique.**

Application dans les systèmes mixte: ionique/non ionique

Présenté par : - **LOUNIS HAMID**

- **LAHOUZI KHALED**

Soutenu le 15/11/2017

Devant le jury :

Président : M^{me}. HALEM ZOHRA

MAA U.A.M.O.B

Rapporteur : M^r. BERRICHE LAKHDER

MAA U.A.M.O.B

Examineur : M^r. HABI BEN HARIZ SAMIR

MAA U.A.M.O.B.

REMERCIEMENT

Avant tous nous tenons à remercier DIEU le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et le pouvoir de réaliser ce modeste travail

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toutes reconnaissances.

Nous tenons particulièrement à remercier notre encadreur monsieur BRRICHE LAKHDER pour sa disponibilité et à nous prodiguer de précieux conseils et moyens, ainsi que pour sa confiance qu'il a nous apporté et nous laissant une grande liberté dans la recherche, pour sa très grande patience et sa compréhension.

Nous exprimons nos sincères remerciements à madame HALEM Zohra M.A à l'université d'A. M. O. B, D'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions sincèrement monsieur HABI BEN HARIZ SAMIR M.A à l'université d'A .M. O. B. D'avoir accepté de juger notre travail.

Nous tenons aussi à remercier tous les membres du laboratoire de chimie.

Finalement, nous tenons à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Hamid et Khaled

DEDICACES

Je remercie dieu tout puissant qui ma permit d'arriver à ce but.

Chaleureusement je dédie ce modeste travail :

✚ *A mes chers parents en témoignage pour leur amour et leur sacrifié sans limite à qui je souhaite la bonne santé et qui le dieu me les garde.*

✚ *A mes très chères frères: ALI, MUSTAPHA, MOUHAMED et TOUFIK,*

✚ *A mes très chères sœurs : SOUHILA et FARIDA.*

✚ *A Tous les membres de ma famille, ma grande mère, mes oncle, mes cousins et cousines.*

✚ *A mes amies.*



*Lounis
Hamid*



Dédicace

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chères parent qui m'ont donné le courage pendent toute ma vie. Pour leur sacrifice sans limite.

A mes frères

A mes sœurs

A toute ma famille

A mes amis ,.

➤ **Lahwazi Khaled**



Liste des matières :

Sommaire

Remerciements

Abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Généralité sur les composés tensioactifs	
I.1-Définition et Nomenclature	4
I.2-Structures des composés tensioactifs	5
I.3-Différentes classes des composés tensioactifs	5
I.3.1-Tensioactifs cationiques	5
I.3.2-Tensioactifs anioniques	6
I.3.3-Tensioactifs non-ioniques	7
I.3.4-Tensioactifs amphotères ou zwitterioniques	8
I.4-Propriétés physico-chimiques des tensioactifs	9
I.4.1-Adsorption des tensioactifs aux interfaces	9
I.4.2-Concentration micellaire critique et formation des micelles	10
I.5-Facteurs influençant la concentration micellaire critique (CMC)	11
I.5.1-Effet de la température	11
I.5.2-Effet de la longueur de chaîne	11
I.5.3-Effet de la nature de la tête polaire	11
I.5.4-Effet de contre-ions	12
I.6-La solubilité des composés tensioactifs	12
I.6.1-point de Krafft	12
I.6.2-Point de Trouble	13
I.7-Domaine d'application des systèmes simple	14
Références bibliographiques	16
Chapitre II : Traitement théoriques et thermodynamiques des systèmes mixtes	
Introduction	18
II.1-Mélange des tensioactifs	18
II.2-Système non-ionique /anionique	18
II.3-Effet de synergie	19
II.4-Catégories de synergie	19

II.4.1-Synergie de type A ou Synergie dans la création des micelles mixtes par réduction de la valeur de CMC du mélange	19
II.4.2-Synergie de type B ou Synergie de l'influence de la diminution de la tension de surface	20
II.4.3-Synergie de type C ou Synergie dans la monocouche mixte	20
II.5-Modèles théoriques et thermodynamiques décrivant les systèmes binaires des tensioactifs	21
II.5.a-Modèle de Rubingh	21
II.5.a.1.1-Le paramètre β^m	21
II.5.a.1.2-La composition micellaire	22
II.5.a.1.3-Les coefficients d'activités	22
II.5.a.2-Les grandeurs thermodynamiques des systèmes mixtes	22
II.5.a.2.1-La variation d'enthalpie standard de micellisation (ΔH_m°)	23
II.5.a.2.2-La variation d'énergie standard libre de micellisation de Gibbs (ΔG_m°)	23
II.5.a.2.3-La variation d'entropie standard de micellisation	24
II.5.b-Modèle de Clint	24
II.5.c-Modèle de Maeda	24
II.6-Traitement thermodynamique des agents tensioactifs purs	25
II.7-Domaine d'application des tensions actives mixtes	26
II.8 -Méthode expérimentale de caractérisation du phénomène de micellisation	26
II.9-Méthode conductimétrie	28
II.9.1- Principe	28
Références bibliographiques	29

Chapitre III : interprétations des résultats et discussions

III.1-Introduction	32
III.2-Produits utilisés et mode opératoire	32
III.2.1-Produit utilisé	32
III.3-Application sur les systèmes simples (SDS, SDBS, et triton x-100)	37
III.3.1-Préparation des échantillons	37
III.3.2-Technique	38
III.3.3-Résultats	38
III.3.3.1-Tensioactifs purs	38
III.3.3.1 Détermination de la concentration micellaire critique	38
III.3.3.2 La variation de CMC en fonction de la température	42
III.3.3.3 Détermination de température de Krafft	43
III.4 Application sur les systèmes mixtes	45
III.4.1 La concentration micellaire critique (CMC) de tensioactif non ionique le triton x-100	46
III.4.2 Détermination de CMC des systèmes mixtes	47
III.5.Détermination des Grandeurs thermodynamiques de SDS, SDBS et Triton X-100	47
III.6 Traitement théorique et thermodynamique des systèmes mixtes	48
III.6.1 Modèle de Rubingh	48
III.6.1.1 Détermination des grandeurs thermodynamique des systèmes mixtes	52
III.6.2 Modèle de Clint	55
III.6.3 Modèle de Maeda	57

Références bibliographique
Conclusion générale

59
61

Liste des tableaux

Tableau I.01 quelque application des tensioactifs purs	14
Tableau II.01 quelque application des T.A mixte	26
Tableau II.02 : quelques méthodes courantes de détermination de la CMC	27
Tableau III.01 : Quelque caractéristique des T.A utilisées	32
Tableau III.02 : valeurs de conductivité électrique et de PH	34
Tableau III.03 : masse de T.A nécessaire pour préparation des solutions mères	37
Tableau III.04 : la CMC à différents température pour (SDS et SDBS)	42
Tableau III.05 : Les valeurs expérimental de T_k pour les deux T.A	45
Tableau III.06 : les valeurs expérimentales de CMC à 25°C pour les deux systèmes mixtes et à différents proportion	47
Tableau III.07 : les Grandeurs thermodynamiques de SDS, SDBS et Triton X-100	48
Tableau III.08 : les grandeurs caractéristiques ou phénomène de micillisation dans la micelle mixte de système 02	49
Tableau III.09 : les grandeurs Caractéristique ou phénomène de micillisation dans la micelle mixte de système 01	51
Tableau III.10 : Les grandeurs thermodynamique de système 02	53
Tableau III.11 : Les grandeurs thermodynamique de système 01	54
Tableau III 12 : les valeurs de CMC_{exp} et CMC_{the} à diffèrent proportion de système 01	56
Tableau III.13 : les valeurs de CMC_{exp} et CMC_{the} à diffèrent proportion de système 02	57
Tableau III.14 : paramètre d'interactions selon Maeda du système 01	58
Tableau III.15 : paramètre d'interactions selon Maeda du système 2	58

Listes des figures

Figure I.01 : structure Générale de tensioactif	4
Figure I.02 : adsorption des tensioactifs à l'interface eau-air	4
Figure I.03 : différentes structures de tensioactifs	5
Figure I.04 : structure d'un tensioactif de type d'ammonium quaternaire (sel d'ammonium quaternaire)	6
Figure I.05 : Exemple de tensioactif cationique	6
Figure I.06 : structure de la molécule de dodecylsulfate de sodium (SDS)	7
Figure I.07 : structure de la molécule de dodecylbenzènesulfate de sodium (SDBS)	7
Figure I.08 : Exemple de tensioactif non ionique	7
Figure I.09 : Exemple de tensioactif zwitterionique	8
Figure I.10 : les différentes classes des tensioactifs selon la nature chimique de la partie hydrophile	9
Figure I.11 : Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration des monomères C est supérieure à la CMC	10
Figure I.12 : structures et formes de micelles	10
Figure I.13 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique	13
Figure I.15 : Schéma illustratif du point de trouble	14
Figure II.01 : Phénomène de micellisation dans une solution micellaire mixte de deux tensioactifs à l'interface eau/air	20
Figure II.02 : Variation des propriétés physiques des solutions de composés tensioactifs avant et après la CMC [32]	27
Figure II.03 : variation de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactifs	29
Figure III.01 : structure des T.A utilisée	33
Figure III.02 : processus d'obtention de l'eau ultra-pure	33
Figure III.03 : montage expérimentale de distillation	34
Figure III.04 : la variation de conductivité en fonction de la nature de l'eau	35
Figure III.05 : montage de réaction de neutralisation (SDBH/NaOH)	36
Figure III.06 : montage de mesure de la conductivité	38
Figure III.07 : Exemple graphique sur la mesure de CMC (SDBS à 25°C)	39
Figure III.07.A : Equation de droit 01	39
Figure III.07.B : Equation de droit 02	39

Figure III.08 : Exemple graphique sur la mesure de CMC (SDS à 25°C)	40
Figure III.08.A : Equation de droit 01	40
Figure III.08.B : Equation de droit 02	40
Figure III.09 : la variation de conductivité en fonction de concentration à différents température pour le SDS	41
Figure III.10 : la variation de conductivité en fonction de concentration à différents température pour le SDBS	41
Figure III.11 : la variation de CMC en fonction de température pour le SDS	43
Figure III.12 : la variation de CMC en fonction de température pour le SDBS	43
Figure III .13 : la variation de conductivité en fonction de température pour le SDS	44
Figure III .14 : la variation de conductivité en fonction de température pour le SDBS	45
Figure III .15 : la variation de conductivité en fonction de concentration à différents proportion pour le système 01	46
Figure III.16 : la variation de conductivité en fonction de concentration à différents proportion pour le système 02	47
Figure III.17 : la variation de L'interaction micellaire en fonction de la fraction pour Le système 02	49
Figure III.18 : la variation de composition micellaire en fonction de fraction pour Le système 02	50
Figure III.19 : la variation de CMC _{exp} en fonction de fraction pour le système 02	50
Figure III. 20 : la variation de l'interaction micellaire en fonction de fraction pour le système01	51
Figure III.21 : la variation de composition micellaire en fonction de fraction de système 01	51
Figure III.22 : la variation de CMC _{exp} en fonction de fraction pour le système 01	52
Figure III.23 : la variation de l'enthalpie libre de micillisation en fonction de fraction pour le système 02	53
Figure III.24 : la variation de l'enthalpie de micillisation en fonction de fraction pour le système 02	53
Figure III.25 : la variation de l'entropie de micillisation en fonction de fraction pour le système 02	53
Figure III.26 : la variation de l'enthalpie libre de micillisation en fonction de fraction	

pour le système 01	54
Figure III.27 : la variation de l'enthalpie de micellisation en fonction de fraction pour le système 01	54
Figure III.28 : la variation de l'entropie de micellisation en fonction de fraction pour le système 01	55
Figure III 29 : la variation de CMC expérimentale et théorique en fonction de la fraction pour Le système01	56
Figure III.30 : la variation de CMC expérimentale et théorique fonction de la fraction pour le système 02	57

❖ Les abréviations utilisées

SDS : Sodium Dodecyl Sulfate

SDBS : dodécylbenzènesulfonate de sodium

TRITON X-100 : Nonyl phénol polyoxyéthylène

EBD : l'eau bi-distillé

KMnO₄ : permanganate de potassium

δ : La conductivité

CMC : concentration micellaire critique

T_K : température de Krafft

ΔG^{m} : l'enthalpie libre de Gibbs pour le mélange

ΔS^{m} : l'entropie de mélange

ΔH^{m} : l'enthalpie de mélange

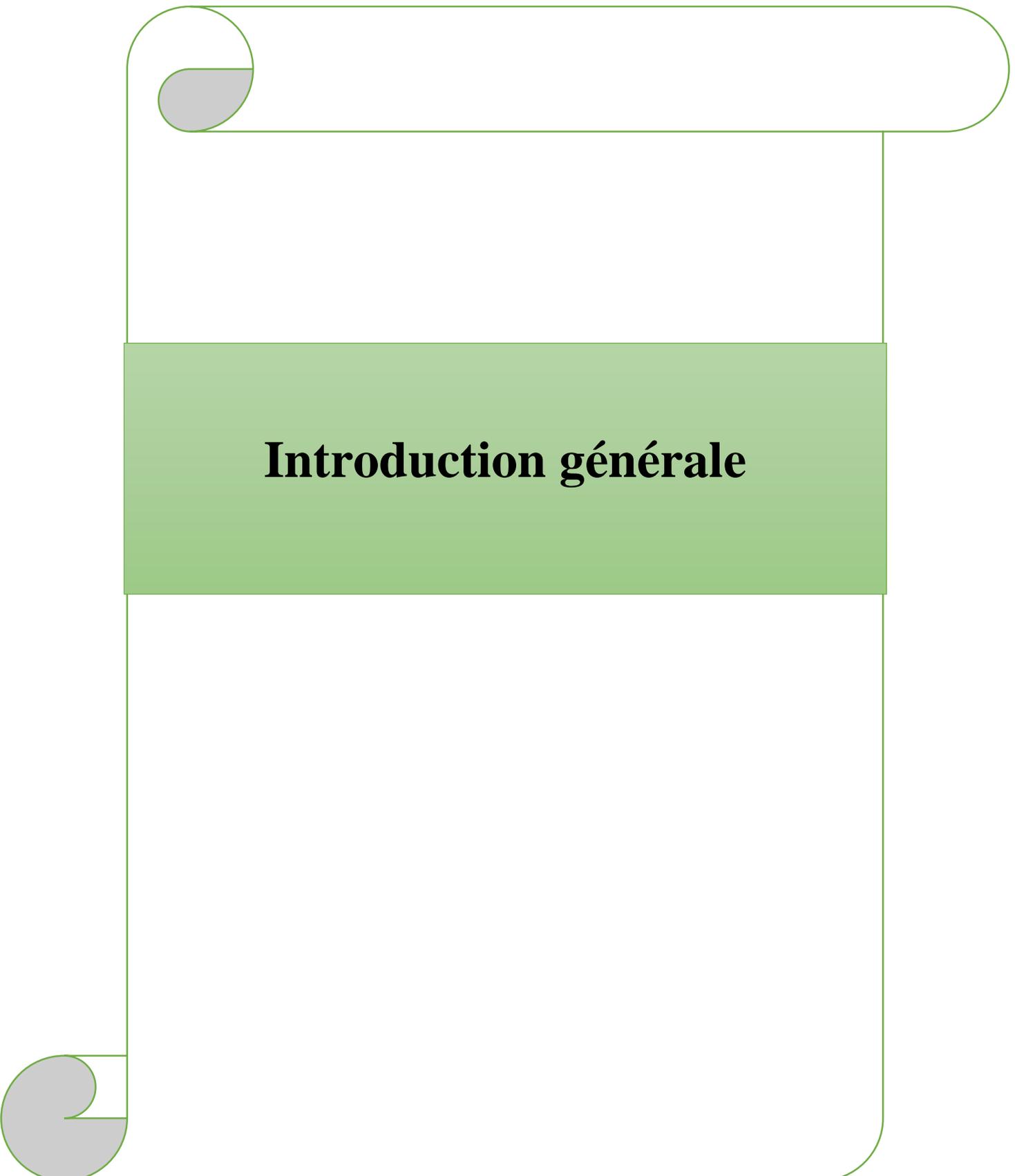
β^{m} : paramétré d'interaction dans les systèmes mixtes

$f_1 f_2$: les coefficients d'activité

ENAD : entreprise nationale de détergent de Sour el ghozlane

Systeme 01 (SDS/triton x-100)

Systeme 02 (SDBS/triton x-100)

A decorative graphic of a scroll with a green outline and rounded ends. A grey shadow is cast on the top-left and bottom-left corners, giving it a 3D effect.

Introduction générale

Introduction générale

Les agents tensioactifs sont des composés chimiques de grande importance dans plusieurs domaines industriels et domestiques dont notamment le domaine de la détergence, le cosmétique, l'industrie de pétrole, l'industrie pharmaceutique, le domaine de la corrosion ainsi que d'autres domaines d'application particulières [1]. Cette diversité dans les différents champs d'application est principalement due à leurs structures particulières qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques plus intéressantes telles que l'adsorption à la surface et la formation de micelles. Malgré tout cela, on pense généralement que les systèmes mixtes des composés tensioactifs présentent des propriétés physico-chimiques plus performantes et importantes telle que une faible valeur de la concentration micellaire critique (CMC) et de la tension superficielle comparées à celles des tensioactifs purs car les mélanges de tensioactifs permettent de combiner les propriétés de chacun des tensioactifs au système final, ceci s'explique par les interactions synergiques dans la micelle mixte.

Par conséquent, plusieurs travaux ont été réalisés sur différentes combinaisons de systèmes mixtes de tensioactifs, y compris cationique /non-ionique [2-4], anionique/cationique [5,6], cationique/cationique [7], non-ionique /anionique et plus particulièrement zwitterionique /anionique [8]. En effet, dans la littérature, les systèmes mixtes de composés tensioactifs non ionique/anionique sont habituellement employés dans diverses applications est en particulier dans la fabrication des produits détergents grâce à leur comportement complémentaire dans les solutions [9,10]. Ainsi, le fait de mixer un tensioactif non ionique avec un autre ionique favorise d'une manière significative la formation de micelles mixtes par la réduction des forces répulsives entre les têtes chargées [11].

L'objectif de ce travail est d'utiliser la méthode conductométrique pour étudier les propriétés physico-chimiques de deux tensioactifs anioniques, Dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) et le Dodécylsulfate de sodium (SDS) à différentes températures (15-35°C) dans une solution aqueuse. Ensuite la réalisation de deux systèmes mixtes avec un tensioactif nonionique, le (Triton X-100) à 25 °C. Les approches de Clint et de Rubingh ont été utilisées pour obtenir différents paramètres d'interaction associée à la micellisation mixte. La théorie de la solution régulière (RST) proposée par Rubingh est appliquée pour traiter les micelles mixtes de ces systèmes ce qui permet d'évaluer les paramètres d'interaction micellaires β , la

Introduction générale

composition micellaire X_1^m et les coefficients d'activité f_1, f_2 . Dans le même contexte, le modèle de Maeda a été aussi investi pour quantifier les interactions de type chaîne-chaîne. Enfin les paramètres thermodynamiques de micellisation ont été aussi évalués selon les modèles précédents. L'étude dévoile finalement que les résultats expérimentaux et théoriques sont en faveur de l'utilisation de systèmes binaires de tensioactifs en vue de leur activité de surface améliorée.

Ce manuscrit est présenté comme suit :

Le premier chapitre traite les généralités des composés tensioactifs.

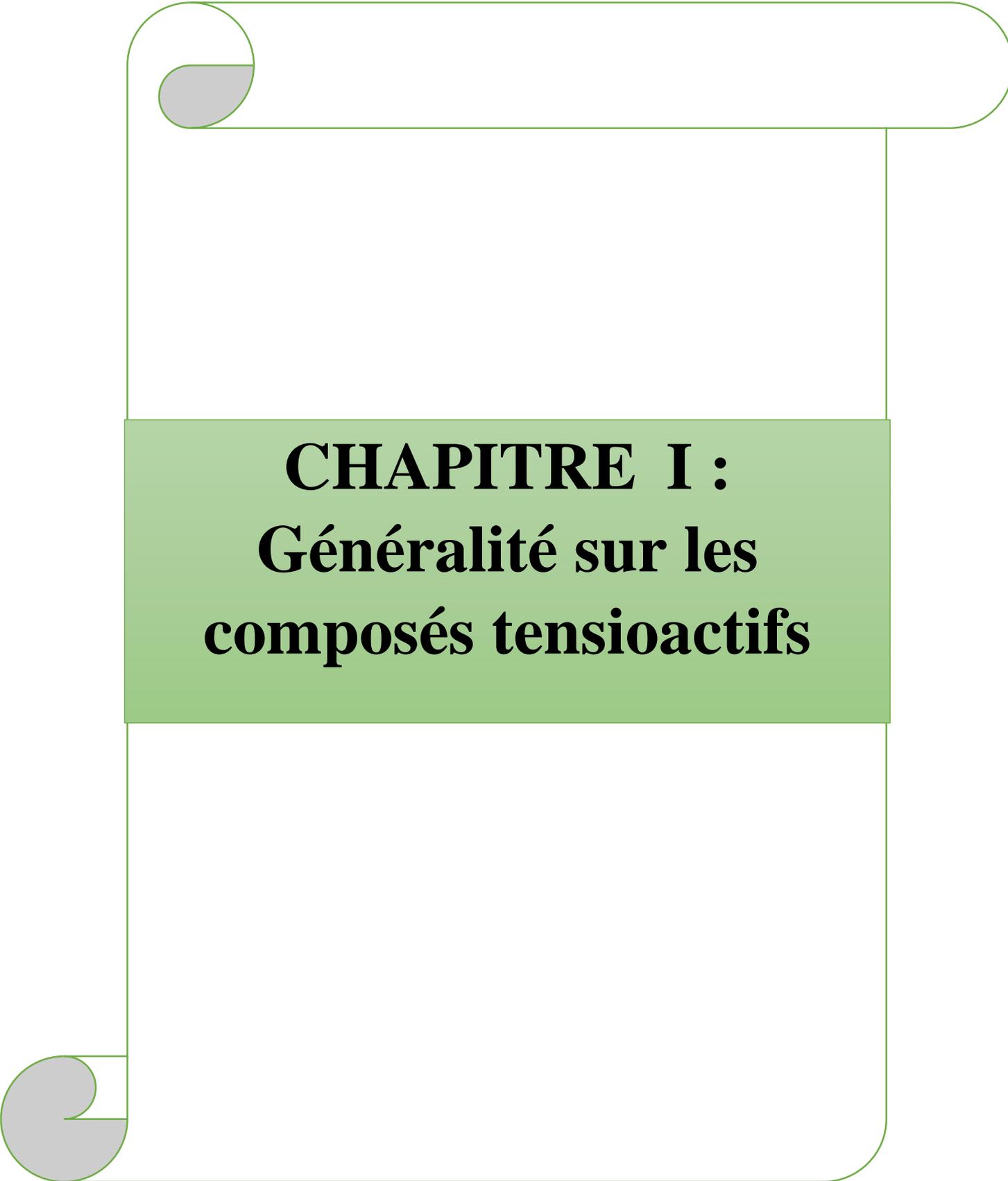
Le deuxième chapitre fera l'objet des modèles théoriques et thermodynamiques utilisés pour analyser les résultats obtenus.

Les résultats et leurs interprétations seront présentés dans le troisième chapitre.

Ces travaux seront clôturés par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Kabir-ud-Din, Z. Yaseen., Colloids Surf. B: Biointerfaces, 93, 208–214. DOI: 10.1016/j.colsurfb. (2012)
- [2] TalihaSidim, Meltem Arda. Some Surface Properties of Polysorbates and Cetyl Trimethyl Ammonium Bromine Mixed Systems. J Surfact Deterg, 14:409–414. doi: 10.1007/s11743-010-1243-2. (2011)
- [3] Anwar Ali¹, Nisar Ahmad Malik¹, Ummer Farooq¹, Shadma Tasneem, Firdosa Nabi. Interaction of Cetrimide with Nonionic Surfactants—TritonX-100 and Brij-35: A Conductometric and Tensiometric Study. J Surfact Deterg 19:527–542doi: 10.1007/s11743-016-1800-4. (2016)
- [4] Amalendu Pal¹, Ankita Pillania¹. Effect of Ionic Liquids on Surface and Aggregation Properties of Non-ionic Surfactant Triton TM X-100 in Aqueous Media. J Surfact Deterg, 19:1189–1198. doi:10.1007/s11743-016-1876-x. (2016)
- [6] Gustavo Kume, Manlio Gallotti, George Nunes. Review on Anionic/ Cationic Surfactant Mixtures. J Surfact Deterg 11:1–11. doi:10.1007/s11743-007-1047-1. (2008)
- [7] Bhat M, Gaikar VG Characterization of interaction between butyl benzene sulfonates and cetyl tri-methyl ammonium bromide in mixed aggregate systems. Langmuir 15:4740–4751. doi: 10.1021/la981439w. (1999)
- [8] Chanchal Das, Tanushree Chakraborty, Soumen Ghosh, and Bijan Das; Physicochemistry of Mixed Micellization: Binary and Ternary Mixtures of cationic Surfactants in Aqueous Medium ; Colloid Journal, , Vol. 72, No. 6, pp. 788–798 ; doi: 10.1134/S1061933X10060098. (2010)
- [9] Rosen, M. J.: Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley, New York, doi: 10.1002 / 0471670561. (2004).
- [10] Mahesh M. Kadam & Manohar R. Sawant; Interfacial and Thermodynamic Properties of Anionic-Nonionic Mixed Surfactant System: Influence of Hydrophobic Chain Length of the Nonionic Surfactant; Journal of Dispersion Science and Technology; 27:861–868, doi: 10.1080/01932690600719248. (2006)
- [11] Scamehorn, J. F. In Phenomena in Mixed Surfactant Systems; Scamehorn, J. F. Ed.; ACS Symposium Series 311, American Chemical Society: Washington, DC, pp 1-27. doi: 10.1021/bk0311.ch001. (1986)



CHAPITRE I :
Généralité sur les
composés tensioactifs

I.1-Définition et Nomenclature

Les molécules tensioactives sont des composés amphiphiles [1-3], d'origines industrielles ou issues de produits naturels, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargée) liée à une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe, comme le montre la *figure I.01* suivante :

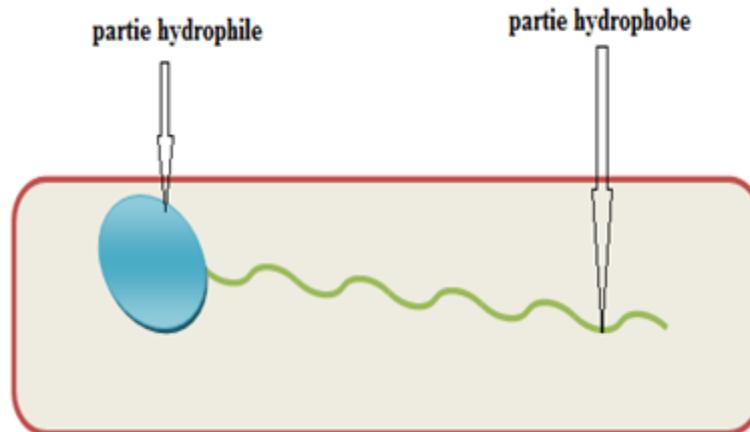
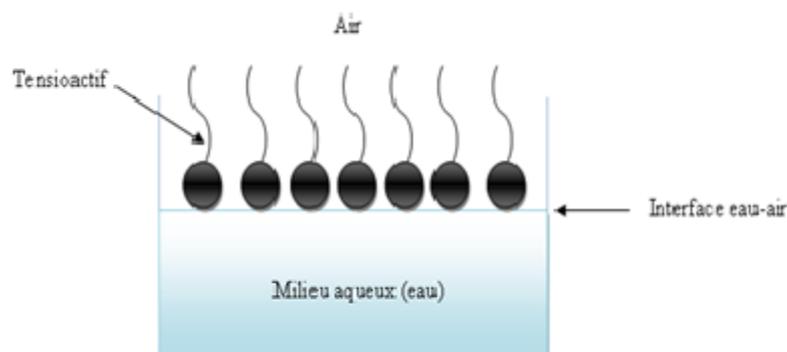


Figure I. 01 : structure Générale de tensioactif.

Du fait de sa double affinité, la molécule d'AMPHIPHILE a une très forte tendance à migrer aux interfaces [3-7], de façon à ce que son groupe polaire se trouve dans l'eau et que son groupe apolaire se trouve dans l'interface comme illustré par la *figureI.02* ci-dessous.



FigureI.02 : adsorption des tensioactifs à l'interface eau-air.

En termes de nomenclature, les Anglo-saxons utilisent le mot "SURFACTANT" (surface-active-agent) pour désigner une substance qui possède une activité superficielle (à la

Chapitre I : Généralité sur les composés tensioactifs

Surface) ou une activité inter-faciale (à l'interface). Dans la langue française ce sont les termes SURFACTIF, TENSIOACTIF ou AGENT DESURFACE qui sont très utilisés.

I.2-Structures des Composés Tensioactifs

Ils existent plusieurs structures des composés tensioactifs [1,2], qui sont regroupées dans la *figure I.03* ci- dessous :

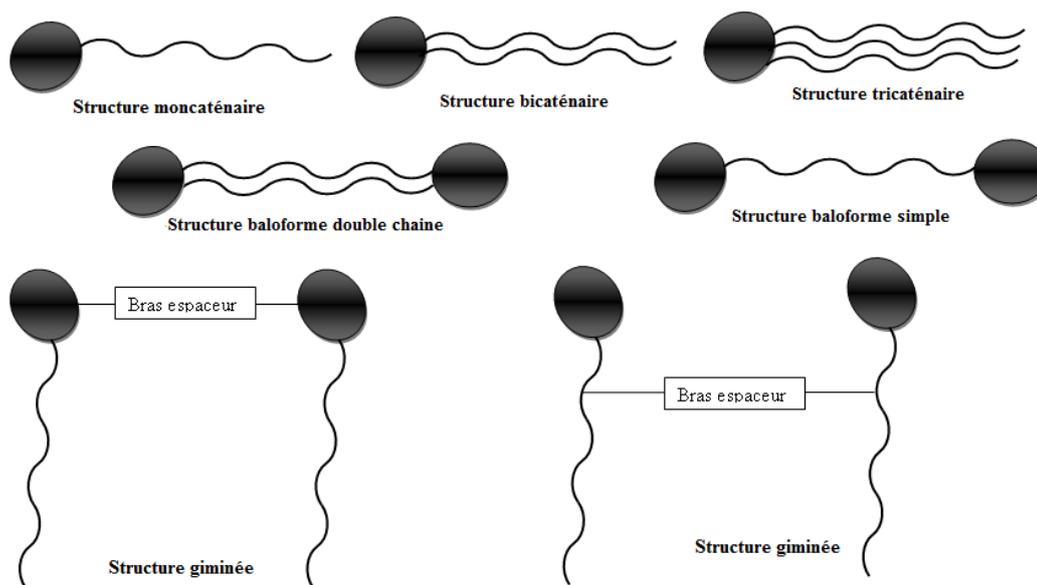


Figure I.03 : différentes structures de tensioactifs.

I.3-Différentes classes de composés tensioactifs

Vu le nombre important de tensioactifs qui existent en ce moment, il a été nécessaire de constituer une classification, qui rassemble ces composés selon la nature de la partie polaire ou hydrophile; cette dernière fait ressortir quatre types décrit comme suit:

I.3.1-Tensioactifs cationiques

Ceux sont généralement des produits azotés dont la tête polaire est chargée positivement, les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques (*figure I.04*) [8].



Figure I.04 : structure d'un tensioactif de type (sel d'ammonium quaternaire).

Ces composés sont beaucoup plus chers à fabriquer et de ce fait ils 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 qui possèdent une charge négative. Grâce à cette adsorption, ce sont d'excellents agents antistatiques et aussi de bons inhibiteurs de corrosion [9-12].

La **figure I.05** suivante illustre quelques structures de tensioactifs cationiques.

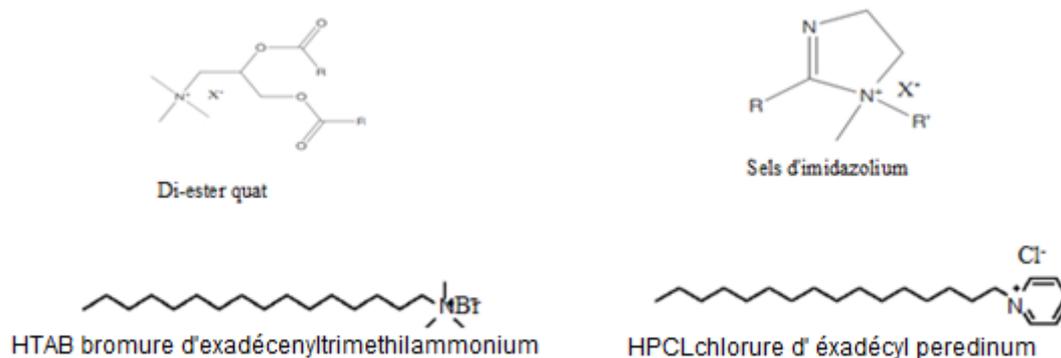


Figure I.05. Exemple de tensioactifs cationiques.

I.3.2-Tensioactifs anioniques

Leur partie hydrophile est chargée négativement est lié de façon covalente à la partie hydrophobe comme dans le cas des savons, ou des alkylbenzènesulfonates ou encore des sulfates d'alcool gras [4, 13,14].

Les tensioactifs anioniques libèrent une charge négative (anion) en solution aqueuse, dont les plus connus sont le dodécylsulphate de sodium (SDS) est le dodécylbenzènesulfonate de sodium(SDBS), illustrés par les figures suivantes :

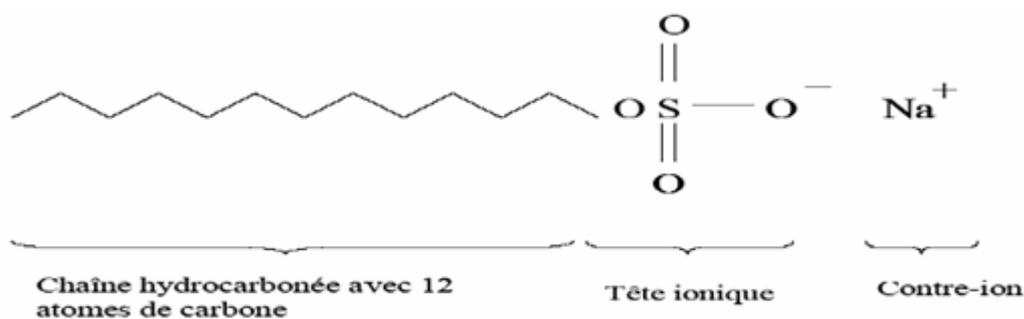


figure I.06 : structure de la molécule de dodecylsulfate de sodium (SDS).

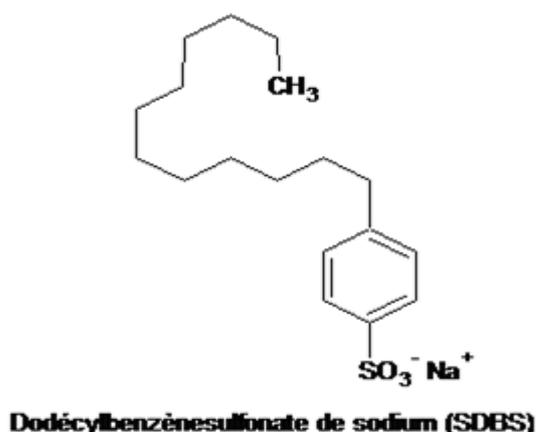


Figure I.07 : structure de la molécule de Dodecylbenzènesulfate de sodium (SDBS).

I.3.3. Les tensioactifs non-ioniques

Ces composés ne comportent aucune charge nette et ne libèrent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire illustré par la figure. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile [4,14-16], Selon la réaction1 suivante :

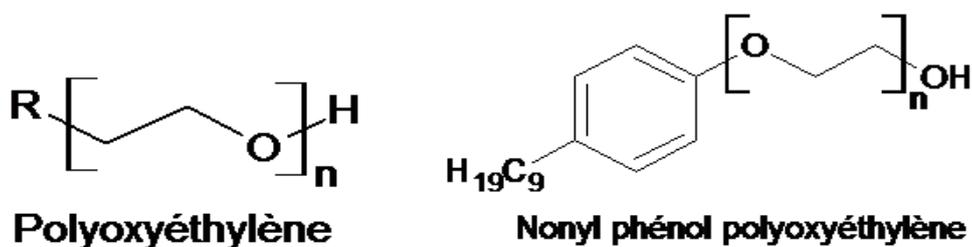
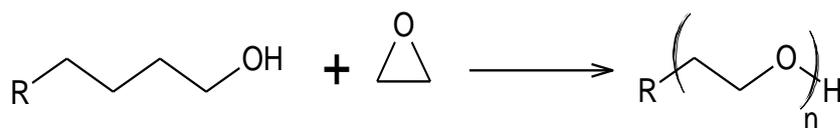


Figure I.08 : Exemple de tensioactif non-ionique.



Réaction 01 : Synthèse d'un tensioactif non-ionique.

I.3.4-Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques

Ceux sont les plus récents, Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères *figure I.09* possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés et ils libèrent soit un ion positif soit un ion négatif [2,17].

- en milieu acide, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques.
- en milieu basique, ils se comportent comme des tensioactifs anioniques.

Les dérivés de la bêtaïne et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus courants [7].

La *figure I.09* suivante représente la structure d'un tensioactif du type zwitterionique

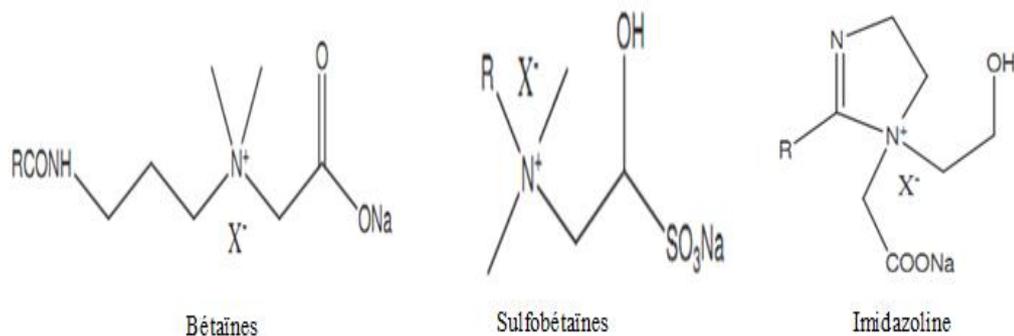


Figure I.09 : Exemple de tensioactif zwitterionique.

En fin, la *figure I.10* ci-dessous regroupe toutes les classes des tensioactifs décrits précédemment.

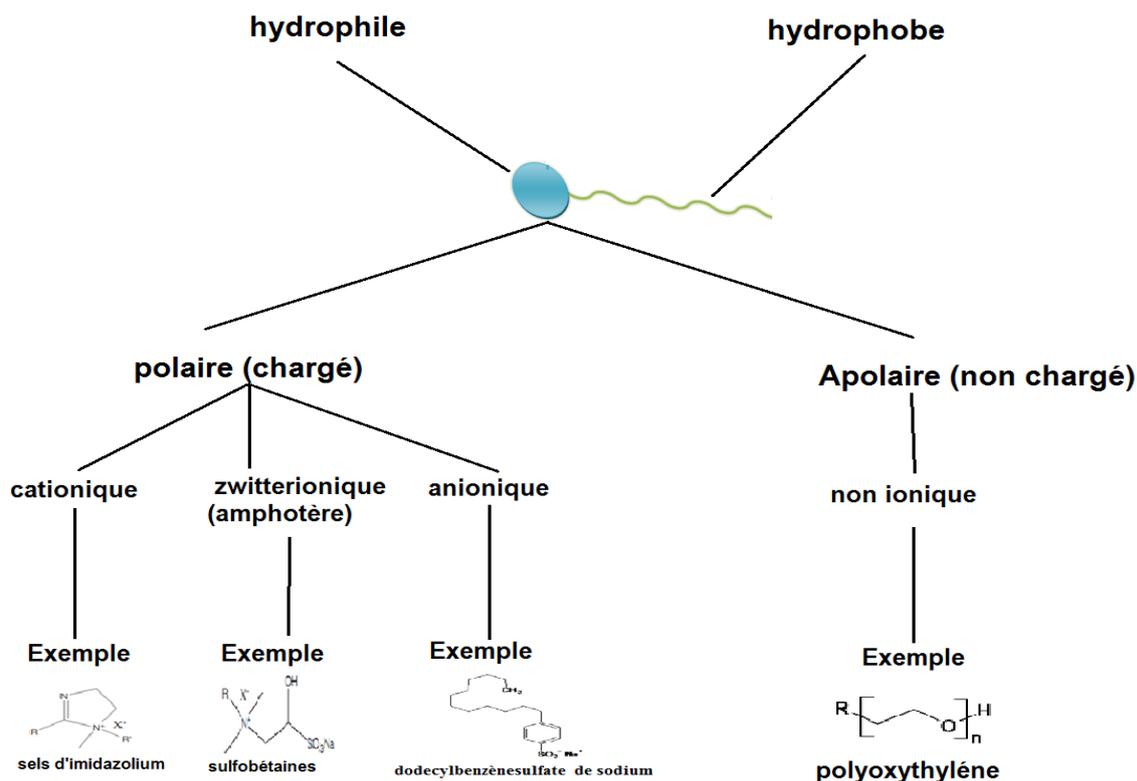


Figure I.10 : les différentes classes des tensioactifs selon la nature chimique de la partie hydrophile.

I.4-Propriétés physico-chimiques des tensioactifs

Le caractère amphiphile des composés tensioactifs leur octroyé un ensemble des propriétés remarquables plus ou moins liées les unes aux autres, dont les plus significatives sont [3, 6,18].

- L'adsorption aux interfaces.
- La formation des micelles par l'auto-association en solution aqueuse ou phénomène de micellisation.

I.4.1-Adsorption des tensioactifs aux interfaces

En s'adsorbant à l'interface, les parties hydrophiles de tensioactifs étant en contact avec l'eau et les parties hydrophobes, en contact avec l'air. Ces composés forment une couche superficielle entraînant une modification des propriétés de surface par abaissement de l'énergie superficielle ou plus exactement la tension superficielle.

I.4.2-Concentration micellaire critique et formation des micelles :

A faibles concentrations les composés tensioactifs sont dispersés dans la solution aqueuse à l'état monomère. Au-delà d'une certaine concentration, un nouveau phénomène apparaît, c'est la micellisation par le regroupement des surfactants sous forme de micelles (*figure I.11*). La concentration à laquelle se produit ce phénomène est appelée concentration micellaire critique (CMC) [3, 6,18]. Notons que la concentration micellaire critique est une caractéristique des composés tensioactifs en solution.

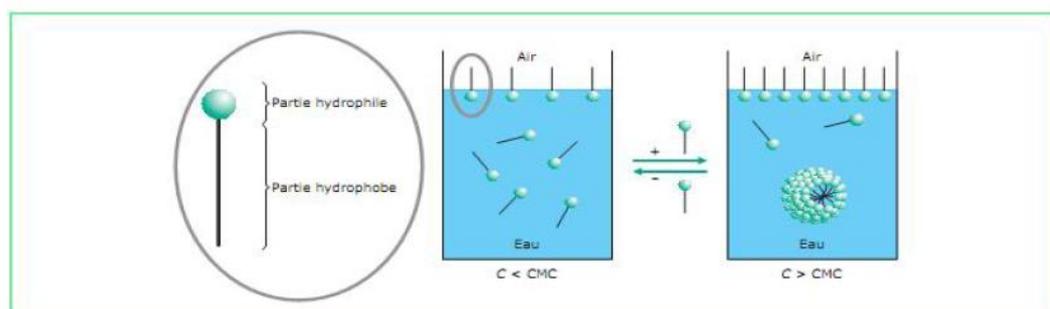


Figure I.11 : Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration des monomères C est supérieure à la CMC.

Lorsque le seuil de la solubilité moléculaire est atteint et à partir de la concentration micellaire critique les composés tensioactifs s'agrègent pour donner naissance à des agrégats appelés les micelles sous forme sphérique, cylindrique ou de bicouche (voir figure I.12). Ces dernières sont des structures stables. Leur taille et le nombre de molécules hydrophobes qu'elles peuvent contenir sont déterminés par la longueur des chaînes aliphatiques. Les micelles sont de minuscules particules qui restent indéfiniment en suspension dans l'eau, leurs diamètres sont de 1 à 3 nm [3,6-7]. Leurs cœurs apolaires dans un milieu polaire peuvent capturer et solvater des substances grasses, d'où le pouvoir nettoyant des tensioactifs.

La *figure I.12* suivante représente les différentes structures des micelles :

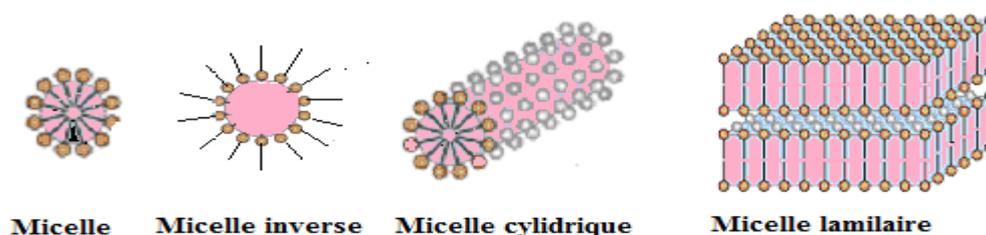


Figure I.12 : Structures et formes de micelles.

I.5- Facteurs influençant la concentration micellaire critique (CMC)

On distingue plusieurs facteurs influençant la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) tels que la température, la longueur de la chaîne alkyl, la nature de la tête polaire et d'autres facteurs comme l'effet de sels et les substances organiques ainsi que l'effet de contre-ion.

I.5.1-effet de la température

Comme nous pouvons le conclure de la littérature [6], l'effet de la température sur la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) est assez complexe du fait que l'élévation de la température de la solution provoque la déshydratation du groupement hydrophile qui favorise le phénomène de micellisation donc la diminution de la CMC, mais ceci ne se généralise pas sur toutes les classes de surfactants. Généralement, la CMC montre une légère dépendance avec la température pour les tensioactifs ioniques. Au contraire, la CMC diminue de manière significative avec l'augmentation de la température pour les surfactants non-ioniques. Ceci est dû essentiellement à l'accroissement de l'effet hydrophobe causé par la rupture des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les groupements hydrophiles de surfactants non- ioniques [6].

I.5.2-Effet de la longueur de chaîne

En approfondissant la littérature [6,19] concernant les facteurs influençant la CMC, il est apparu que la variation de la longueur de la chaîne carbonée ou la partie hydrophobe est une grandeur importante influençant directement la CMC. Ainsi, plus la longueur de la chaîne augmente, plus l'effet hydrophobe augmente, et donc plus la valeur de la CMC diminue.

I.5.3-Effet de la nature de la tête polaire

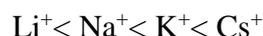
D'un point de vue général, les propriétés physico-chimiques sont fortement influencées par la nature de la tête polaire d'un surfactant. A cet effet, la nature de la tête polaire ou bien la partie hydrophile influence significativement l'opération de micellisation car ce facteur intervient dans la nature des interactions présentes au sein de la solution. Ainsi, et afin de bien mettre en évidence l'influence de la nature de la tête polaire, Il faut également comparer l'ordre de variation des valeurs de CMC. Par conséquent, les tensioactifs ioniques possèdent habituellement des valeurs de CMC élevées (10^{-3} M) alors que les surfactants non ioniques possèdent de valeurs de CMC faibles (10^{-4} M). Il est alors possible de conclure que cette différence est attribuée aux interactions répulsives fortes entre les têtes polaires des

Chapitre I : Généralité sur les composés tensioactifs

surfactants ioniques défavorisent la micellisation. Par contre, dans le cas des surfactants non ioniques les interactions répulsives sont plus faibles, ce qui favorise non seulement l'agrégation à faible concentration mais aussi la croissance micellaire [20 ,21].

I.5.4- Effet de contre-ions

Il est toutefois apparu que la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) reflète non seulement les types des interactions au sein de la solution micellaire, mais aussi le degré liaison entre les micelles et ces contre-ions qui devront être de fortes interactions électrostatiques. De ce fait, le renforcement de cette liaison engendre une réduction de la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) car un grand rapprochement des contre-ions diminue les interactions répulsives entre les têtes hydrophiles des surfactants et assure l'électro neutralité tout en consolidant la stabilité des micelles. Par conséquent, et afin de bien comprendre l'importance de ce paramètre, un exemple illustratif de l'influence de contre-ion sur la CMC est celui d'un surfactant anionique est donné. On observe que l'effet des cations sur la CMC est classé selon un degré d'association croissant comme suit [12,22] :



On ce qui concerne un tensioactif cationique, l'effet des anions sur la CMC est classé selon un degré d'association croissant comme suit :



I.6-La solubilité des composés tensioactifs

La connaissance de la solubilité des composés tensioactifs dans l'eau permet non seulement de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques, mais aussi de définir les conditions optimales de leur utilisation. En effet, la manière la plus efficace d'étudier la solubilité de ces composés est basée sur l'analyse et l'interprétation des diagrammes de phases qui peuvent apporter des propriétés intéressantes telles que le point de Kraft pour les tensioactifs ioniques et le point de trouble pour leurs homologues non-ioniques.

I.6.1-Point de krafft

Selon l'idée de KRAFFT, la solubilité d'un composé tensioactif ionique augmente de manière remarquable au-delà d'une certaine température. Un tel phénomène est causé essentiellement par l'effet de l'énergie thermique nécessaire pour la modification de milieu par la fusion du cristal hydraté et à la formation des micelles. Cette température est appelée température de KRAFFT (T_k) ou point de KRAFFT [23,24]. De ce fait, au-delà de cette

Chapitre I : Généralité sur les composés tensioactifs

température (T_k), la solubilité augmente rapidement, le cristal est brisé et le tensioactif se dissout tout en mettant en jeu ses propriétés tensioactives.

De plus, ce point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases où les trois phases coexistent [23,24] (*Figure I.13*).

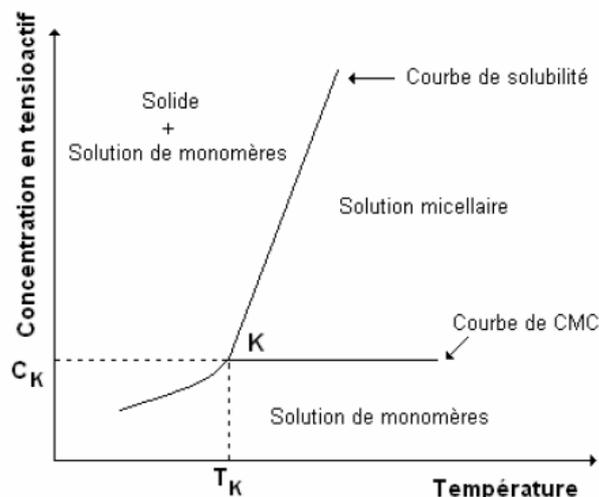


Figure I.13 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.

I.6.2-Point de Trouble

Les composés tensioactifs non-ionique sont caractérisés par une température appelée température de trouble, au-delà duquel une solution micellaire se trouble et le tensioactif se précipite. Il semble qu'une certaine énergie thermique soit nécessaire à la déshydratation partielle de la chaîne oxyéthylène en rompant des liaisons hydrogène formées avec des molécules d'eau, ce qui mène à la réduction de la solubilité du tensioactif. Dans ce cas, l'augmentation de la taille micellaire dans la solution aqueuse devient très marquée lorsque la température du milieu s'approche de celle de point de trouble. Ainsi, comme nous pouvons le voir sur la *figure I.14* qui illustre la courbe de démixtion, le système se sépare en deux phases en équilibre : une phase aqueuse dont la concentration en tensioactif est faible, et une deuxième phase riche en tensioactifs. En effet, Nous soulignons également que le système reste tout de même réversible par la diminution de la température de la solution [15 ,25].

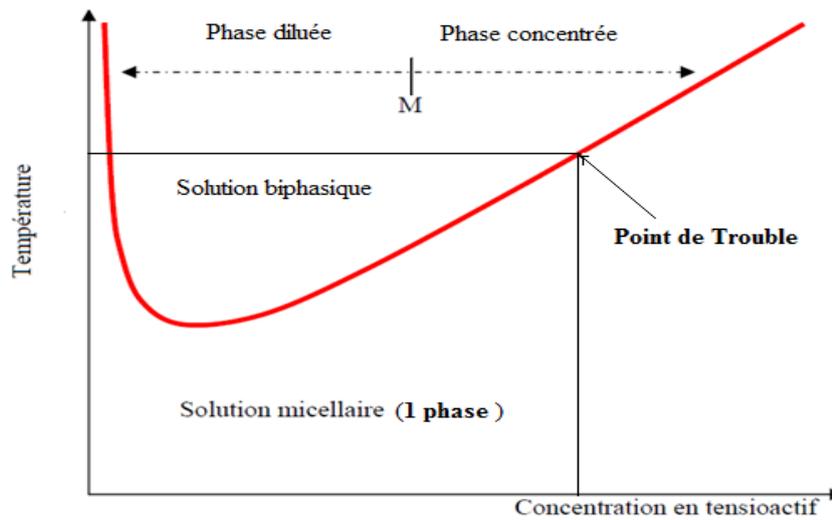


Figure I.15 : Schéma illustratif du point de trouble.

I.7-Domaine d'application

Tableau I.1 quelque application des tensioactifs pure [26]

Tensioactifs purs	Domaine d'application
T. A. cationique	Adoucissants de textiles, cosmétologie
T.A. anionique	Pharmacologie : nettoyage de peaux atteintes d'eczéma Détergent : entrent dans la production du détergent en poudre
T.A. zweteroionique	Industrie du produit cosmétique (gels, crème, déodorants)
T.A. non ionique	Cosmétique (production de shampooing, conservation de produit à froid)

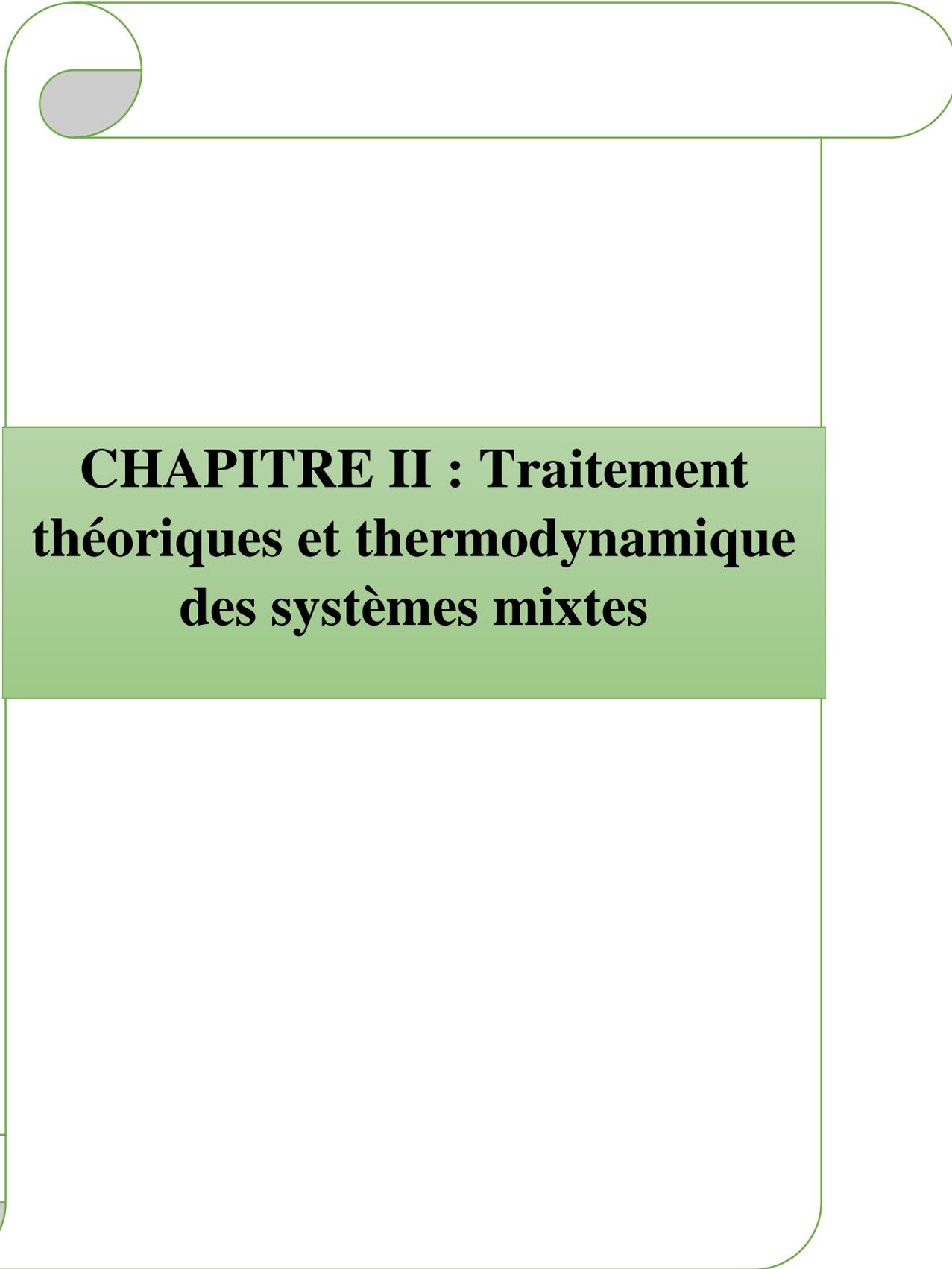
Chapitre I : Généralité sur les composés tensioactifs

Références bibliographiques

- [1] Schwartz A.M.; Perry J.W., « Surface active agents and detergents », Knieger R.E. publishing Company, New York, (1977).
- [2] Mittal K.L., « Solution chemistry of surfactants », Plenum press, New York, (1979).
- [3] M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley, New York, NY, 2nd edn., (1989).
- [4] D. Myers, Surfactant Science and Technology, VCH, New York, (1988).
- [5] Solution Chemistry of Surfactants, ed. K. L. Mittal, Plenum, New York, (1979), vol. 1 and 2.
- [6] Rosen M.J., « Surfactants and Interfacial Phenomena », 3rd ed., John Wiley & sons, New Jersey, (2004).
- [7] Solution Behaviour of Surfactants, ed. K. L. Mittal and E. J. Fendler, Plenum, New York, vol. 1 and 2. (1982)
- [8] Cationic Surfactants, ed. E. Jungermann, Dekker, New York, (1970).
- [9] Samy M. Shaban, Ismail Aiad, Mohamed M. El-Sukkary, E.A. Soliman, Moshira Y. El-Awady; Evaluation of some cationic surfactants based on di methyl amino propyl amine as corrosion inhibitors. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 1029–1038. (2015)
- [10] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei; Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N, N, N-dimethyl dodecyl ammonium bromide) benzylidene-benzene-2-yl-amine on corrosion of carbonsteel pipelines in acidic medium. Corrosion Science 53 671–678. (2011)
- [11] Ismail Aiad, Mohamed M. El-Sukkary, Ali El-Deeb, Moshira Y. El-Awady, Samy M. Shaban, J. Surfactants Deterg. 15 359. (2012)
- [12] Ismail Aiad, Mohamed M. El-Sukkary, Ali El-Deeb, Moshira Y. El-Awady, Samy M. Shaban, Pet. Sci. Technol. 28 1158. (2010)
- [13] Anionic Surfactants – Chemical Analysis, ed. J. Cross, Dekker, New York, (1977).
- [14] Structure/Performance Relationships in Surfactants, ed. M. J. Rosen, American Chemical Society, Washington, (1984).
- [15] Non-ionic Surfactants – Chemical Analysis, ed. J. Cross, Dekker, New York, (1986).
- [16] Non-ionic Surfactants, Physical Chemistry, ed. M. J. Schick, Dekker, New York, (1987).

Chapitre I : Généralité sur les composés tensioactifs

- [17] Surfactants, ed. Th. F. Tadros, Academic Press, London, **(1984)**.
- [18] K. Shinoda, T. Nakagawa, B-I. Tamamushi and T. Isemura, Colloidal Surfactants, Some Physico chemical Properties, Academic Press, New York, **(1963)**.
- [19] Klevens, H. J. Am. Oil Chem. Soc. ,30, 7, 4. **(1953)**
- [20] Rosen M J. Surfactant sandinterfacialphenomena. Newyork: John Wiley **(1978)**
- [21] P. Mukerjee and K. J. Mysels, Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 36, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, **(1971)**.
- [22] C. Treinerand D. Nguyen, J. Phys. Chem., 94, 20,21. **1990**
- [23] K. Shinoda, T. Nakagawa, B-I. Tamamushi and T. Isemura, Colloidal Surfactants, Some Physico chemical Properties, Academic Press, New York, **(1963)**.
- [24] Ash Michael &Irene; “Handbook of industrial surfactants”, vol. 1 & 2, Gower, **(1997)**.
- [25] Marszall, L. Cloud point and emulsion inversion in the presence of additives. J. Colloid Interface Sci. 59 376-377. **(1977)**
- [26] F. khan. U. S. Siddiqui. I. A. khan. Kabir-ud-Din, Col. Surfact. A: phys-chem. Eng. Asp. 394, 46, **(2012)**

A decorative graphic of a scroll with a green outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with a grey shadow on the top-left and bottom-left corners. A central green rectangular box contains the chapter title.

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

Introduction

Nous nous sommes intéressés dans cette partie de notre travail à l'étude des propriétés physico-chimiques de système mixte à l'aide d'une analyse théorique et thermodynamique par l'utilisation des différents modèles théoriques et thermodynamiques les plus répandues dans la littérature afin de prévoir le comportement de mélanges de tensioactifs dans un milieu aqueux.

II .1-Mélange des tensioactifs

Les mélanges des tensioactifs ou les systèmes mixtes présentent de propriétés physico-chimiques plus performantes que ceux prisent à l'état individuel tels que la réduction de la tension superficielle et la concentration micellaire critique (CMC) des solutions aqueuses et notamment pour les systèmes qui montrent un effet de synergie plus important[1-2].En effet, il existe plusieurs types de systèmes binaires de tensioactifs tels que :Non-ionique /cationique -Non-ionique /anionique- Non-ionique / Non-ionique – cationique / anionique –amphotère /non-ionique .seul le système non-ionique /anionique qui fera l'objet d'une présentation dans ce chapitre.

II.2-Système non-ionique /anionique

Cette catégorie de mélange de tensioactifs est largement utilisées dans l'industrie des détergents[3],par la proposition de plusieurs formulations détergentes à base de composés tensioactifs anioniques et non-ioniques notamment à cause de l'effet de synergie afin d'obtenir une meilleur efficacité comme l'abaissement de la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) ,ceci grâce à l'incorporation d'un tensioactif non-ionique à un tensioactif anionique ce qui conduit à la réduction de la densité de la charge ce qui a pour effet de diminuer les interactions de type répulsives entre les têtes polaires et peut conduire à la dominance des interactions de type attractives ion-dipôle entre les molécules d'eau et les ions, phénomène qui peut stabiliser le système et donc réduire la valeur de la CMC[4,5].D'une autre part, nous soulignons que les systèmes mixtes de composés tensioactifs sont caractérisés par d'autres propriétés performantes telles que le contrôle du PH et une faible viscosité[6,7].

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

Un exemple illustratif du comportement du mélange du type non-ionique/anionique est décrit succinctement dans la suite se référer aux études récentes menées dans ce sens.

Une étude récente de caractérisation physico-chimique a été effectuée par un groupe de chercheurs [8] sur le système SDS (tensioactif anionique)/DPS (tensioactif non-ionique) à l'aide de la méthode conductimétrique. Il a été constaté que la valeur de la CMC du mélange diminue avec l'augmentation de la proportion de DPS, ce qui reflète l'existence d'un effet de synergie une forte indication de la stabilité de la micelle mixte.

Récemment un autre groupe de chercheurs [9] ont étudié les mélanges suivants : polysorbate 20 (TWEEN 20) (non-ionique)/SDS (anionique) , Polyoxyéthylèneoctylphényléther (non-ionique)/SDS et Polyoxyéthylène– Polyoxypropylène block Copolymer (Pluronic F68) (non-ionique)/SDS, ils ont déduit ,à partir de mesures de conductivité que la formation de micelles mixtes étaient énergétiquement plus favorable que la formation de la micelle unique, et les systèmes ont subi des changements importants dans l'organisation structurale au cours de l'agrégation net la concentration du tensioactif non ionique a affecté leur structure.

II.3-Effet de synergie

D'une manière générale, lors de la formation des mélanges binaires de composés tensioactifs, trois types de synergie peuvent exister entre les molécules des deux composés dans la micelle commune ou mixte.

II.4-Catégories de synergie

Dans les catégories de synergie, il existe plusieurs types, nous allons les expliquer ci-dessous :

II.4.1-Synergie de type A ou Synergie dans la création des micelles mixtes par réduction de la valeur de CMC du mélange.

La micelle mixte est définie comme un agrégat formé d'au moins de deux tensioactifs différents ou de même nature (*figure II.01*). Par conséquent, dans ce type de synergie la formation de micelles mixtes de mélange est formée prioritairement par rapport aux tensioactifs purs. Ainsi, nous pouvons dire que la synergie a lieu lorsque la valeur de la CMC du mélange est inférieure à celles des tensioactifs individuels [10-11]. Cette synergie a lieu sous les conditions suivantes :

$$1- \beta^m < 0$$

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

$$2- |\beta^m| > \left| \ln \left(\frac{CMC_1}{CMC_2} \right) \right|$$

Où CMC_1 et CMC_2 représentent les CMC des tensioactifs 1 et 2, respectivement et β^m représente le paramètre d'interaction dans la micelle mixte entre les tensioactifs.

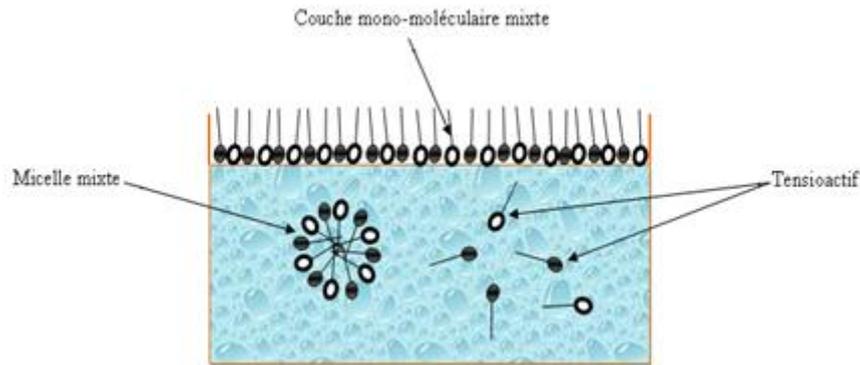


Figure II.01 : Phénomène de micellisation dans une solution micellaire mixte de deux tensioactifs à l'interface eau/air.

II.4.2-Synergie de type B ou Synergie de l'influence de la diminution de la tension de surface

Un mélange de tensioactifs expose un comportement synergique de ce type lorsqu'une valeur de tension superficielle est obtenue avec une concentration en tensioactif globale inférieure à celle nécessaire pour chacun des tensioactifs purs présent dans le système mixte. En effet, pour que la synergie s'exerce deux conditions nécessaires doivent être regroupées [10] :

- 1- $\beta^s < 0$, la valeur du paramètre d'interaction superficielle β^s devrait être négative.
- 2- $|\beta^s| > \left| \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right) \right|$, la valeur absolue du paramètre β^s soit supérieure au logarithme du rapport des concentrations superficielles (C_1 et C_2) des surfactants purs respectivement.

Où β^s représente le paramètre d'interaction superficielle entre les tensioactifs

II.4.3-Synergie de type C ou Synergie dans la monocouche mixte

On trouve ce type de synergie quand le mélange de composés tensioactifs atteint la même valeur de la concentration micellaire critique(CMC), avec une tension superficielle de valeurs plus faibles que ceux obtenues pour des tensioactifs individuels. En effet, cette forme de synergie est importante dans la monocouche mixte à la surface que dans les micelles mixtes dans la solution, ce comportement synergique est conditionné par [12] :

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

- 1- $\beta^s - \beta^m < 0$
- 2- $|\beta^s - \beta^m| > \left| \ln\left(\frac{c_1 c_m c_2}{c_2 c_m c_1}\right) \right|$

II.5-Modèles théoriques et thermodynamiques décrivant les systèmes binaires des tensioactifs

Les résultats trouvés expérimentalement peuvent être évalués et analysés à l'aide de différents modèles théoriques descriptifs, notamment le modèle de Clint, Rubingh et Maeda, afin d'estimer et d'étudier le comportement de système micellaire mixte.

II.5.a-Modèle de Rubingh

Basé sur la théorie de la solution régulière (TSR) proposée par Holland et Rubingh [4, 13,14], ce modèle est beaucoup plus utilisé pour expliquer le comportement non idéal des mélanges binaires de composés tensioactifs. En effet, en se basant sur un plan permettant l'interprétation des données expérimentales, il est possible par l'emploi de ce modèle de mesurer plusieurs paramètres physico-chimique dont notamment le paramètre d'interaction β^m , la composition micellaire X_I^m , les coefficients d'activité f_1 et f_2 , ainsi que les grandeurs thermodynamiques de micellisation des systèmes mixtes tels que la variation d'enthalpie ΔH^m , la variation d'énergie libre ΔG^m et la variation d'entropie ΔS^m .

II.5.a.1-Le paramètre β^m

On se rappelle alors que pour avoir des informations sur la nature et le type des interactions au sein de la micelle mixte, on pourra se référer à la valeur du paramètre β^m [4, 13,14] donné par les deux relations suivantes :

$$\beta^m = \frac{\ln\left(\alpha_1 \frac{CMC}{CMC_1 X_1^m}\right)}{(1-X_1^m)^2} \quad (1)$$

$$\beta^m = \frac{\ln\left(\alpha_2 \frac{CMC}{CMC_2 X_2^m}\right)}{(1-X_2^m)^2} \quad (2)$$

Plus ce paramètre est négatif, plus l'interaction entre les deux tensioactifs est importante, plus l'effet de synergie est dominant. Par contre, si la valeur de ce paramètre est positive les interactions prépondérantes sont de type répulsives susceptibles de provoquer l'effet d'antagonisme ; alors qu'une valeur nulle de paramètre β^m indique que les interactions sont négligeables est le système mixte se comporte comme un tensioactif unique du fait que le système est idéal [1,2].

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

II.5.a.1.2-La composition micellaire

Par ailleurs, le comportement du système mixte sera évalué non seulement par le paramètre β^m , mais aussi par la composition micellaire X_1^m [4, 13,14] illustrée par la relation (3) ci-dessous, qui est estimée comme un indicateur de capacité d'enrichissement de la micelle mixte par les tensioactifs.

$$\left(\frac{X_1^m}{1-X_1^m}\right)^2 \frac{\ln\left(\alpha_1 \frac{CMCm}{X_1^m CMC_1}\right)}{\ln\left(\frac{(1-\alpha_1)CMCm}{(1-X_1^m)CMC_2}\right)} = 1 \quad (3)$$

α_1 la fraction de T.A ionique

Connaissant les valeurs expérimentales de la concentration micellaire critique ainsi que la valeur de α_1 , l'équation (3) peut être résolue itérativement pour déterminer X_1^m .

X_1^m : la composition micellaire ou la composition du surfactant pur dans la micelle mixte.

α_1 : la fraction molaire de tensioactif ionique.

II.5.a.1.3-Les coefficients d'activités

Dans la même approche, la description du comportement non-idéal du système mixte est géré aussi par l'introduction de deux facteurs liés à la composition micellaire X_1^m et le paramètre d'interaction β^m , appelés les coefficients d'activité f_1 et f_2 qui représentent respectivement, les activités des tensioactifs 1 et 2 dans la micelle mixte est qui sont donnés par les relations(4) et(5) suivantes [13-15] :

$$f_1 = \exp(\beta^m(1 - X_1^m)^2) \quad (4)$$

$$f_2 = \exp(\beta^m(X_1^m)^2) \quad (5)$$

II.5.a.2-Les grandeurs thermodynamiques des systèmes mixtes

En se basant sur la théorie de la solution régulière (RST) suggérée par Rubingh[14] basée sur le concept du modèle de pseudo-phase qui est considérée comme l'approche la plus efficace pour la prédiction et la modélisation du comportement non-ideal des systèmes mixtes,nous proposons dans ce qui suit la détermination des grandeurs thermodynamiques des systèmes mixtes .En effet,les résultats expérimentales relatifs aux paramètres de micellisation

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

obtenus pour les systèmes mixtes tels que le paramètre d'interaction β^m , la composition micellaire X_1^m et les coefficients d'activités f_1 et f_2 ont été largement exploités dans cette approximation dans le but de déterminer ces grandeurs thermodynamiques afin d'éclaircir et d'expliquer l'écart par rapport au comportement idéal et le processus de micellisation. par conséquent, ces grandeurs thermodynamiques de micellisation peuvent être évaluées en utilisant les relations suivantes :

II.5.a.2.1-La variation d'enthalpie standard de micellisation (ΔH_m°)

Pour un mélange de tensioactifs, la variation d'enthalpie standard de micellisation peut être obtenue par la relation (6) suivante [16-18] :

$$\Delta H_m^\circ = RT(X_1^m \ln f_1 + X_2^m \ln f_2) \quad (6)$$

Avec :

X_1^m : la composition micellaire du **tensioactif 1** dans la micelle mixte

X_2^m : la composition micellaire du **tensioactif 2** dans la micelle mixte

f_1 : l'activité du **tensioactif 1** dans la micelle mixte

f_2 : l'activité du **tensioactif 2** dans la micelle mixte

R : la constante des gaz parfait

T : la température.

II.5.a.2.2-La variation d'énergie standard libre de micellisation de Gibbs (ΔG_m°)

Quant à cette grandeur représente le travail effectué pour transférer une mole du composé tensioactif de l'interface vers la phase micellaire. En effet, selon le signe de cette grandeur, nous allons obtenir les informations nécessaires sur l'état de spontanéité du phénomène de micellisation [19]. Dans ce cas, il y aura trois cas possibles de valeurs de (ΔG_m°):

- $\Delta G_m^\circ < 0$ processus de micellisation spontané
- $\Delta G_m^\circ > 0$ processus de micellisation non-spontané
- $\Delta G_m^\circ = 0$ processus de micellisation à l'équilibre

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

En effet, selon le modèle de Rubingh, cette grandeur thermodynamique Pour un système binaire de tensioactifs ,peut-être exprimée par la relation(7) suivante [19-21]:

$$\Delta G_m^\circ = RT(X_1^m \ln f_1 X_1^m + X_2^m \ln f_2 X_2^m) \quad (7)$$

II.5.a.2.3-La variation d'entropie standard de micellisation

Dans le cadre ce processus thermodynamique ,le désordre dans les système mixte au cours de phénomène de micellisation est décrit par une grandeur thermodynamique appelée l'entropie.par conséquent,la variation d'entropie standard de micellisation d'un système mixte de tensioactifs est évaluée à partir des valeurs calculées de (ΔH_m°) et (ΔG_m°) comme suit[22,23] :

$$\Delta S_m^\circ = \frac{\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ}{T} \quad (8)$$

II.5.b-Modèle de Clint

Le modèle de Clint ou le modèle de la solution idéale, a été introduit par Clint [24],et il est basé sur le modèle de séparation de phase .en effet, l'importance de ce modèle se montre dans la possibilité d'offrir une interprétation en ce qui concerne le processus de la création de micelles mixtes de mélanges binaires de composés tensioactifs, en se basant sur une approche ou un comportement idéale de mélanges, dont les interactions entre les composés tensioactifs du système binaire sont négligeables. On pourra donc écrire : $f_1 = f_2 = 1$

En effet, la valeur de la CMC du mélange ou la CMC^{id} est calculée selon l'équation (9) suivante :

$$\frac{1}{CMC^{id}} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{1-\alpha_1}{CMC_2} \quad (9)$$

La valeur de la composition micellaire du compose tensio-actif 1 dans la micelle mixte est utilisé par l'équation(10) suivante :

$$X_1^m = \frac{\alpha_1 CMC_2}{\alpha_1 CMC_2 + \alpha_2 CMC_1} \quad (10)$$

Alors que, f_1 et f_2 représentent respectivement, les activités des tensioactifs 1et 2 dans la micelle mixte et sont liés à la composition micellaire X_1^m et le paramètre d'interaction β^m .

II.5.c-Modèle de Maeda

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

Suivant de tout ce qui a été décrit précédemment, il est bien évident que le modèle de Rubingh ne tient compte réellement que des interactions de type hydrophile-hydrophile, et pas les interactions de type hydrophobe-hydrophobe ou chaîne-chaîne survenant au sein de la micelle mixte du mélange ionique/non ionique, ce qui est considéré comme une insuffisance de cette théorie. Par conséquent, c'est donc les causes pour les quelles Maeda [25] a proposé son modèle basé sur le modèle de séparation de phase, en introduisant les interactions de type hydrophobe-hydrophobe qui n'étaient pas envisagées par le modèle proposé par Rubingh. Ainsi, selon ce modèle, il est possible d'insérer des termes correctifs β_0 et β_2 pour quantifier le paramètre β^m de Rubingh. En effet, comme le montre l'équation (11) suivante, le paramètre β_0 est lié directement à la concentration micellaire critique (CMC_2) du tensioactif non ionique.

$$\beta_0 = \ln CMC_2 \quad (11)$$

En fait, suivant l'hypothèse de Maeda, les interactions de type chaîne-chaîne sont quantifiées par le paramètre d'interaction β_1 , qui est lié au changement d'enthalpie libre standard résultante du phénomène de formation de la micelle mixte selon la relation (12) suivante :

$$\Delta G_M = RT(\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_1^2) \quad (12)$$

Par ailleurs, en plus des deux paramètres précédents, il existe un autre paramètre noté β_2 qui est équivalent au β^m de Rubingh selon l'équation (13) suivante :

$$\beta_2 = -\beta^m \quad (13)$$

Cependant β_1 et β_2 sont liés par la relation (14) suivante :

$$\beta_1 + \beta_2 = \ln \frac{CMC_1}{CMC_2} \quad (14)$$

Rappelons que CMC_1 représente la concentration micellaire critique du tensioactif anionique alors que CMC_2 est la concentration micellaire critique du tensioactif non ionique.

II.6-Traitement thermodynamique des agents tensioactifs purs

Cette traitement est basée sur les deux approches classiques, le modèle de pseudo-phase et le modèle d'action de masse qui ont connus une large utilisation pour l'interprétation des résultats obtenus concernant le comportement thermodynamique de phénomène de micellisation [26-27]. En effet, le modèle d'action de masse est habituellement favori pour la l'étude thermodynamiques des tensioactifs ioniques (cationiques et anioniques) et plusieurs

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

grandeurs peuvent-être déterminées selon la valeur de la concentration micellaire critique(CMC). En effet, la variation de l'énergie libre de micellisation de Gibbs, la variation d'enthalpie standard de micellisation et la variation de l'entropie de micellisation pour les tensioactifs cationiques et non-ioniques ont été calculés en utilisant les équations(15), (16) et(17) suivantes [28-29] :

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln X_{CMC} \quad (15)$$

$$\Delta H_m^\circ = -RT^2 \partial \left(\frac{\ln X_{CMC}}{\partial T} \right) \quad (16)$$

$$\Delta S_m^\circ = \frac{\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ}{T} \quad (17)$$

X_{CMC} est la fraction molaire à la CMC avec :

$$X_{CMC} = \frac{CMC}{55.5} \quad (18)$$

II .7-Domaine d'application des tensions actives mixtes

Tableau I.2 : quelque application des composées T.A mixte [30]

Mélange des T.A	Domaine d'application
Non ionique/ionique	Industrie des détergents
Ionique/ zweteroionique	Fabrication de champoing doux (qui ne pic pas les yeux)
Anionique /cationique	Recherches scientifiques utilisées comme milieu réactionnel plus stables en catalyse organique

II.8-Méthode expérimentale de caractérisation du phénomène de micillisation

La valeur de la concentration micellaire critique (CMC) est pratiquement importante dans tous les domaines d'application des tensioactifs, car les propriétés physico-chimiques de ces derniers varient remarquablement au-dessus et au-dessous de la valeur de la CMC. Ainsi, la méthode utilisée pour déterminer la valeur de la CMC d'un tensioactif dans une solution[31,32] est de tracer la courbe de variation d'une propriété physico-chimique(*figure II.02*)[33]appropriée en fonction de la concentration du tensioactif et observer la rupture dans

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

la courbe qui correspond à la CMC. Le *tableau II.02* [33] résume les méthodes de détermination de la CMC les plus courantes.

Tableau II.02 : quelques méthodes courantes de détermination de la CMC.

Méthode
Spectrophotométrie d'absorption UV
Spectrophotométrie d'absorption IR
Spectroscopie de fluorescence
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
La conductivité électrique.
Le voltamètre
La technique de diffusion
La calorimétrie
La tension superficielle

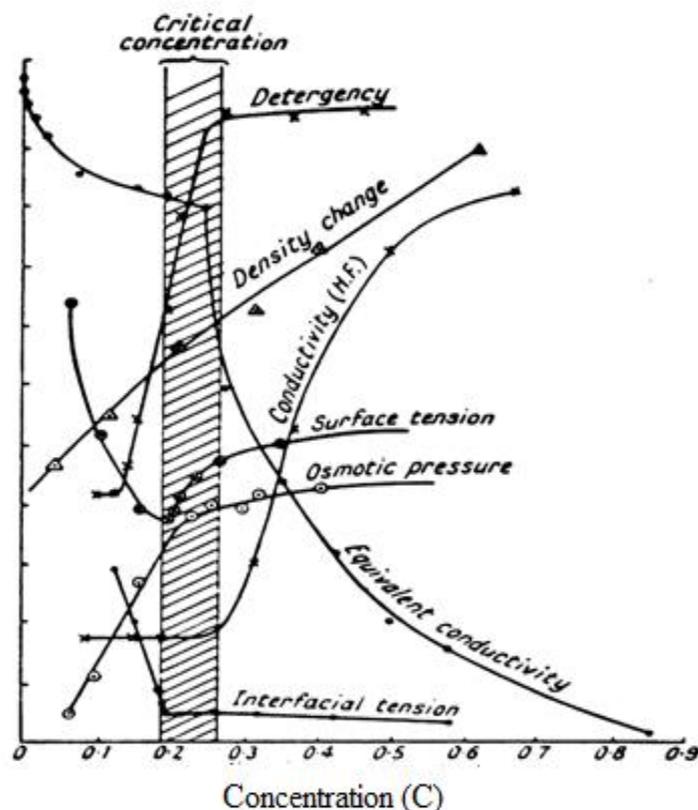


Figure II.02 : Variation des propriétés physiques des solutions de composés tensioactifs avant et après la CMC [33].

En ce qui concerne la méthode utilisée dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la méthode conductimétrie, le seul moyen disponible au niveau de notre université.

II.9-Méthode conductimétrie

II.9.1-Principe

La méthode conductimétrie est une méthode parmi les méthodes courantes destinée à la détermination de la concentration micellaire critique (CMC) des composés tensioactifs de caractères ioniques [34-37]. Ceci s'explique par le passage des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions.

La *figure II.03* ci-dessous illustre la courbe de la variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en tensioactifs et montre le phénomène de micellisation et son impact sur la conductivité de la solution de tensioactifs. En effet, suivant

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

cette courbe nous pouvons obtenir la valeur de la CMC. Cette courbe se compose de deux droites, le point d'intersection des deux droites, avant et après la rupture, nous donne la CMC [34].comme nous pouvons le constater sur la *figure II.03*, dans la zone A avant la CMC et en absence de formation de micelles, la conductivité de la solution augmente rapidement et linéairement avec la concentration en monomères de tensioactifs en raison de leur grande mobilité, ce qui traduit par une pente relativement importante.

alors que dans la zone B ,après la CMC ,la conductivité augmente plus faiblement à cause de la diminution de la mobilité des monomères rassemblés dans les agrégats ou micelles créés .ces dernières devenues plus stable sous l'effet des interactions contre ions-micelles ,phénomène qui rend les micelles moins efficaces vis-à-vis le transport des charge électriques ; ce qui traduit par une allure de la courbe relativement faible car la conductivité des tensioactifs micellisés est plus faible que celle des monomères[38].

La conductivité électrique spécifique est notée (σ) ; elle s'exprime, en unité du système internationale en ($\mu\text{s/cm}$ ou ms/m).

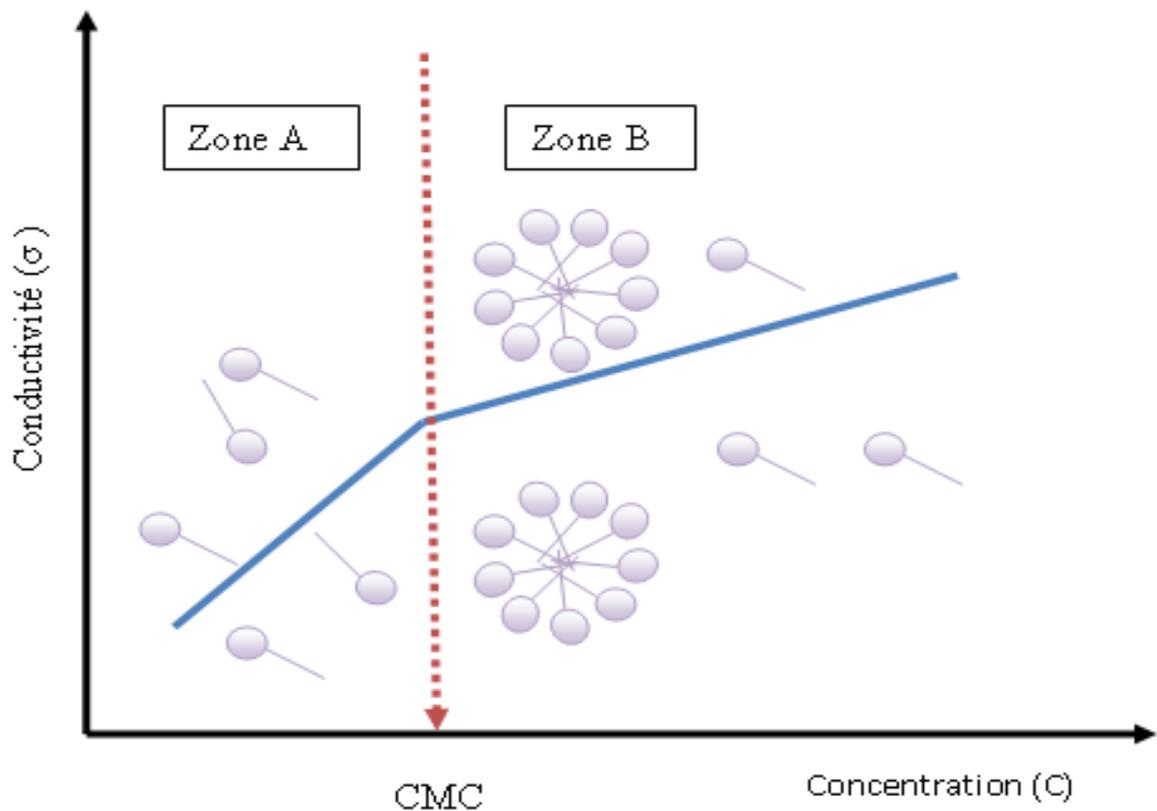


Figure II.03 : variation de la conductivité en fonction de la concentration de tensioactifs.

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

Références bibliographiques

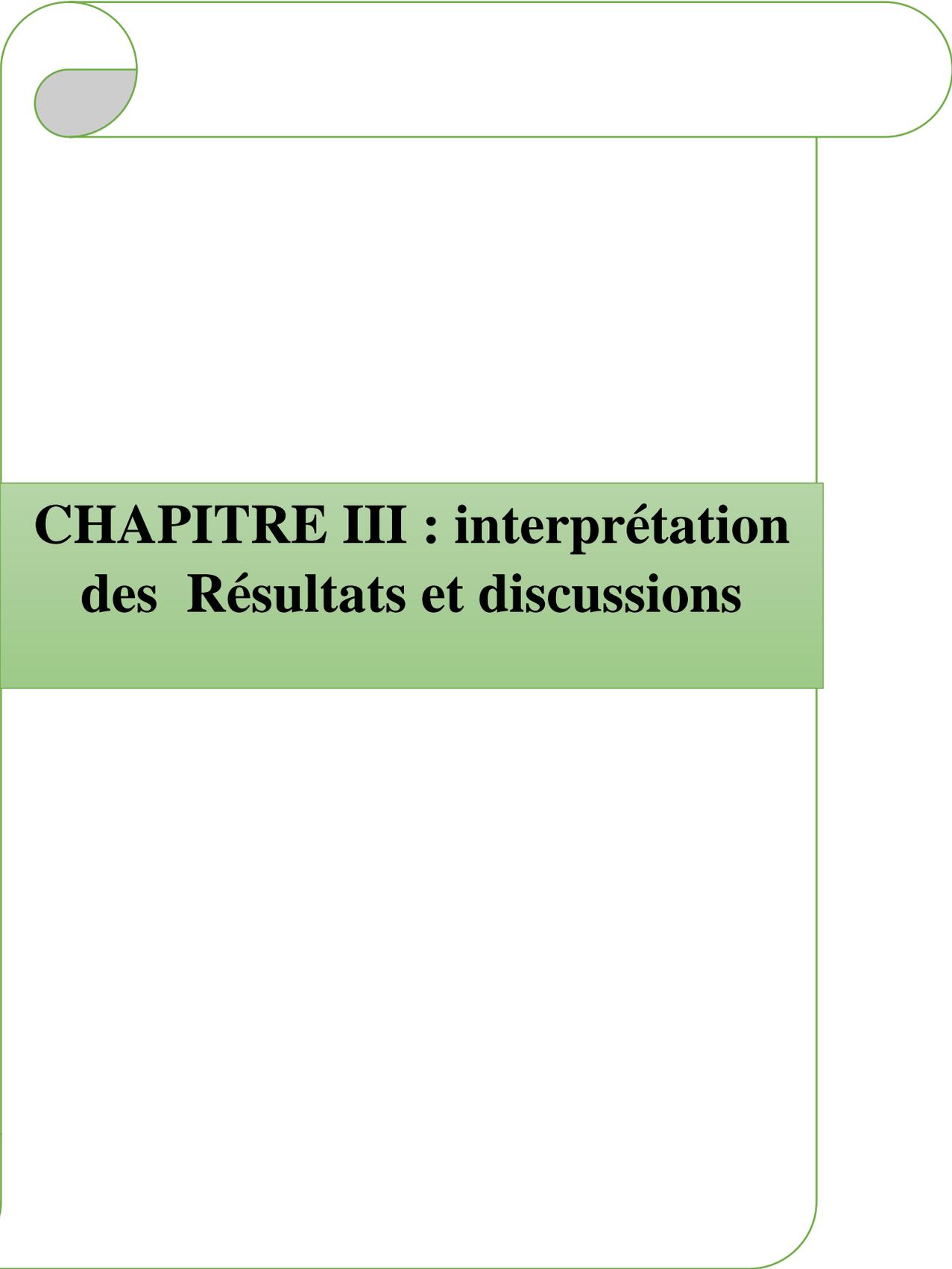
- [1] Scamehorn, J. F. In Phenomena in Mixed Surfactant Systems; Scamehorn, J. F. Ed.; ACS Symposium Series 311, American Chemical Society: Washington, DC; pp 1-27. **(1986)**
- [2] Rosen, M. J. In Phenomena in Mixed Surfactant Systems; Scamehorn, J. F, Ed.; ACS Symposium Series 311, American Chemical Society: Washington, DC, pp 144-162. **(1986)**
- [3] Smulders E, Krings P (1990) Detergents for the. ChemInd 19:160–163. **(1990)**
- [4] Paul M. Holland and Donn N. Rubingh; Mixed Surfactant Systems, doi: 10.1021/bk-1992-0501.ch001; **(1992)**
- [5] Rosen MJ, Gao T, Nakatsuji Y, Masuyama A: Synergism in binary mixtures of surfactants 12. Mixtures containing surfactants with two hydrophilic and two or three hydrophobic groups. Colloids Surf A 88:1–11, **(1994)**
- [6] A. Khan, E.F. Marques, Curr. Opin. Col. Inter, Sci.4, 402, **(2000)**.
- [7] M. S. Sheikh, Kabir Din, A. A. Dar, Col, Sur, a: Physico chem, Eng, Aspects 378, 60, **(2011)**.
- [8] G. AGBIZU, C. FRANK, U. NWOKOBIA: Conductivity Studies of Binary Mixtures of Ionic and Non-ionic Surfactants at different Temperatures and Concentrations. J. Appl. Sci. Environ. Manage. Vol185 (3)530-534. **(2014)**
- [9] LIDIJA B. PETROVIĆ, VERICA J. SOVILJ, JADRANKA L. MILANOVIĆ and JAROSLAV M. KATONA: A conductometric investigation of hydroxy propyl methyl cellulose/sodium dodecyl sulfate/nonionic surfactant systems, J. Serb. Chem. Soc. 79 (11) 1421–1432. **(2014)**.
- [10] Rosen M.J. Synergism in mixtures containing zwitterionic surfactants. Langmuir.7 (5):885. **(1991)**
- [11] Mixed surfactants system; Mashahiko A. John F. S; Sec Ed; Marcel Dekker Ed, CRC Press LLC; New York. **(2005)**
- [12] Rosen M.J. and Hua X.Y. Synergism in binary mixtures of surfactants. II. Some experimental data. Journal of the American Chemical Society. 59(12):582. **(1982)**
- [13] Rubingh DN Solution chemistry of surfactants. In: Mittal KL (ed) Plenum Press, New York, pp 337–354. **(1979)**

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

- [14] P.M. Holland, D.N. Rubingh, in modeling mixed surfactant system, eds; Dekker; Washington D. C; (1992)
- [15] Hayet Belaribi; thèse de doctorat<<système micelaire mixte DTAB/FSO100 relation structure/propriétés de surface-(2014).
- [16] Ren ZH, Luo Y, Shi DP Mechanism on the interaction between amimo sulfonate amphoteric surfactant and sodium dodecyl benzene sulfonate in aqueous solution. Colloids Surf A428:18–24. (2013)
- [17] J.M. Hierrezuelo, J. Aguiar, C. Carnero Ruiz, Micellar properties of a mixed surfactant system constituted by *n*-octyl- β -D-thioglucopyranoside and sodium dodecyl sulphate. Colloids and Surfaces A: Physico chem. Eng. Aspects 264, 29–36. (2005)
- [18] Zhao Hua Ren .Yue Luo .Yan Cheng Zheng .Chang Jun Wang. Dong Po Shi .Fan Xiu Li,Micellizationbehaviorofthemixturesofaminosulfonateamphoteric surfactantandoctadecyltrimethylammoniumbromide in aqueous solution at 40 °C: a tensiometric study. J Mater Sci 50:1965–1972. (2015)
- [19] A. P. Graciaa, J. Lachaise, R.S. Schechter, in: K. Ogino, M. Abe (Eds.), Mixed Surfactant Systems, Marcel Dekker, New York, (1993)
- [20] C. Carnero Ruiz, J. Aguiar, Mixed micellization of octa oxyethylene monododecyl etherand n-alkyl trimethyl ammonium bromides. Colloids and Surfaces A: Physico chem. Eng. Aspects 224-221- 230. (2003)
- [21] Shailesh Padasala. Bharatkumar Kanoje. Ketan Kuperkar. Pratap Bahadur,Mixed Micellization Study of Alkyl trimethyl ammoniumand Alkyl triphenyl phosphonium Bromides in Aqueous Solution. J Surfact Deterg: 389–398, 19. (2016)
- [22] Rosen MJ, Chosen AW, Dahanayaki M, Hua XY Relationship of structure to properties in surfactants. 10. Surface and thermodynamic properties of 2 dode cyloxy poly (ethenoxy ethanol) s, C₁₂H₂₅ (OC₂H₄)_x OH, in aqueous solution. J Phys Chem 86:541–545. (1982)
- [23] Rajan Patel. Abbul Bashar Khan. Neeraj Dohare. Mohd. Maroof Ali. Hament Kumar Rajor, Mixed Micellizationand Interfacial Properties of Ionic Liquid-Type Imidazolium Gemini Surfactant with Amphiphilic Drug Amitriptyline Hydrochloride andits Thermodynamics. J Surfact Deterg 18:719–728. (2015)
- [24] J.H. Clint, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 71 1327. (1975)

CHAPITRE II : Traitement théoriques et thermodynamique des systèmes mixtes

- [25] Maeda H A simple thermodynamic analysis of the stability of ionic–nonionic mixed micelles. *J Colloid Interface Sci* 172:98. **(1995)**
- [26] Strainsby G et Alexander A.E ; *Trans , Faraday. Soc ;* 46,587, **(1950)**.
- [27] Shinoda K et Hutchinson E .*J. phys. Chem ;* 66,577, **(1962)**
- [28] Tharwat FT. *Applied surfactants: Principles and Applications.* 2nd Edition, Wokingham, United Kingdom. **(2005)**
- [29] Shaw DJ. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry.* 4th edition, Butterwoth-Heinemann, London. **(1992)** [30] P. Ietellier. A. Mayaffre. M. Turmine. *J. Col. Inter. Sci.* 354. 248. **(2011)**
- [30] Zanr, R. J. *Colloid Interface Sci;* 246, p 182; **(2002)**.
- [31] P. Ietellier. A. Mayaffre. M. Turmine. *J. Col. Inter. Sci.* 354. 248. **(2011)**
- [32] K. Shinoda, T. Nakagawa, B-I. Tamamushi and T. Isemura, *Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties,* Academic Press, New York, **(1963)**.
- [33] P. Mukerjee and K. J. Mysels, *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems,* National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 36, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, **(1971)**.
- [34] Laurier L. Schramm Elaine N. Stasiuk and D. Gerrard Marangoni, *Surfactants and their applications;* *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C,* 99, 3–48. **(2003)**
- [35] R.J. Williams, J.N. Philips, K.J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.,* 51, 728. **(1955)**
- [36] Halide Akbas, Aylin Elemenli. Mesut Boz. *Aggregation and Thermodynamic Properties of Some Cationic Gemini Surfactants;* *J Surfact Deterg* 15:33–40. **(2012)**
- [37] I.A. Khan, A.J. Khanam, M.S. Sheikh, Kabir-ud-Din, *Influence of ionic and non ionichydrotropes on micellar behavior of a cationic gemini surfactant butanediyl-1,4-bis (diméthyl cetylammonium bromide),* *J. Colloid. Interface Sci.* **359** 467–473. **(2011)**
- [38] Dejan M. Ćirin, Mihalj M. Poša, Veljko S. Krstonošić, Maja Lj. Milanović; *Conductometric study of sodium dodecyl sulfate–nonionic surfactant (Triton X-100, Tween 20, Tween 60, Tween 80 or Tween 85) mixed micelles in aqueous solution;* *SCIENTIFIC PAPER;* *Hem. Ind.* **66** (1) 21–28. **(2012)**.

A decorative graphic of a scroll with a green outline and grey shaded ends, framing the central text.

CHAPITRE III : interprétation des Résultats et discussions

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

III.1-Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous allons présenter les différents résultats relatifs aux propriétés physico-chimiques obtenus par l'utilisation de la méthode conductimétrique pour chacun des deux tensioactifs en premier lieu et en suite pour le mélange des deux .en effet, plusieurs grandeurs thermodynamiques de micellisation telles que la variation d'enthalpie standard, la variation d'énergie standard libre et la variation d'entropie standard ont été déterminées .En fin, les système mixte réalisés ont été analysés à l'aide des modèles théorique comme le modèle de Rubingh, le modèle de Clint et le modèle de Maeda.

III.2- produits utilisés et mode opératoire

III.2.1- Produits utilisés

Les tensioactifs utilisés dans le cadre de ce travail sont : le Dodécyl sulfonate de sodium (SDS), le Dodécyl benzèfonate de sodium (SDBS) et nonyl phénol polyoxy éthylène (triton x-100), le *tableau III.01* ci-dessous rassemble quelques caractéristiques de ces composés tensioactifs. Leurs structures chimiques sont illustrées par la *figure III.01* suivante :

Tableau III.01 : quelques caractéristiques des tensioactifs utilisées.

Nom	Fonction	Type	Partie hydrophobe	Partie hydrophile	Contre-ion	pureté	Fournisseur
SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	Anionique	$C_{12}H_{25}$	SO_4^{2-}	Na^+	>98%	Sigma-Aldrich
SDBS	$C_{18}H_{29}O_3S.Na$	Anionique	$C_{12}H_{25}$ C_6H_4	SO_3^-	Na^+	/	/
Tionx-100	$C_{17}H_{28}O_2$	Non-ionique	$C_{15}H_{24}O$ $(O-C_2H_4)_n$	$-OCH_2-$ CH_2	/	>98%	Sigma - Aldrich

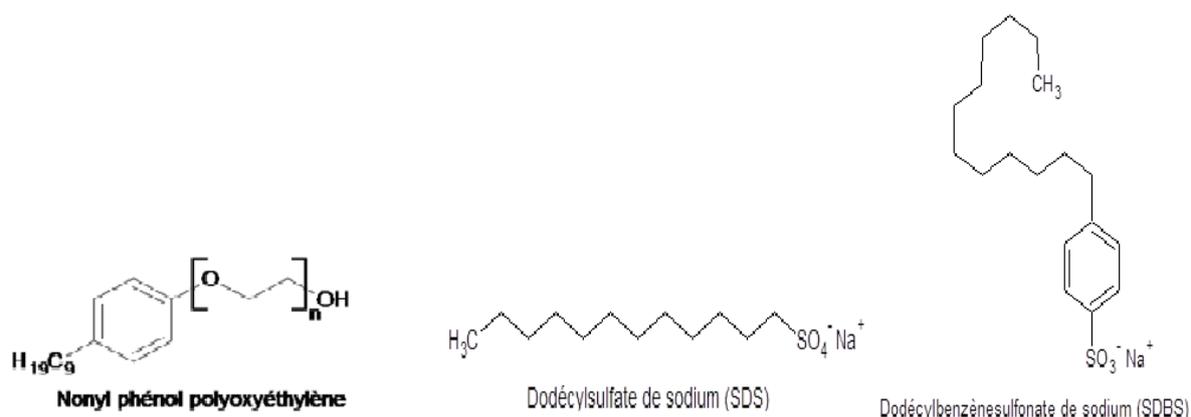


Figure III.01 : Structures des tensioactifs utilisés.

Il est important de signaler que l'eau utilisée dans le cadre de notre étude pour la préparation des échantillons est l'eau ultra pure (eau bi-distillée). A cet effet, nous avons réalisé un montage de distillation de l'eau distillée pour obtenir l'eau ultra- pure, le schéma descriptif et la *figure III.02* suivante montrent les étapes de processus suivi.

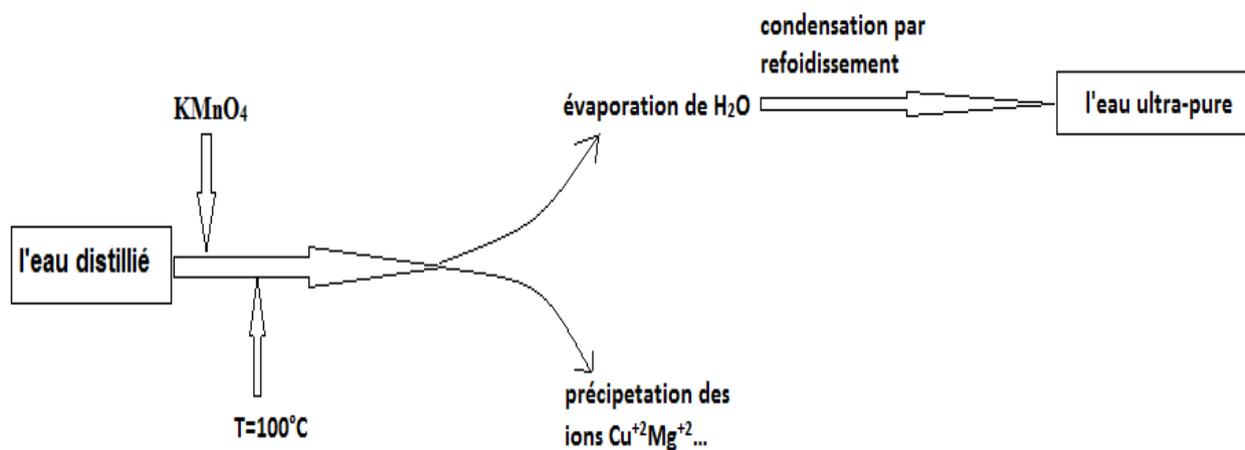


Figure III.02 : Processus d'obtention de l'eau ultra pure.

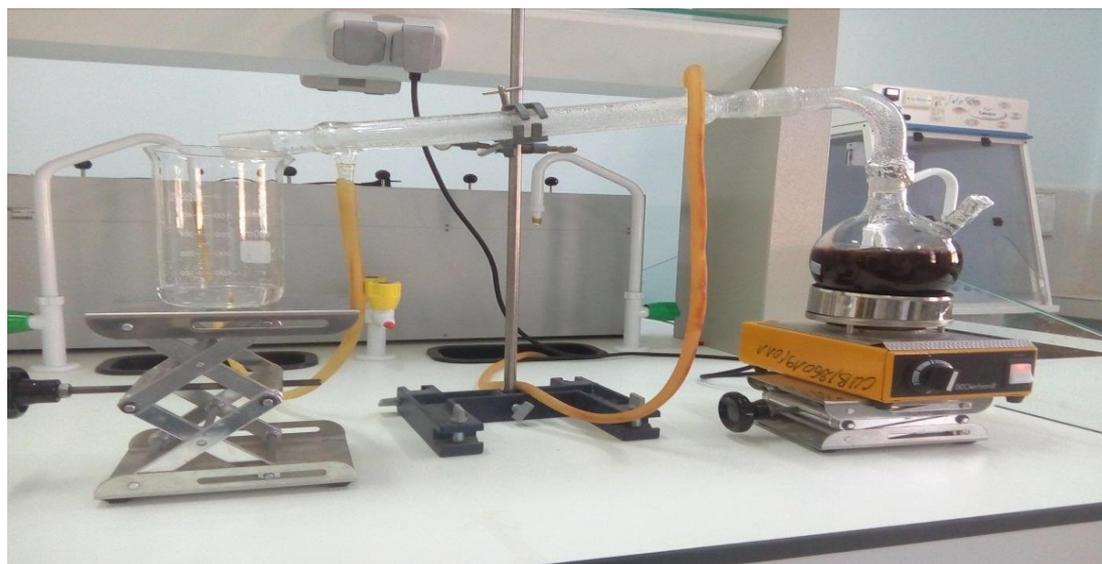


Figure III.03 : Montage expérimentale de distillation.

Afin de vérifier la pureté de l'eau ultra pure préparée, nous avons mesurés la conductivité électrique et le pH de cette dernière ainsi que celle de l'eau de robinet et l'eau distillée à titre comparatif, les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau III.02** suivant et sont illustrés par la **figure III.04** ci-dessous. Ainsi, la valeur obtenue concernant la conductivité de l'eau ultra-pure est en accord avec les valeurs recommandées par la littérature [1]. Ainsi, les valeurs de P^H confirment aussi cette hypothèse, l'eau ultra-pure prend une valeur de pH proche de 7 signification de l'existence des ions OH^- et H_3O^+ à l'équilibre dynamique et montrent aussi l'absence des ions positif qui diminue la valeur de pH et les ions négatif qui l'augmente.

Tableau III.02 : Valeurs de conductivité électrique et de pH.

Nature de l'eau	Eau de robinet	Eau distillée	Eau ultra pure
Conductivité électrique ($\mu S/cm$)	28	12	1.5
pH	5.7	6.53	6.97

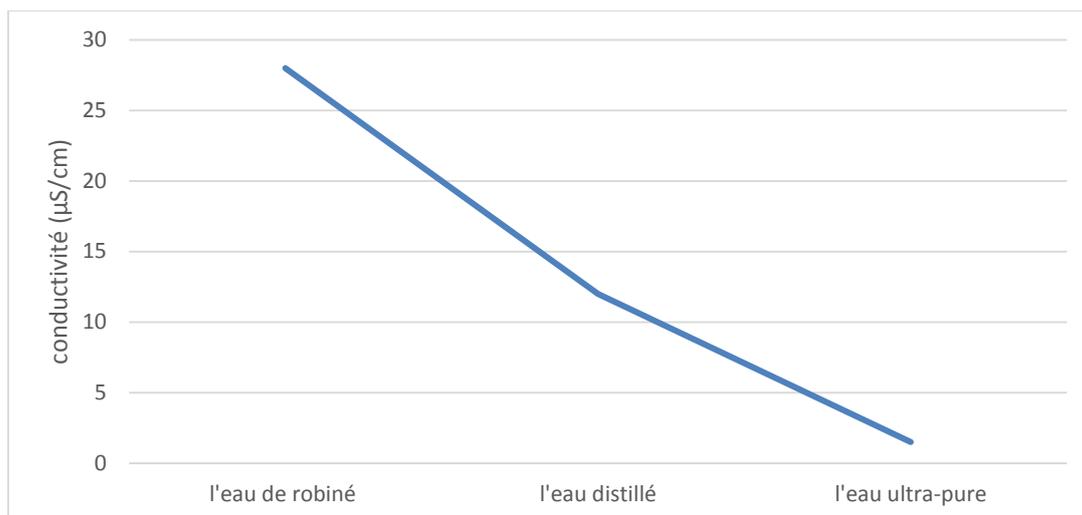


Figure III.04 : La variation de la conductivité en fonction de la nature de l'eau.

En raison de l'indisponibilité du tensioactif anionique (SDBS) nous avons pensé à le préparer au niveau de notre laboratoire selon la méthode utilisée par l'ENAD de Sour el ghozlane ainsi que celle recommandée par la littérature [2]. En effet, Le processus de préparation de ce composé se déroule en quatre étapes, mais compte tenu de la complexité des trois premières étapes (a, b et c), nous avons réalisés au niveau de notre laboratoire que la dernière étape relative à la neutralisation de l'acide Dodécyl Benzène Sulfonique par la soude caustique NaOH (40%). En conséquence, le Dodécyl Benzène Sulfonate de sodium (SDBS) est obtenu selon le procédé suivant :

a) Combustion de soufre (oxydation)

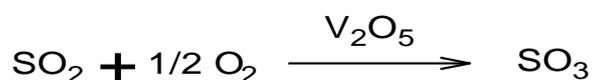
La combustion de soufre en présence d'air en excès produit du SO₂ selon la réaction suivante :



Réaction : combustion de soufre

b) Conversion du SO₂ en SO₃

En présence d'un catalyseur à base de pentoxyde de vanadium (V₂O₅) le SO₂ est converti en SO₃ en utilisant une partie de l'oxygène contenu dans l'air de combustion (qui est maintenu en excès) selon la réaction suivante :

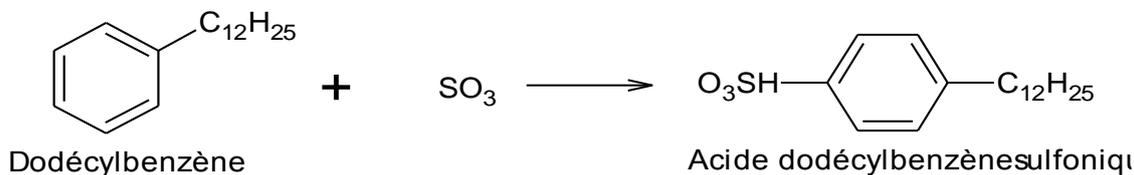


Réaction : conversion du SO₂ en SO₃

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

c) Sulfonation

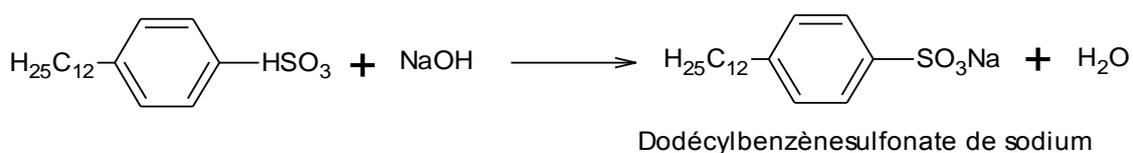
Le Dodécylbenzène subit alors une réaction de sulfonation par un mélange air/ SO₃ donnant l'acide dodécylbenzènesulfonique par réaction de substitution électrophile.



Réaction : sulfonation

d) Neutralisation

Ce mélange brut d'acide sulfonique est neutralisé par la soude caustique *figure III.05*. Le produit de la réaction contenant également de l'eau, se représente comme une pâte (SDBS) de couleur blanche très claire qui est stockée à l'état fondu.



Réaction : neutralisation

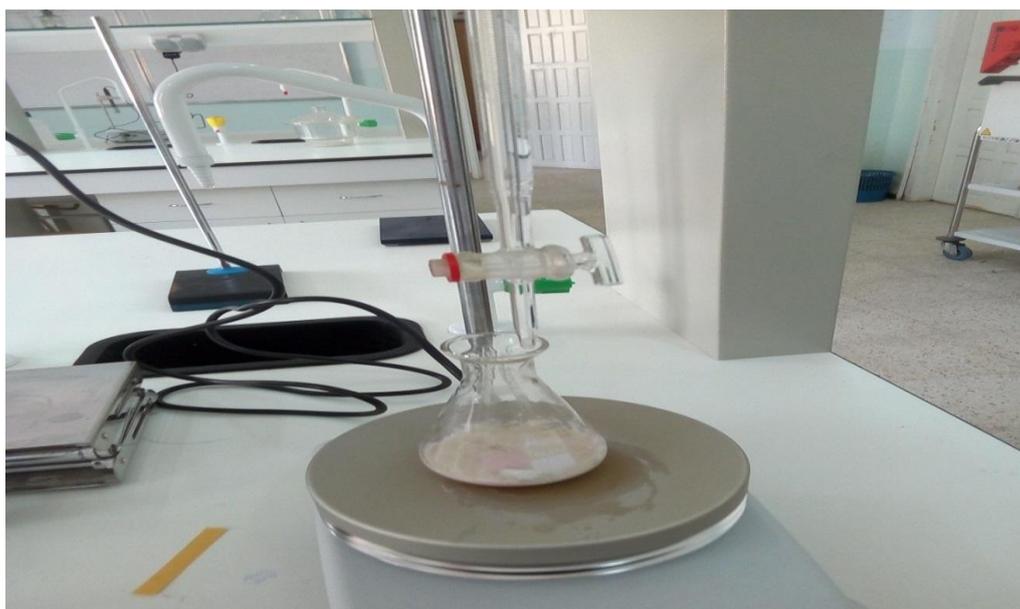


Figure III.05 : Montage de la réaction de neutralisation

III.3-Application sur les tensioactifs purs (SDS, SDBS)

III.3.1-préparation des échantillons

Les tensioactifs utilisés au cours de cette étude étant soluble dans l'eau (milieux aqueux) à des températures inférieures à 25°C pour la détermination de la concentration micellaire critique (CMC) par la méthode conductimétrique à différentes températures [15, 20, 25, 30 et 35°C], on prépare pour chaque tensioactif une série de solutions aqueuses à différentes concentration variant entre $4 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-4} M. Pour cela une solution mère a été préparée et des dilutions ont été effectuées par ajout d'eau bi-distillée. Pour les systèmes mixtes, on prépare une solution mixte de référence obtenue par mélange de solution mère à $4 \cdot 10^{-2}$ M pour chaque deux tensioactif à différentes fractions molaires [0.1, 0.25, 0.50, 0.75 ,0.90]

Les solutions mère de (SDS), (SDBS) et le (triton x-100) ont été préparées à volume $V_0 = 100$ ml et de concentration $C_0 = 0.4$ mol/l selon l'expression suivante :

$$m = M \cdot C \cdot V$$

Tableau III.03 : masses de tensioactifs nécessaire pour préparer les solutions mères

tensioactifs	SDS	SDBS	Triton X-100
masse molaire (g/mol)	288	348.48	625
masse calculée (g)	11.52	13.94	25

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

III.3.2-Technique

Les mesures de la conductivité électrique ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre électrique de type **WTW Cond 197i** à double affichage (conductivité et température) *figure III.06* utilisant une électrode de platine avec une constante cellulaire de 62.82 m^{-1} . Pour réaliser les mesures, on plonge la sonde dans la solution préparée, on attend que le conductimètre affiche les valeurs de la conductivité et la température correspondante. Chaque mesure est réalisée au minimum deux fois, mais il s'est avéré parfois impossible d'obtenir une valeur de CMC reproductible pour des raisons de pureté des produits certainement.

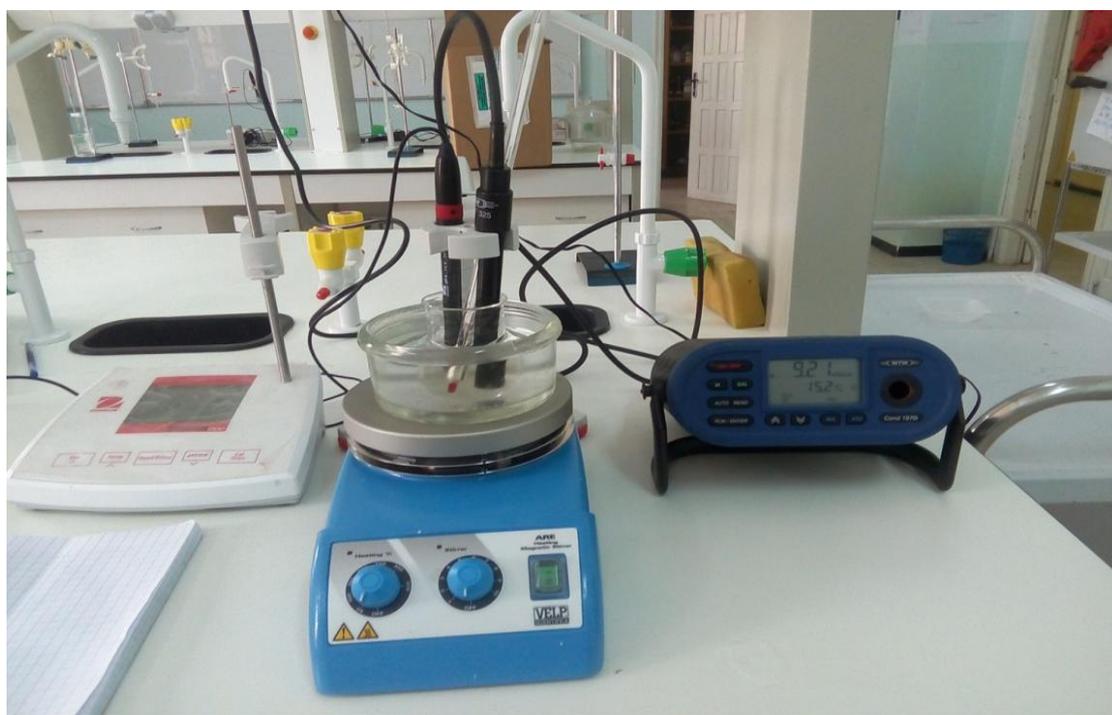


Figure III.06 : Le montage de mesure de la conductivité

III.3.3-Résultats

III.3.3.1-Tensioactifs purs

III.3.3.1-Détermination de la Concentration Micellaire Critique(CMC)

Les *figures III. (07-10)* représentent la variation de la conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$) en fonction de la concentration à différentes températures [15, 20, 25, 30 et 35°C] des deux tensioactifs anioniques (SDS et SDBS).

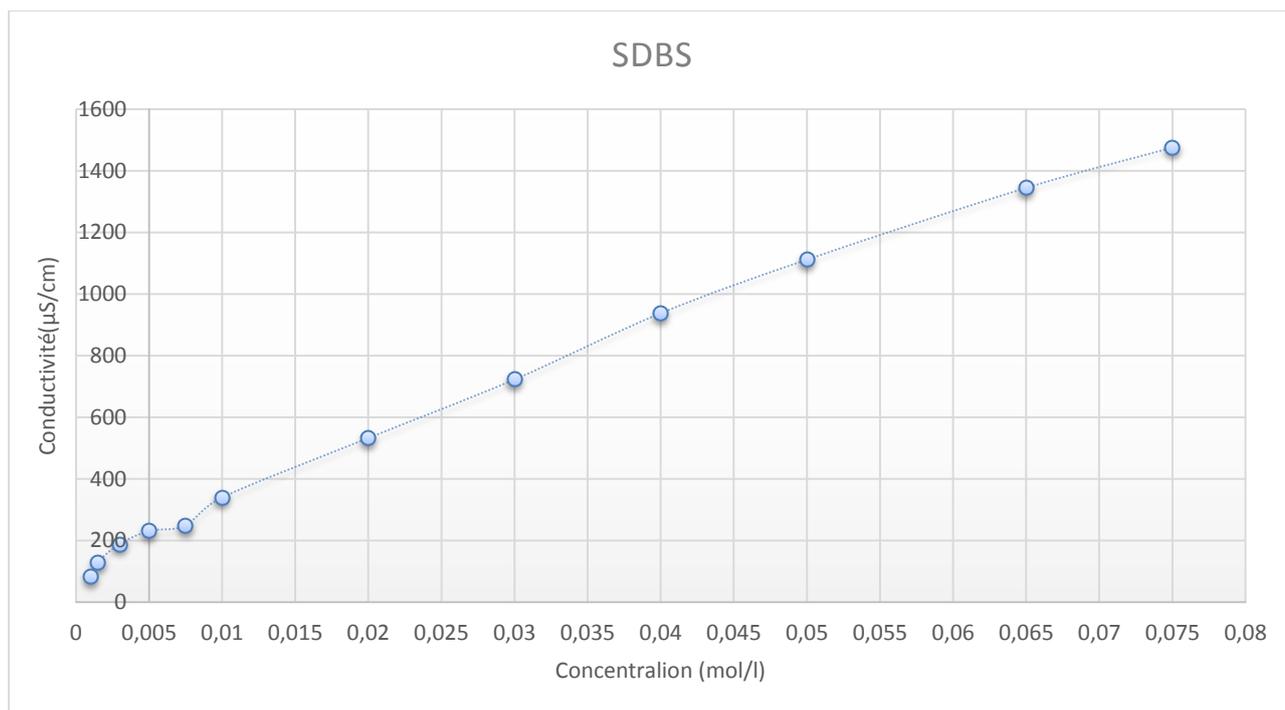


Figure III.07 : Exemple graphique sur la mesure de CMC pour le (SDBS à 25°C).

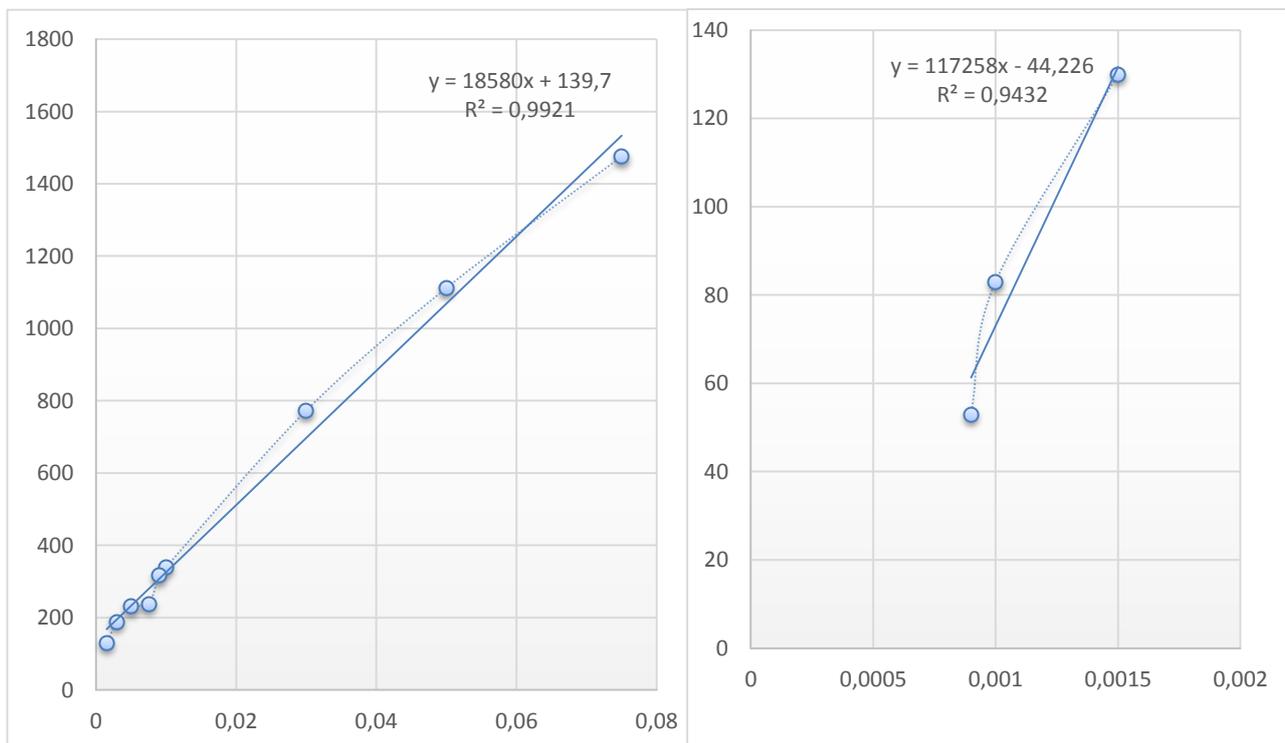


Figure III 07. A : Equation de droite 01

Figure III.07.B : Equation de droite 02

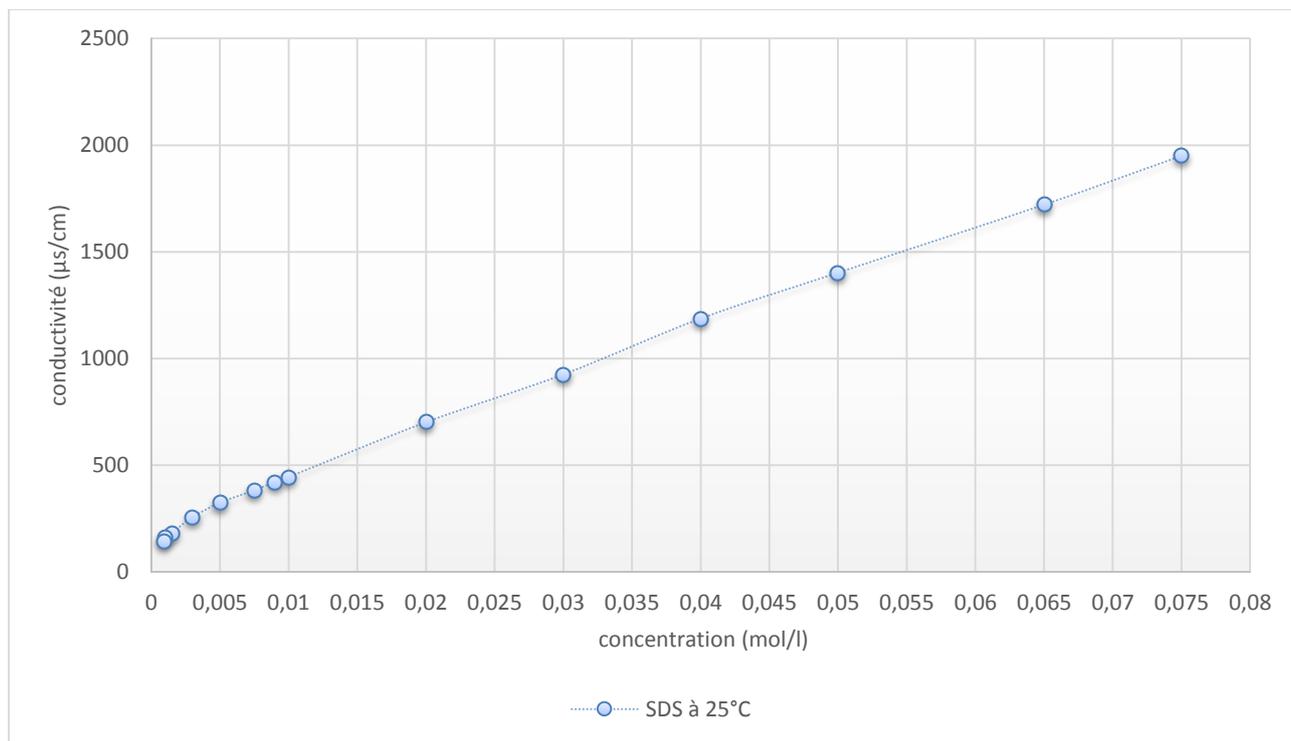


Figure III 08 : Exemple graphique sur la mesure de CMC (SDS à 25°C)

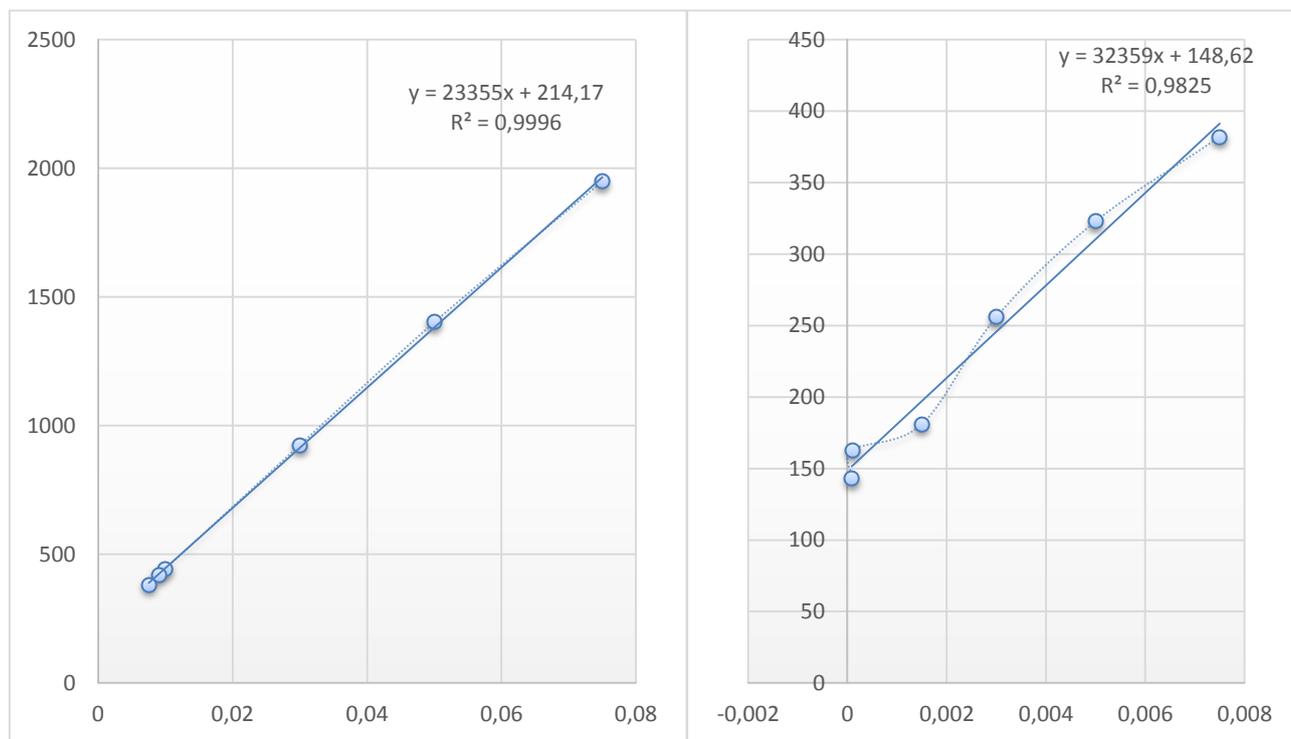


Figure III 08.A : L'équation de droite 01

Figure III 08.B : L'équation de droite 02

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

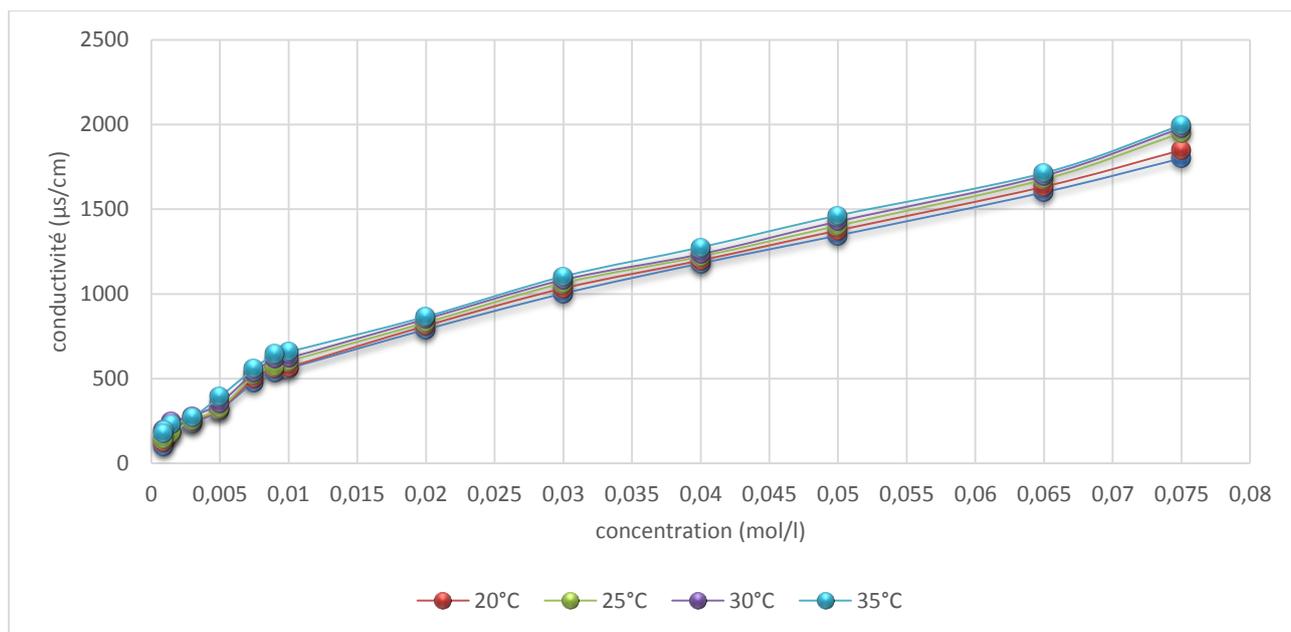


Figure III.09 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration à différentes température pour le SDS

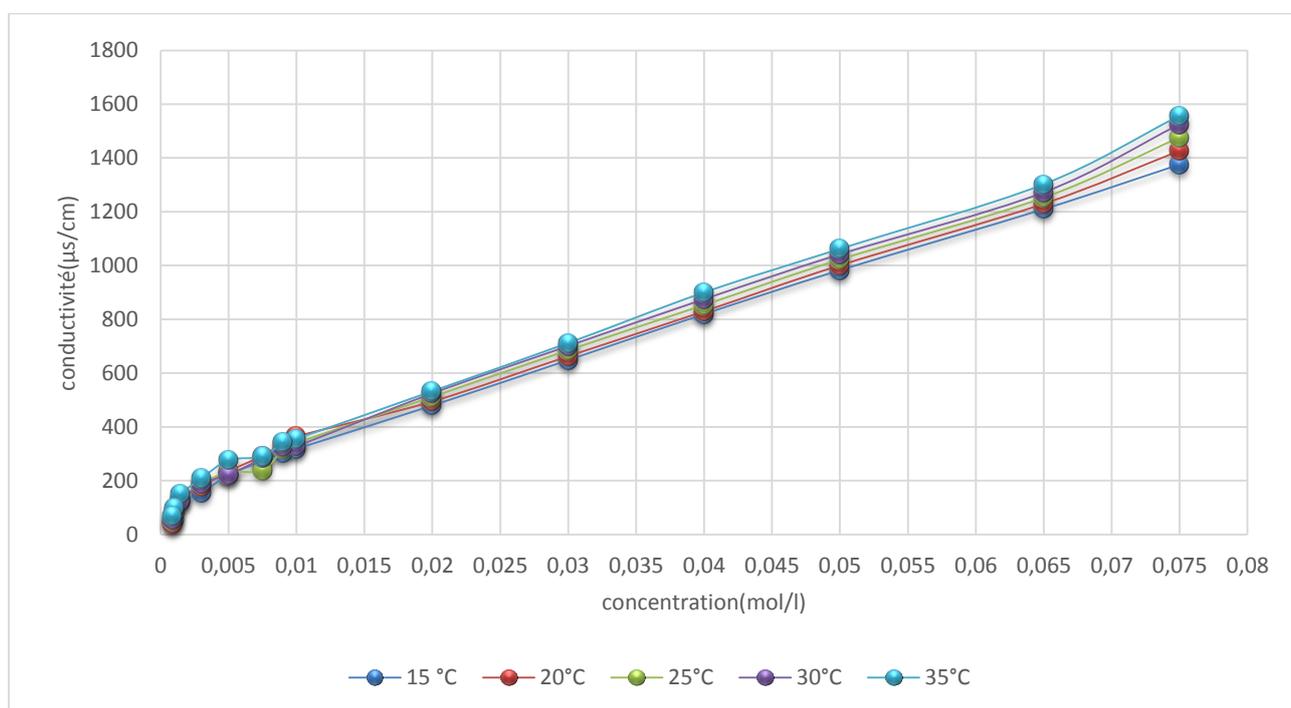


Figure III.10 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration à différentes température pour le SDBS.

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

Toutes les courbes dans les deux figures montrent l'existence de deux zones, la première caractérisée par une augmentation rapide de la conductivité alors que la deuxième présente une faible augmentation dans les valeurs de la conductivité, ceci est les conséquences de la disparition de certaine quantité des ions qui participent à la formation des micelles. Par conséquent, les résultats obtenus relatifs aux valeurs de la concentration micellaire critique (CMC) pour les deux tensioactifs (SDS) et (SDBS) sont en bon accord avec ceux rapportées par la littérature [3-5]. Ainsi, on remarque que le SDBS possède des valeurs de CMC plus faibles que celles de (SDS) à cause de sa grande hydrophobicité par rapport au SDS.

III.3.3.2-La variation de la CMC en fonction de température

Les mesures de la CMC pour des solutions de SDS et SDBS à différentes températures ont été réalisées comme cela a été précédemment décrit. Les résultats obtenus sont regroupés dans le *tableau III. 04* et sont reportés sur les deux *figures III-(09.10)*. Comme nous pouvons le voir sur la *figure III.11*, les valeurs de la CMC diminuent légèrement avec l'augmentation de la température pour le SDS.

Par contre, il n'est pas surprenant de trouver le contraire sur la *figure III.12*, là où les valeurs de la CMC de SDBS ne sont pas très affectées par la variation de la température car les valeurs de la CMC des tensioactifs ioniques montrent une légère dépendance avec la température [6], ceci d'une part, et d'un autre part, peut-être les raisons de cette fluctuation des valeurs de la CMC sont dues à un manque de pureté pour le SDBS préparé au niveau de notre laboratoire. Il est tout fois important de signaler que le SDBS présente des valeurs de CMC plus faibles que celles obtenues pour le SDS, cette différence de valeurs peut - être les conséquences de l'influence de la longueur de la chaîne carbonique ou la partie hydrophobe sur la CMC. Ainsi, plus la longueur de la chaîne augmente, plus l'effet hydrophobe augmente, et donc plus la valeur de la CMC diminue [6].

Tableau III.04 : Les valeurs de la CMC à différent température pour le SDS et le SDBS.

T (°C)	SDS		SDBS	
	CMC (mol/l)	Conductivité (µS/cm)	CMC (mol/l)	Conductivité (µS/cm)
15	0.0086	345	0.001969	130
20	0.00812	375	0.001921	150
25	0.00731	350	0.001856	166
30	0.00671	390	0.00212	180
35	0.0063	410	0.00194	195

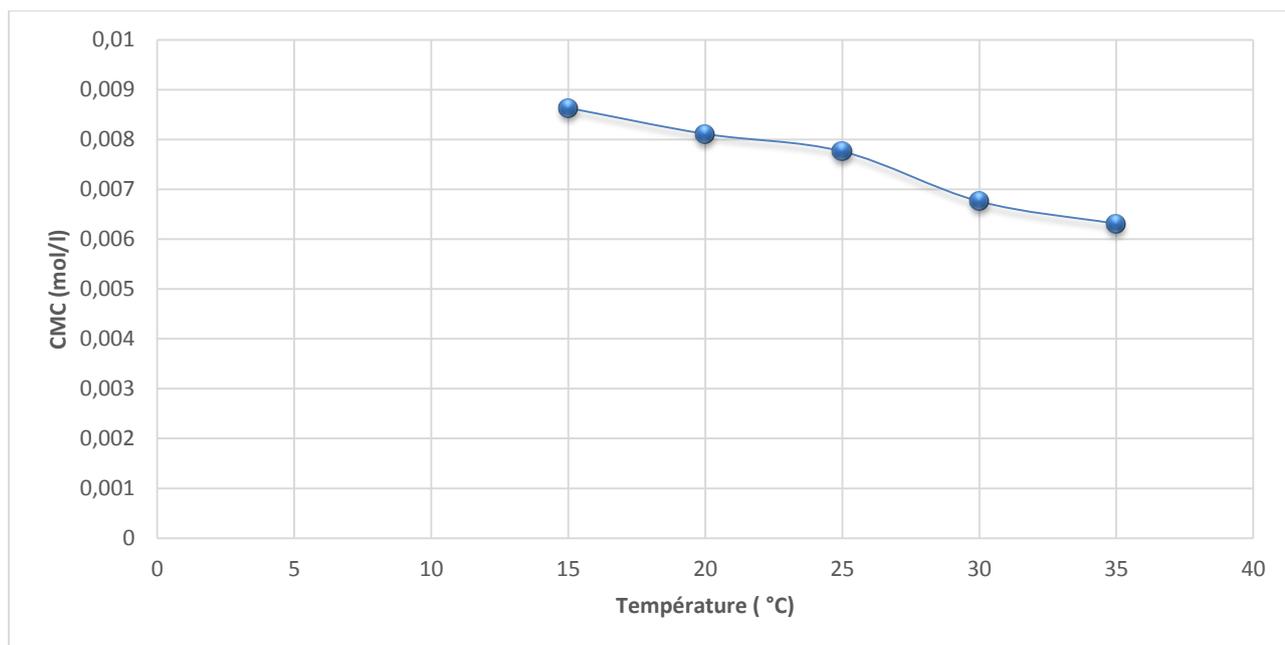


Figure III 11 : La variation de la CMC en fonction de la température pour le SDS

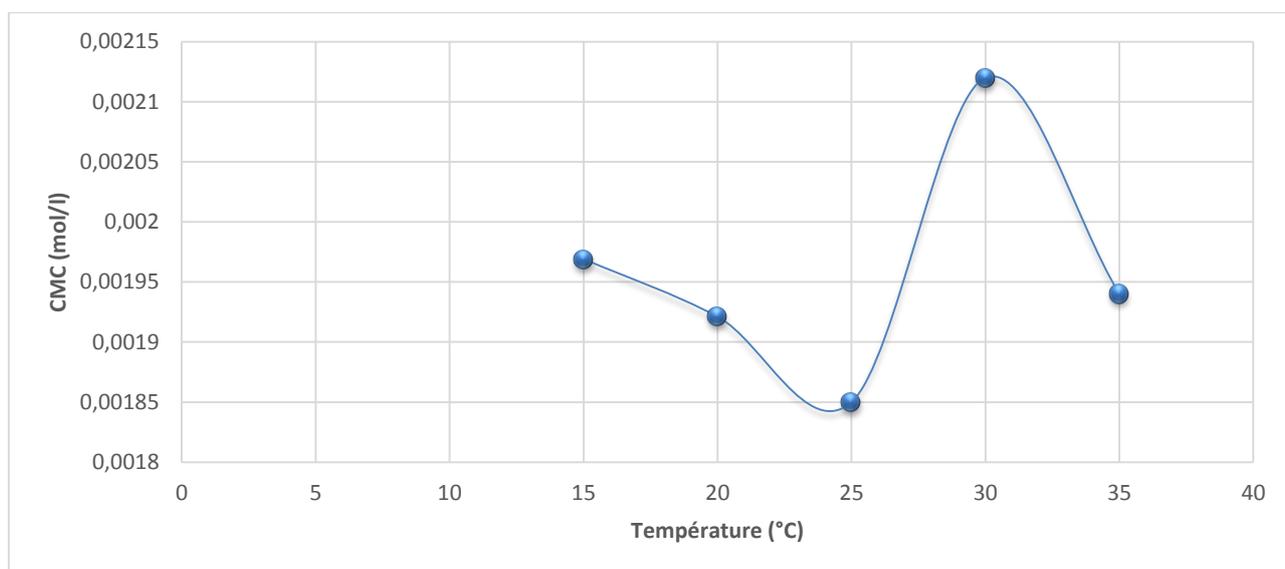


Figure III.12 : La variation de la CMC en fonction de la température pour le SDBS.

III.3.3.3-Détermination de température de kraft

Afin de mesurer la température de Kraft (T_K) de deux tensioactifs, le SDS et le SDBS, deux solutions aqueuses saturées ont été préparées à partir de deux tensioactifs et ont été placées au réfrigérateur pendant 24 heures à 0°C jusqu'à ce que la cristallisation soit réalisée. Les systèmes ont

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

été ensuite sortis du réfrigérateur et la température de systèmes a été élevée progressivement sous agitation constante. La conductivité de la solution a été ensuite mesurée à chaque 2°C à l'aide d'un conductimètre de type **WTW Cond 197i**.

Les deux *figures III-(13.14)* suivantes représentent respectivement la conductivité en fonction de la température de SDS et SDBS. Comme nous pouvons le constater sur les deux figures, à faible température, la solubilité de deux tensioactifs est très limitée est fluctuée, ceci est reflété par la faible conductance de la solution. Ainsi, Initialement les valeurs de la conductivité montrent un très petit changement avec des valeurs décroissantes avec l'augmentation de la température et ensuite augmente brusquement à partir d'une certaine température montrant un point de rupture clair sur la courbe $\sigma = f(T)$. La forte augmentation de la valeur de la conductivité est un phénomène révélateur d'une probable augmentation de la solubilité des tensioactifs dans la solution, et la température correspondante au point de rupture sur la courbe est considérée être la température de Krafft (T_K) des tensioactifs considérés. En effet, les résultats concernant la température de Kraft sont regroupés dans le *tableau III.5* ci-dessous. Ainsi, les valeurs de température de Kraft trouvées dans le cadre de cette étude sont en bon accord avec celles décrit par la littérature [7]. Notons aussi que le SDBS possède une température de Kraft plus élevée par rapport à celle de SDS. En effet, ces résultats montrent clairement que les valeurs de T_k augmentent comme d'habitude avec une augmentation du nombre de groupes méthylène dans la chaîne alkyle. L'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe facilite l'agrégation des monomères dans les micelles provoquant ainsi une réduction de la solubilité des agents tensioactifs, et par conséquent, une augmentation de la valeur de T_k [8].

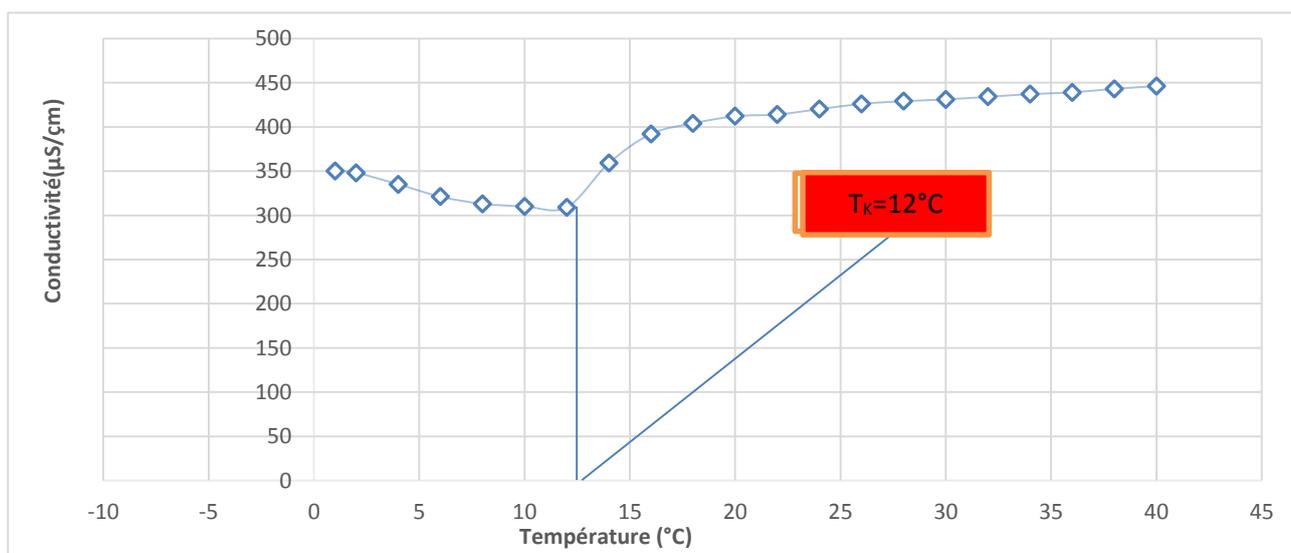


Figure III.13 : La variation de la conductivité en fonction de la température pour le SDS.

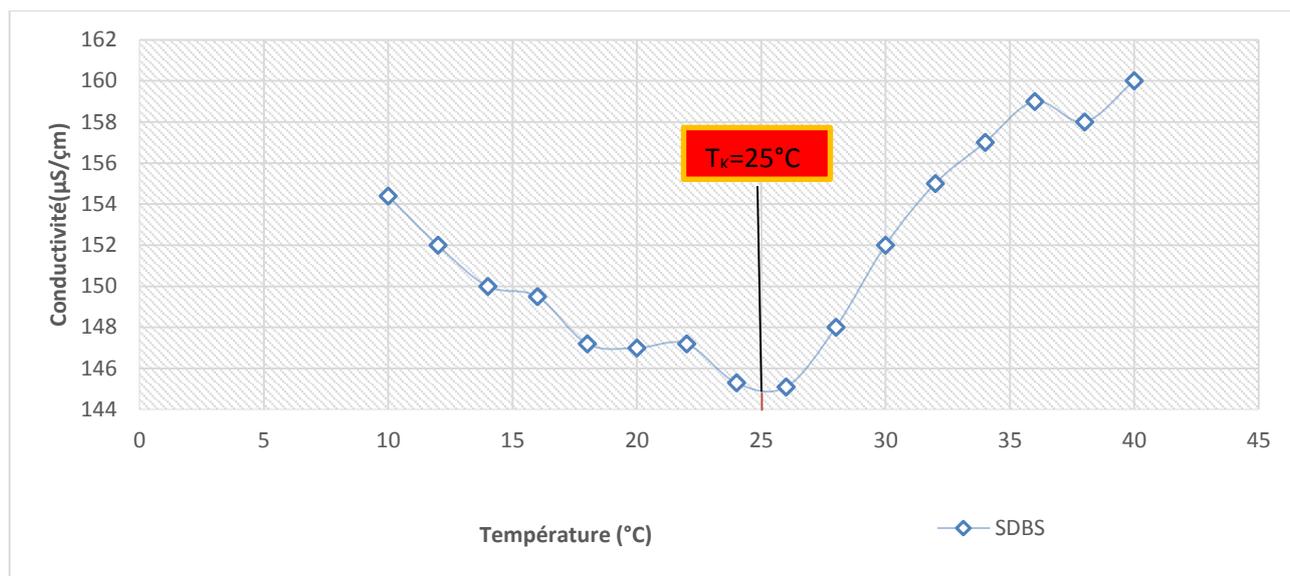


Figure III.14 : La variation de la conductivité en fonction de la température pour le SDBS.

Tableau III.05 : Les valeurs expérimentales de T_k pour les deux T.A

T de kraft de (SDBS)	T de kraft de (SDS)
25 $^{\circ}\text{C}$	12 $^{\circ}\text{C}$

III.4-Application sur les systèmes mixtes

Dans ce qui suit nous présentons plus précisément l'étude de deux systèmes mixtes à différentes fractions molaires à 25 $^{\circ}\text{C}$.

-Système 01 : (SDS / Triton X-100)

-Système 02 : (SDBS /Triton X-100)

III.4.1-La concentration micellaire critique (CMC) de tensioactif non ionique, le: Triton X-100.

Il n'a pas été possible de mesurer la CMC de Triton X-100, ce dernier étant non ionisé dans l'eau, un suivi par conductivité s'est avéré irréalisable et entièrement impossible et ne donne aucun résultat. De ce fait, nous nous sommes basés sur des valeurs de 0.00024 M à 25 $^{\circ}\text{C}$ et de 0.00018M à 30 $^{\circ}\text{C}$ issues de la littérature, déterminés par tensiomètre [9-10].

III.4.2-détermination de la concentration micellaire critique (CMC) de systèmes mixtes

Les mesures de la conductivité ont été réalisées sur des échantillons obtenus par dilution successive de solutions mères de départ trouvées par mélange des deux solutions de tensioactifs purs dont les concentrations sont égales à $4 \cdot 10^{-2}$ M afin d'obtenir les fractions molaires de SDS et de SDBS suivantes : $\alpha = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75$ et 0.9 .

Les *figures III-(15.16)* suivantes représentent respectivement la variation de la conductivité en fonction de la concentration totale en tensioactifs du mélange pour les différentes fractions molaires en SDS et SDBS à 25°C . De ce fait, la courbe de la conductivité en fonction de la concentration totale en tensioactif présente une rupture de pente lorsque les premiers agrégats ou micelle se forment. La valeur de la CMC correspond alors à ce point de rupture. Le *tableau III.06* ci-dessous regroupe les différentes valeurs de la CMC obtenues pour les deux systèmes. Par conséquent, on peut faire les remarques suivantes concernant les valeurs de la (CMC) obtenues pour les deux systèmes :

Les valeurs de la CMC des systèmes mixtes sont faibles et inférieures comparées à celles obtenues pour les tensioactifs purs, sauf en trois exceptions, à $\alpha = 0.25, 0.10$ pour le SDS et à $\alpha = 0.75$ pour le SDBS ou les valeurs de la CMC du mélange sont supérieures à celles de tensioactifs purs.

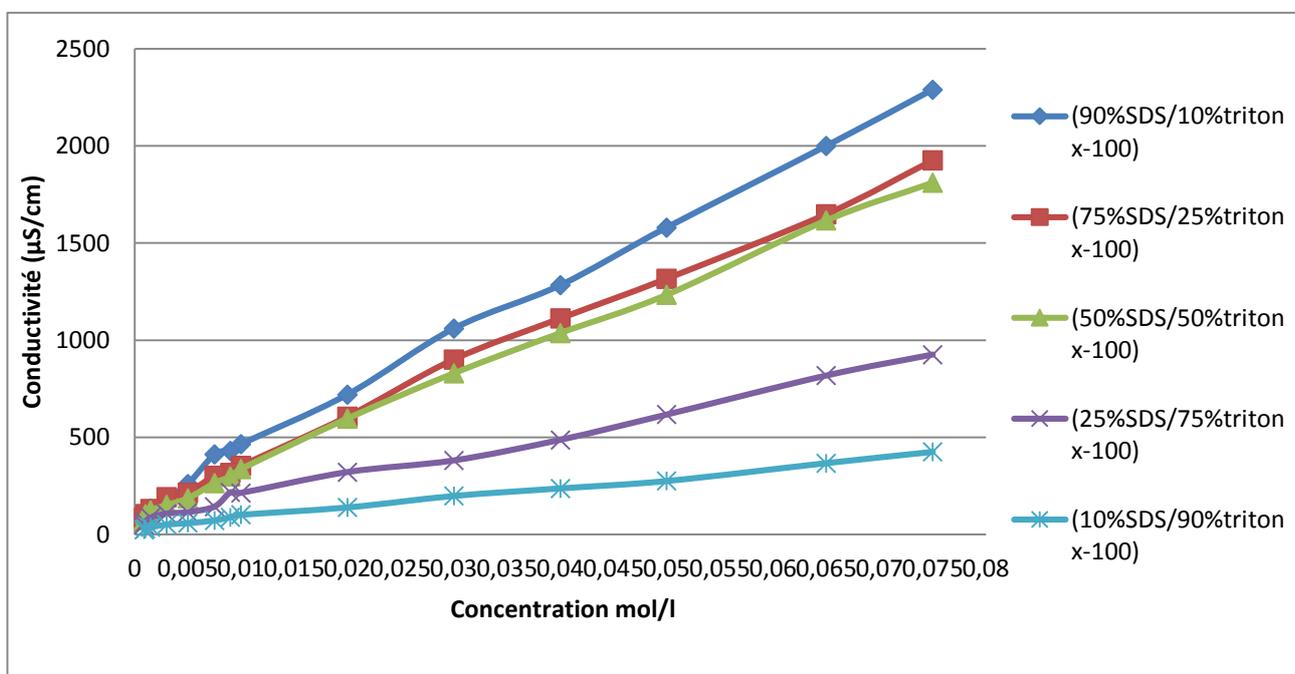


Figure III.15 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration à différentes proportions pour le système 01.

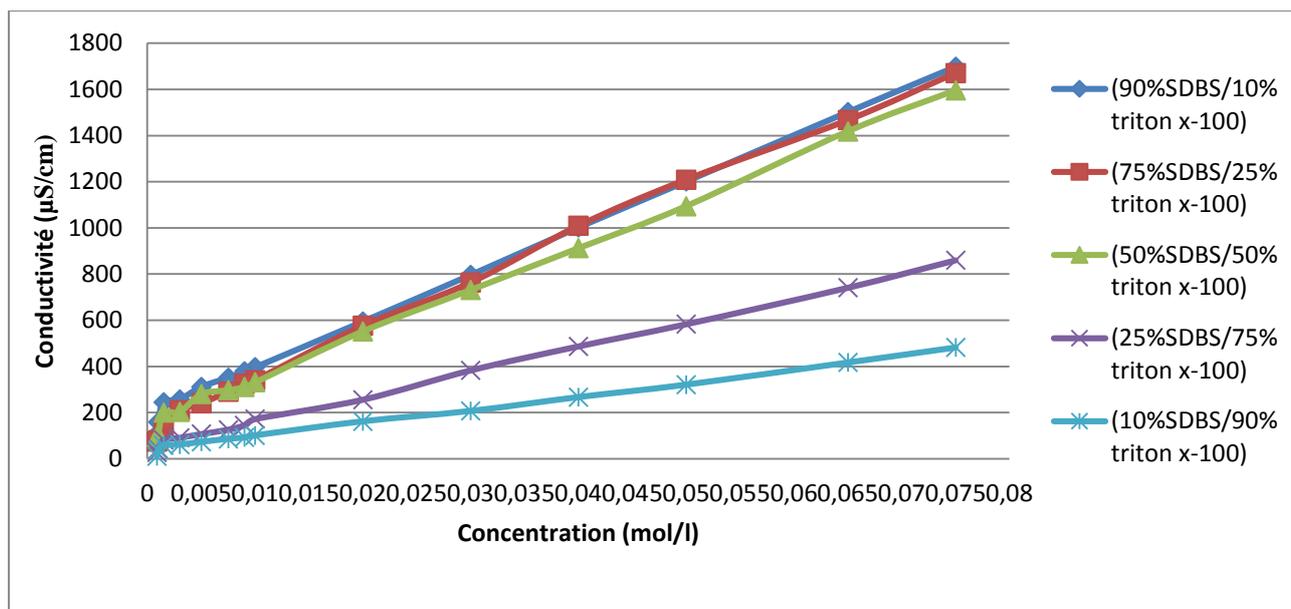


Figure III.16 : la variation de la conductivité en fonction de la concentration à différentes proportions pour le système 02

Tableau III.06 : les valeurs expérimentales de la CMC à 25 °C à différentes proportions pour les deux systèmes.

fraction (α)	Système02 : (SDBS/triton x-100)		Système01 : (SDS/ triton x-100)	
	CMC (mol/l)	Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	CMC (mol/l)	Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)
0.10	0.001380	45	0.00961	73
0.25	0.00129	70	0.008974	210
0.50	0.00162	220	0.003242	244
0.75	0.00187	233	0.003451	270
0.90	0.00135	240	0.00516	289

III.5-Détermination des Grandeurs thermodynamiques de SDS, SDBS et Triton X-100

Les résultats relatifs aux grandeurs thermodynamiques des tensioactifs purs tels que la variation d'enthalpie standard de micellisation (ΔH_m°), la variation d'énergie standard libre de micellisation de Gibbs (ΔG_m°) et la variation d'entropie standard de micellisation (ΔS_m°) sont regroupés dans le **tableau III.07** ci-dessous. De ce fait, les valeurs de la variation d'enthalpie

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

standard de micellisation sont toutes négatives indiquant que le processus de formation de micelle est exothermique. Cependant, si on étudie les valeurs obtenues pour la variation d'énergie standard libre de micellisation de Gibbs, on se rend compte que le processus de micellisation est spontané.

Tableau III.07 : les Grandeurs thermodynamiques de SDS, SDBS et Triton X-100

systèmes		SDS			SDBS			Triton x-100
T (°C)	T(k)	ΔG_m (kJ/mol)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔS_m (kJ/mol.k)	ΔG_m (kJ/mol)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔS_m (kJ/mol.k)	ΔG_m (kJ/mol)
15	288	-20.99	-146.19	-0.96	-24.53	-155.12	0.432	/
20	293	-21.51	-165.58	-0.97	-25.02	-172.02	-0.479	/
25	298	-21.98	-186.06	-0.99	-25.41	-201.2	-0.532	-30.50
30	303	-22.87	-207.6	-1.013	-25.62	-220.3	-0.6	-31.300

III.6-Traitement théorique et thermodynamique des systèmes mixtes

III.6.1-Modèle de Rubingh

Les deux *tableaux III-(08.09)* ci-dessous regroupent respectivement les différents paramètres calculés à partir de modèle de Rubingh, notamment le paramètre d'interaction, la composition micellaire et les activités des deux tensioactifs dans la micelle mixte pour les deux systèmes étudiés. La variation de paramètre d'interaction et la composition micellaire en fonction de fraction molaire sont illustrées par les *figures III. (17-23)* ci-dessous.

Les valeurs de β^m sont toutes négatives pour l'ensemble de deux systèmes étudiés ce qui prouve que les interactions sont de type attractives entre les deux tensioactifs dans le mélange, et par conséquent la présence d'un effet synergique plus important. En comparant les deux systèmes, on remarque que les interactions sont les plus fortes pour le système 1: SDS/ Triton X-100 vu la valeur moyenne de $\beta^m = -13.13$ plus négative que celle trouvée pour le système 2: SDBS/Triton X-100 ($\beta^m = -10.45$).

Comme nous l'avons indiqué dans le deuxième chapitre, X_1^m ou la composition micellaire reflète le degré d'enrichissement de la micelle mixte par le tensioactif 1. De ce fait, les deux systèmes étudiés montrent un comportement similaire, avec un enrichissement remarquable de la micelle mixte en SDS et SDBS ($X_1^m > 50\%$) avec l'augmentation de la fraction molaire α .

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

Deux autres paramètres importants méritent d'être signalés, les coefficients d'activité f_1 et f_2 qui représentent respectivement, les activités des tensioactifs 1 et 2 dans la micelle mixte. De ce fait, nous pouvons faire les commentaires importants concernant les valeurs obtenues de ces coefficients rapportés dans les *tableaux III-(08. 09)*.

On observe que le coefficient d'activité f_1 de l'agent tensioactif anionique SDS est supérieur à celui du tensioactif non ionique (Triton X-100) f_2 , reflétant ainsi la grande activité de SDS dans le mélange. Par ailleurs, le SDBS montre le même comportement sauf dans les deux cas ($\alpha = 0.75, 0.90$) où le coefficient d'activité f_1 de l'agent tensioactif anionique SDBS est inférieur à celui du tensioactif non ionique (Triton X-100) f_2 . Il faut également souligner que dans la plupart des cas, sauf quelques exceptions, les coefficients d'activité de chaque composé augmentent proportionnellement avec la fraction molaire α .

Tableau III.08 : Les grandeurs caractéristiques au phénomène de micellisation pour le système 02.

Système02 : SDBS/Triton X-100					
α	$CMC_{exp} (mol/l)$	X_1^m	β^m	f_1	f_2
0.00	0.00024	/	/	/	/
0.10	0.001380	0.708	-26.56	0.104	1.74E-06
0.25	0.00129	0.705	-17.53	0.217	0.0001638
0.5	0.00162	0.718	-6.288	0.606	0.0391
0.75	0.00187	0.723	0.548	1.042	1.3316
0.9	0.00135	0.710	-1.303	0.896	1.5184
1.00	0.001856	/	/	/	/

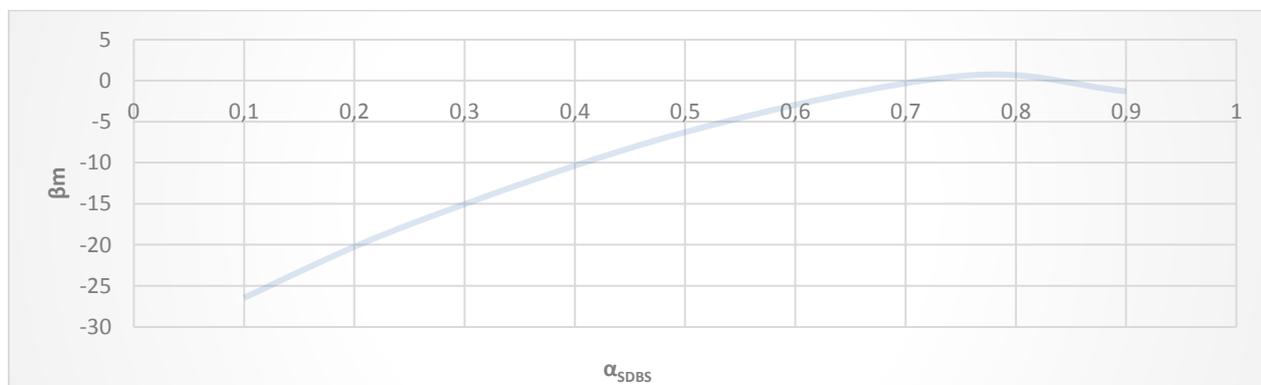


Figure III.17 : La variation du paramètre d'interaction micellaire en fonction de la fraction molaire pour le système 02

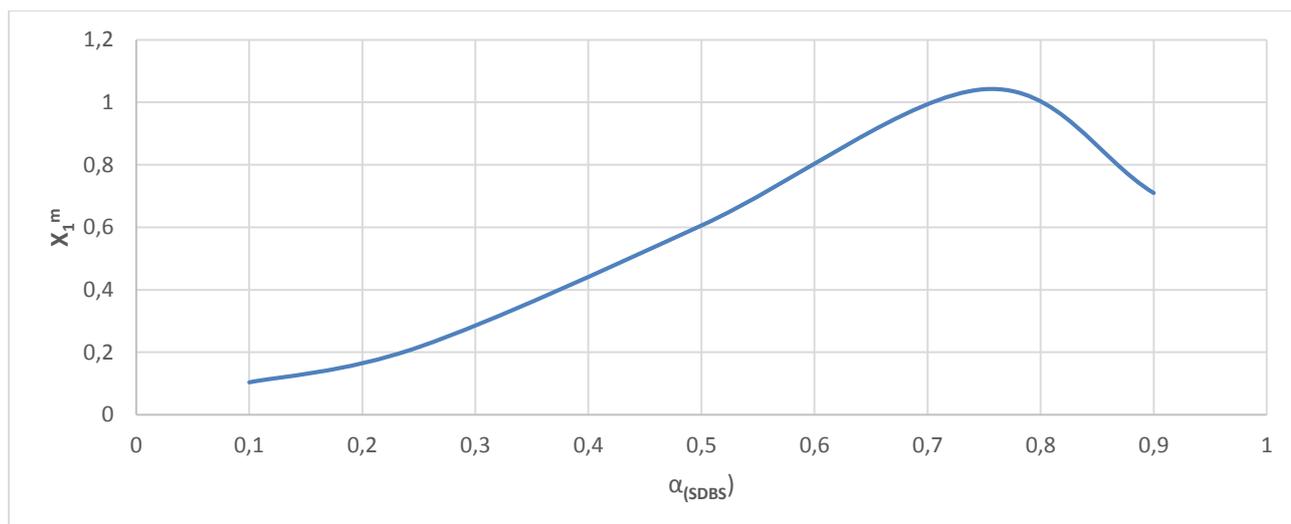


Figure III.18 : La variation de la composition micellaire en fonction de la fraction molaire pour le système 02.

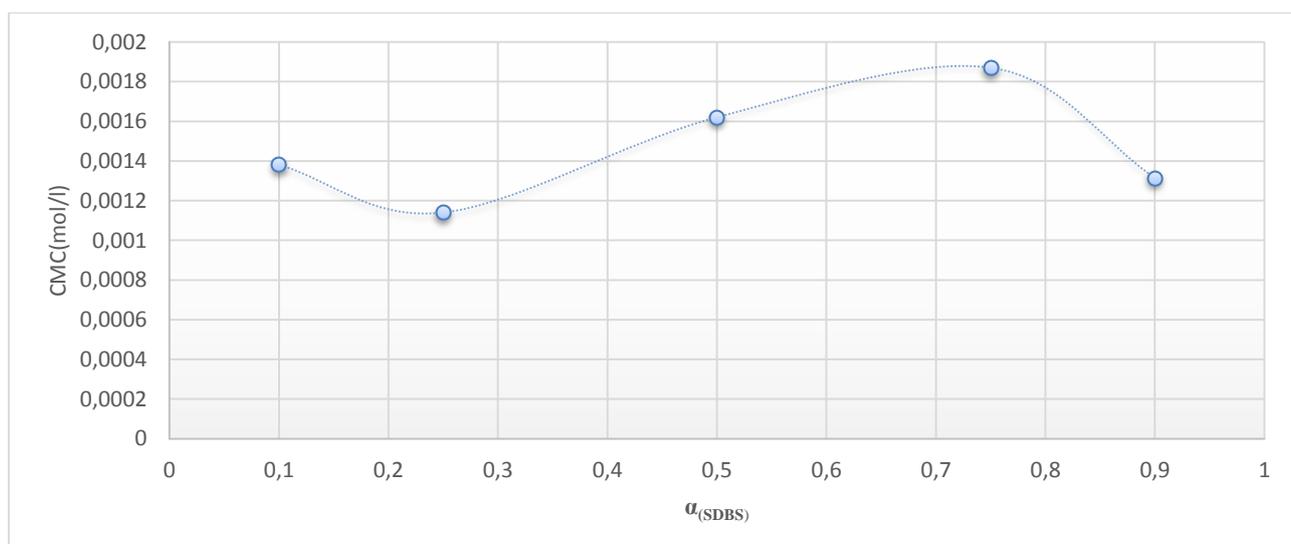


Figure III.19 : La variation de la CMC en fonction de la fraction molaire pour le système 02.

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

Tableau III.09 : Les paramètres caractéristiques du phénomène de micellisation pour le système 01.

Système 01 : SDS/Triton X-100					
α	$CMC_{exp}(mol/l)$	X_1^m	β^m	f_1	f_2
0.00	0.00024	/	/	/	/
0.10	0.00961	0.655	-33.26	0.019	6,25436E_07
0.25	0.0089741	0.717	-11.669	0.392	0.0024
0.50	0.003242	0.683	-11.789	0.305	0.004
0.75	0.003451	0.685	-7.253	0.486	0.3326
0.90	0.00516	0.689	-1.687	0.857	0.4395
1.00	0.00731	/	/	/	/

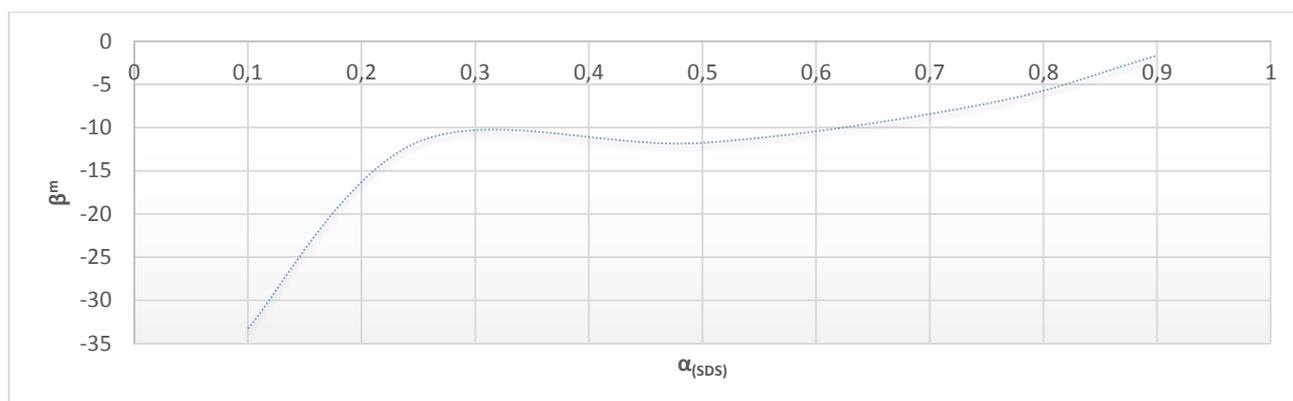


Figure III. 20 : La variation de paramètre d'interaction micellaire en fonction de la fraction molaire pour le système 01.

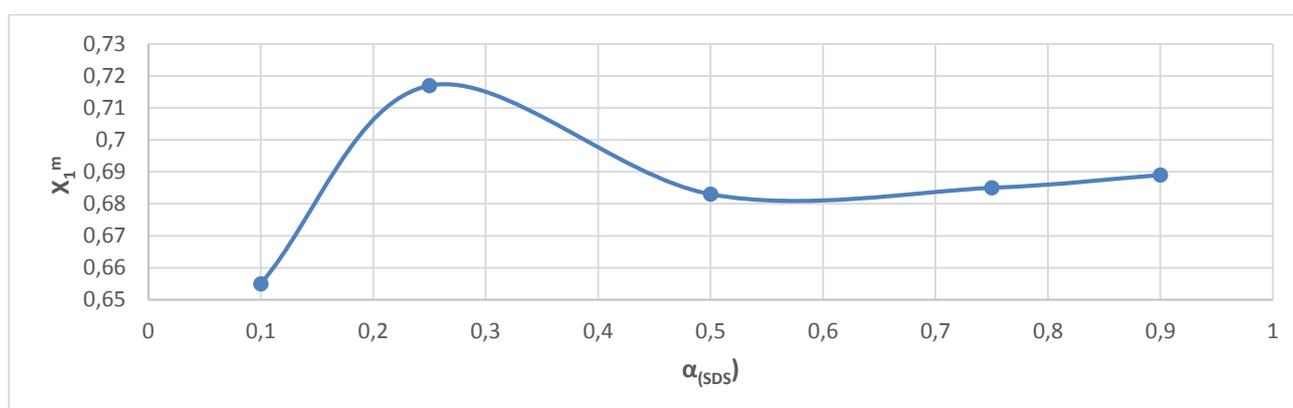


Figure III.21 : La variation de la composition micellaire en fonction de la fraction molaire pour le système 01.

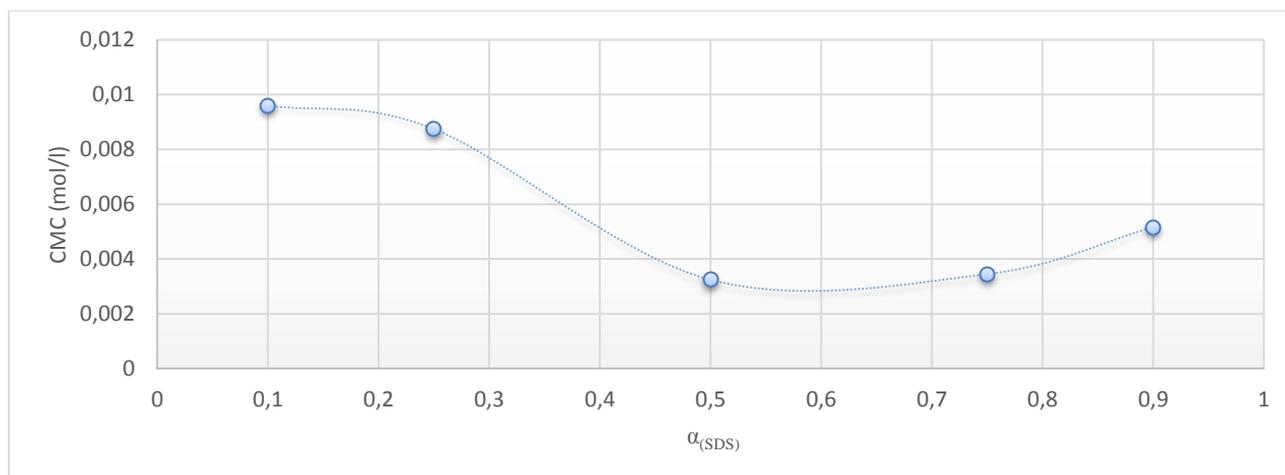


Figure III.22 : La variation de la CMC en fonction de la fraction molaire pour le système 01.

III.6.1.1- Détermination des grandeurs thermodynamique de systèmes mixtes

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des systèmes mixtes telles que la variation d'enthalpie standard de micellisation (ΔH_m°), la variation d'énergie standard libre de micellisation de Gibbs (ΔG_m°) et la variation d'entropie standard de micellisation (ΔS_m°) sont rassemblées dans le **tableau III-(10.11)** ci-dessous.

Par conséquent, on remarque que thermodynamiquement les deux systèmes se comportent de la même façon avec des valeurs négatives de ces grandeurs (sauf dans le cas où $\alpha = 0,1$), cela reflète la spontanéité du processus de micellisation indiquant ainsi que la formation de la micelle mixte est très favorable. En effet, ces hypothèses peuvent être confirmées par la variation de ces grandeurs en fonction de la fraction molaire **figures III.(23-28)**, Un tel comportement est probablement dû au concept de stabilisation électrostatique, ce qui signifie que l'intercalation de monomères non ioniques dans les micelles ioniques hautement chargées empêche les interactions répulsives entre les groupes hydrophiles chargés induisant donc la stabilisation du système mixte [11].

Tableau III.10 : Les grandeurs thermodynamique pour le système 02.

Fraction(α)	$\Delta G^m(\text{kJ/mol})$	$\Delta H^m(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^m(\text{kJ/mol.k})$
0.1	4.93	21.25	-125.62
0.25	-10.52	-9.06	-80.09
0.50	-4.63	-3.15	-39.160
0.75	-5.32	0.26	-15.18
0.90	-1.82	0.103	-2.56

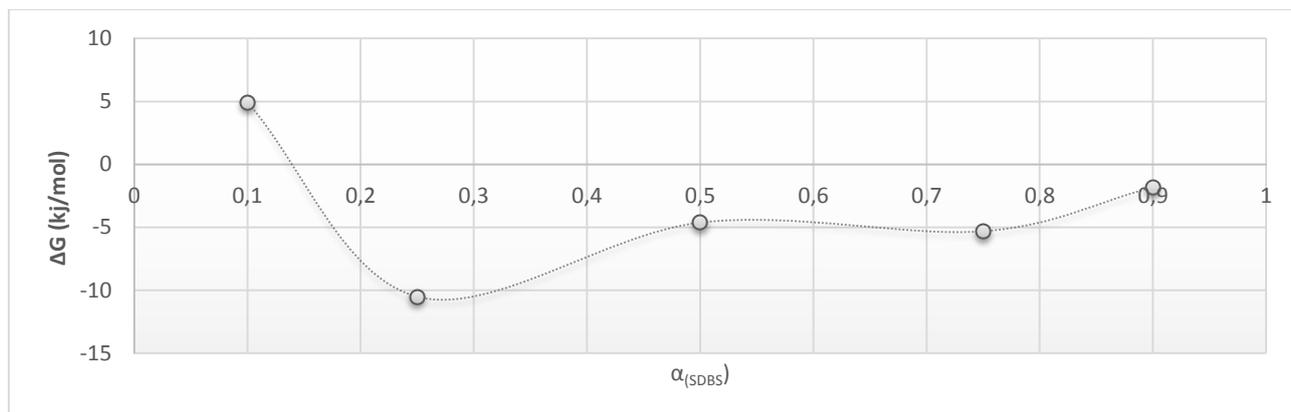


Figure III.23 : La variation de l'enthalpie libre en fonction de la fraction molaire pour le système 02.

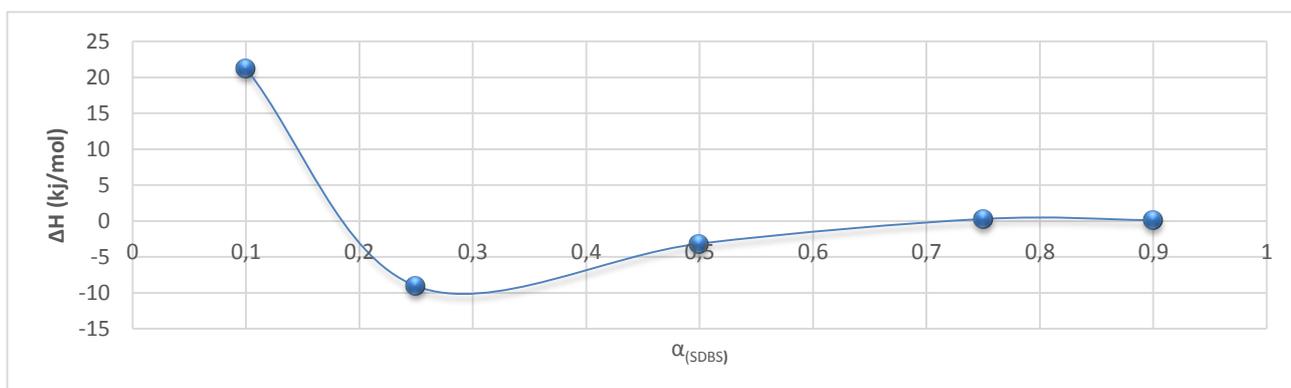


Figure III.24 : La variation de l'enthalpie en fonction de la fraction molaire pour le système 02.

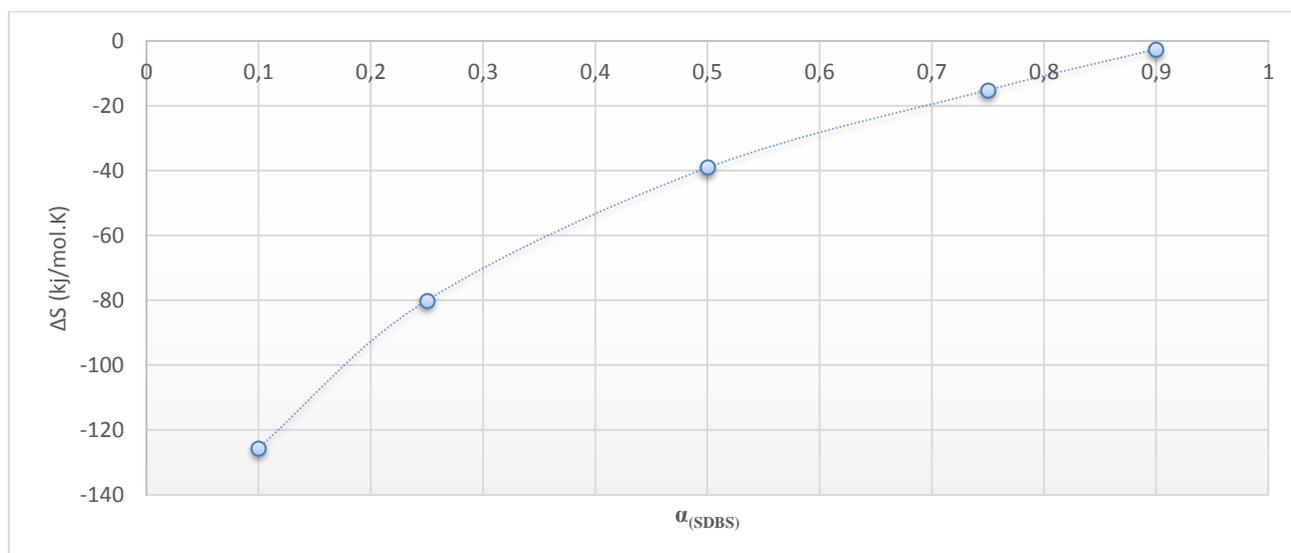


Figure III.25 : La variation de l'entropie en fonction de la fraction molaire pour le système 02.

Tableau III.11 : Les grandeurs thermodynamique pour le système 01.

Fraction(α)	$\Delta G^m(\text{kJ/mol})$	ΔH (kJ/mol)	$\Delta S^m(\text{kJ/mol.k})$
0.1	7.32	1.21	-121.12
0.25	-7.37	-1.97	-78.41
0.50	-7.90	-8.80	-37.32
0.75	-3.62	-7.87	-12.65
0.90	-2.43	-4.19	-15.05

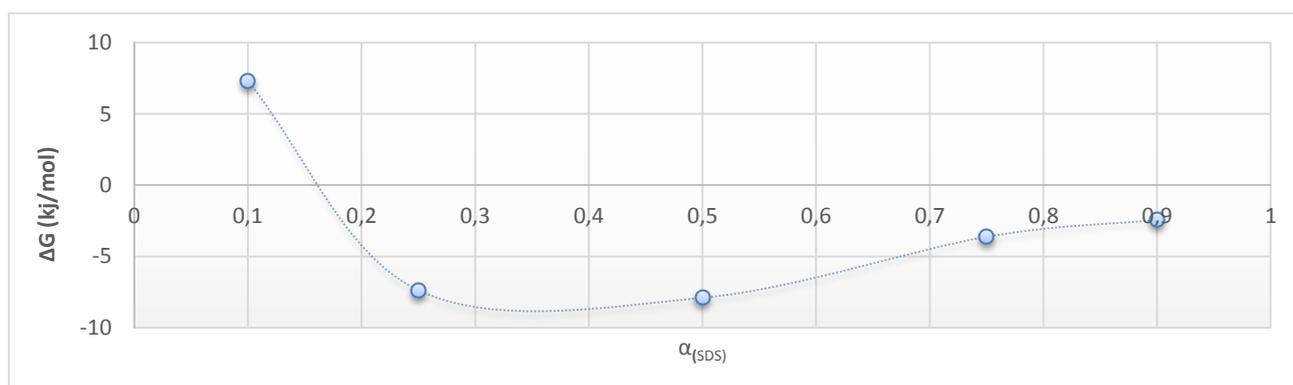


Figure III.26 : La variation de l'enthalpie libre en fonction de la fraction molaire pour le système

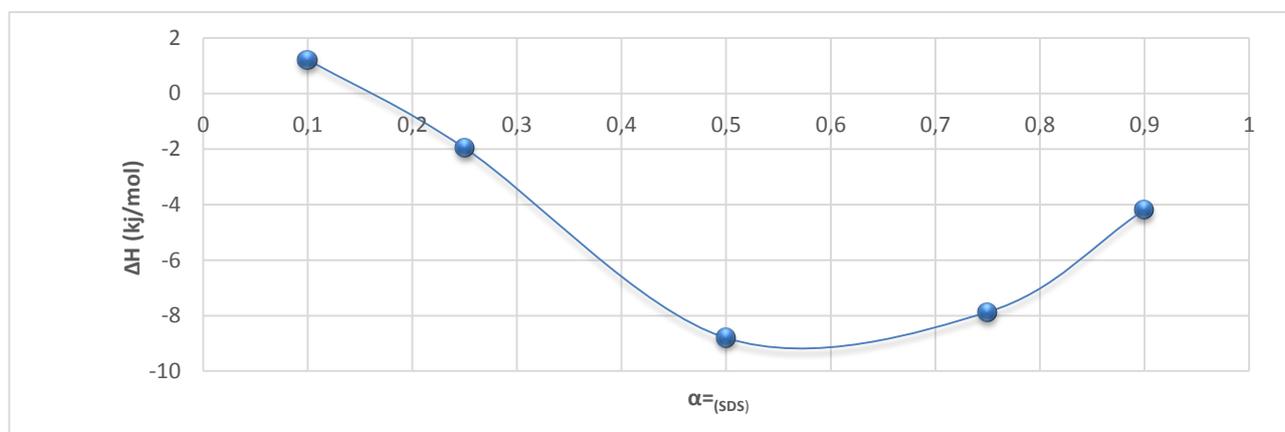


Figure III.27 : La variation de l'enthalpie en fonction de la fraction molaire pour le système 01

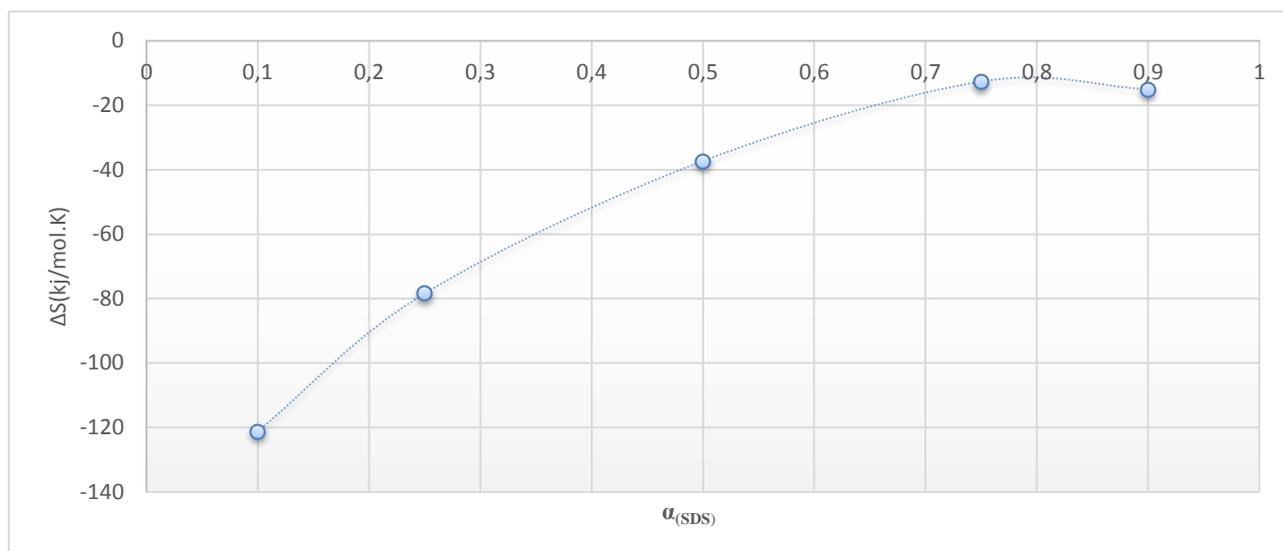


Figure III.28 : La variation de l'entropie en fonction de la fraction molaire pour le système 01.

III.6.2- Modèle de Clint (modèle de la solution idéale) :

Les valeurs de la CMC_{the} de mélange idéale calculées en utilisant le modèle de Clint (Eq 20) sont rapportées dans le **Tableau III-(12.13)**, est sont illustrées avec les valeurs des CMC_{exp} en fonction de la fraction molaire par les **figures III-(29.30)**. Par conséquent, la différence entre les valeurs de CMC_{the} et les valeurs de CMC_{exp} donne des informations sur le comportement idéal de la solution et le type d'interactions entre les deux composés tensioactifs, en attendu ainsi une interaction synergique en raison de dissemblances structurales entre eux. En effet, il apparait clairement une déviation négative par rapport à l'idéalité comme le montre les deux **figures III-(29.30)** ci-dessous. Ainsi, cet écart négatif de l'idéalité montre un effet synergique important dans les deux systèmes étudiés [12].

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

Tableau III. 12 : Les valeurs des CMC_{exp} et CMC_{the} à différents proportions pour le système 01.

Fraction molaire α	CMC _{the} (mol/l)	CMC _{exp} (mol/l)
0	0.00024	0.00024
0.10	0.000266	0.00966
0.25	0.000318	0.008974
0.50	0.000466	0.003242
0.75	0.000875	0.003451
0.90	0.001877	0.00516
1	/	0.00731

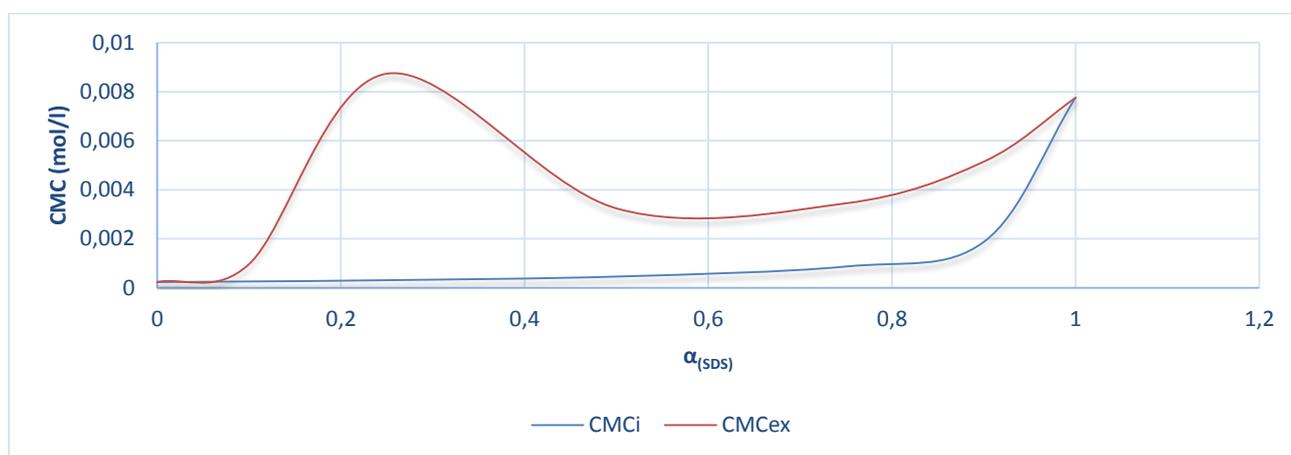


Figure III.29 : La variation de la CMC expérimentale et théorique (idéale) en fonction de la fraction molaire pour le système 01.

Tableau III.13 : Les valeurs des CMC_{exp} et CMC_{the} à différents proportions pour le système 02.

Fraction molaire(α)	CMC _{the} (mol /l)	CMC _{exp} (mol/l)
0	0.00024	0.00024
0.1	0.0002628	0.00138
0.25	0.0003067	0.00129
0.50	0.000425	0.00162
0.75	0.000696	0.00187
0.90	0.001809	0.001315
1	/	0.001856

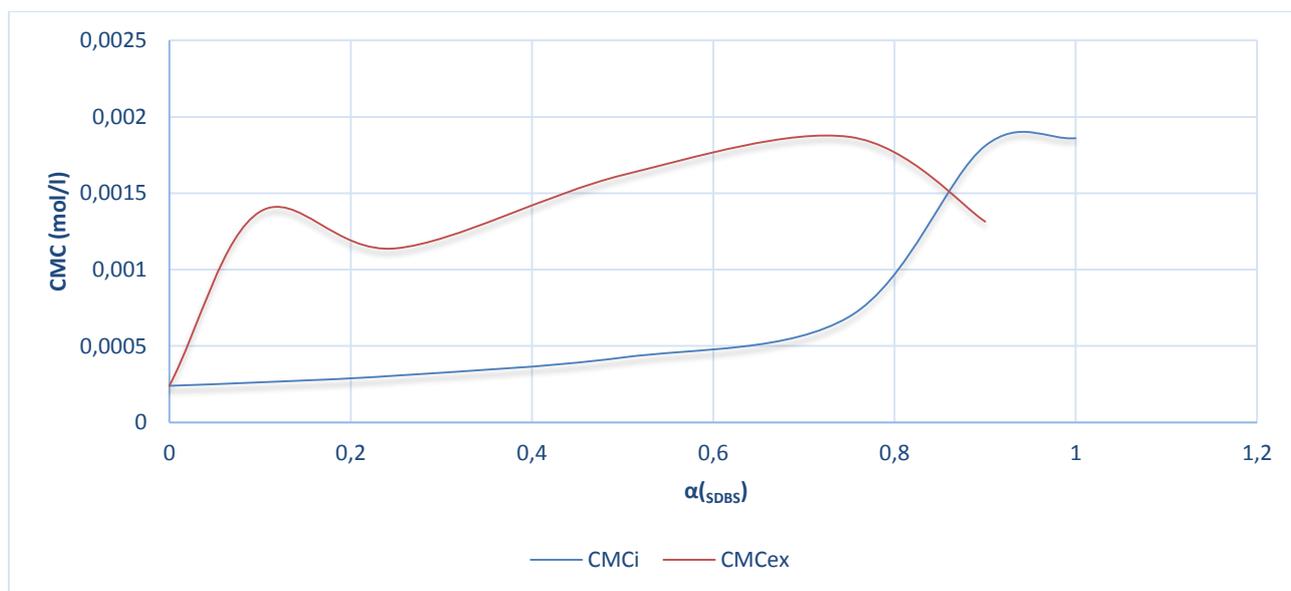


Figure III.30 : La variation de la CMC expérimentale et théorique (idéale) en fonction de la fraction molaire de système 02.

III.6.3- Modèle de Maeda

Les différentes valeurs des grandeurs obtenues selon le modèle de Maeda décrit dans le chapitre II précédent sont rapportées dans les *tableaux III-(14.15)* pour les deux systèmes respectivement. Par conséquent, on se rend compte que les valeurs de β_2 sont supérieures à celles de β_1 en valeur en absolue ce qui montre que les interactions de type tête-tête sont plus importantes que les interactions chaîne-chaîne. Par ailleurs, il est important de signaler que la valeur moyenne de ($\beta_{moy1} = -8.39$) du système 02 est plus négative que celle du système 01 ($\beta_{moy1} = -6.84$) ce qui indique que les interactions de type chaîne-chaîne sont plus importantes dans le système 02 comparées à celles du système 1. Comme nous pouvons le déduire de deux tableaux, les valeurs de ΔG_m sont toutes négatives ceci traduit simplement le fait que le processus de micellisation est plus favorable.

Tableau III.14 : Les valeurs de paramètre d'interactions selon Maeda pour le système 01.

α	0.1	0.25	0.50	0.75	0.90	β_{moy}
β_0	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
β_1	1.796	10.70	-8.304	-8.184	-29.75	-6.84
β_2	1.68	-7.253	11.78	11.66	33.26	10.22
ΔG_m (Kj/mol)	-20.627	-20.624	-20.631	-20.631	-20.638	/

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

Tableau III.15 : Les valeurs de paramètre d'interactions selon Maeda pour le système 02.

α	0.1	0.25	0.50	0.75	0.90	β_{moy}
B₀	-8.33	-8.33	-8.33	-8.33	-8.33	-8.33
B₁	0.737	1.5	-4.24	-15.49	-24.5	-8.39
B₂	1.303	0.548	6.28	17.53	26.5	10.38
$\Delta G_m(\text{Kj/mol})$	-20.62818	-20.62812	-20.62859	-20.63951	-20.630	/

Références bibliographiques

- [1] Hayet B, Bendedouch D, Bouanani F, Mixed Micellization Properties of Nonionic Fluorocarbon/Cationic Hydrocarbon Surfactants. *J Surf Deterg* 13:433–439. Doi: 10.1007/s11743-010-1191-x. (2010)
- [2] L. Ho Tan Tai ;<< Détergents et produits de soins corporels >>; éditeur: DUNOD; P. 28 – 29; (1999)
- [3] AT Tyowua, SG Yiase, RA Wuanna; Manipulation of Concentration-Conductivity Data of Sodium Dodecyl Sulphate and Sodium Dodecyl benzene Sulphonate in KCl Solution in Relation to Micellisation Parameters; *Chemical Sciences Journal*, Vol. 2012: CSJ-79.
- [4] S. K. Hait, P. R. Majhi, A. Blume, and S. P. Moulik; A Critical Assessment of Micellization of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) and Its Interaction with Poly(vinyl pyrrolidone) and Hydrophobically Modified Polymers, *JR 400 and LM 200; J. Phys. Chem. B*, 107, 3650-3658. (2003)
- [5] L. Tennouga¹, A. Mansri¹, K. Medjahed¹, A. Chetouani^{2, 3}, I. Warad⁴; The micelle formation of cationic and anionic surfactants in aqueous medium: Determination of CMC and thermodynamic parameters at different temperatures; *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (10) 2711-2716. (2015)
- [6] Rosen M.J., « Surfactants and Interfacial Phenomena », 3rd ed., John Wiley & sons, New Jersey, (2004).
- [7] Carolina Vautier-Giongo and Barney L. Bales; Estimate of the Ionization Degree of Ionic Micelles Based on Krafft Temperature Measurements. *J. Phys. Chem. B*, 107, 5398-5403. (2003)
- [8] Nong L, Xiao C, Zhong Z physicochemical properties of novel phosphor betaine zwitterionic surfactant and mixed systems with an anionic surfactant. *J Surf Deterg* 14:433–438. (2011)
- [9] Dejan M. Ćirin, Mihalj M. Poša, Veljko S. Krstonošić, Maja Lj. Milanović; Conductometric study of sodium dodecyl sulfate–nonionic surfactant (Triton X-100, Tween 20, Tween 60, Tween 80 or Tween 85) mixed micelles in aqueous solution. *Hem. Ind.* 66 (1) 21–28: doi: 10.2298/HEMIND110612059C. (2012)
- [10] Kabir-ud-Din Abbul Bashar Khan Andleeb Z. Naqvi; Mixed Micellization and Interfacial Properties of Nonionic Surfactants with the Phenothiazine Drug Promazine Hydrochloride at 30 °C. *J Solution Chem* 41: 1587–1599: DOI 10.1007/s10953-012-9884-6. (2012)

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussions

[11] Mahesh M, Kadam M R Interfacial and Thermodynamic Properties of Anionic-Nonionic Mixed Surfactant System: Influence of Hydrophobic Chain Length of the Nonionic Surfactant. *J Dispers Sci Technol* 27:861–868. doi: 10.1080/01932690600719248. (2006)

[12] Renu S, Durgesh N, Rakesh K M Interfacial and micellar properties of mixed systems of tricyclic anti-depressant drugs with polyoxyethylene alkyl ether surfactants. *J Colloids Surf A* 451:107–116. dx. doi: org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.049. (2014)



Conclusion Générale



Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'étudier les propriétés physico-chimiques de deux tensioactifs anioniques ainsi que leurs mélanges avec un tensioactif non-ionique par la méthode conductométrique. Les résultats expérimentaux ont été analysés en faisant appel aux modèles théoriques et thermodynamiques décrits dans la littérature. Le travail mené dans ce cadre a révélé ce qui suit :

- On remarque que le SDBS possède des valeurs de CMC plus faibles que celles de (SDS) à cause de sa grande hydrophobicité par rapport au SDS.
- Les valeurs de la CMC diminuent légèrement avec l'augmentation de la température pour le SDS et ne sont pas très affectées par la variation de la température pour le SDBS.
- Notons aussi que le SDBS possède une température de Kraft plus élevée par rapport à celle de SDS.
- Les valeurs de la CMC des systèmes mixtes sont faibles et inférieures comparées à celles obtenues pour les tensioactifs purs.
- Les valeurs de paramètre d'interaction β^m calculées selon l'approche de Rubingh sont toutes négatives pour l'ensemble de deux systèmes indiquant ainsi un effet synergique très important.
- On observe un enrichissement remarquable de la micelle mixte en SDS et SDBS ($X_I^m > 50\%$) avec l'augmentation de la fraction molaire α .
- Les deux tensioactifs anioniques montrent une activité remarquable dans la micelle mixte.
- Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont toutes négatives montrant ainsi que le processus de micellisation est spontané et la formation de micelle mixte est éminemment favorable.
- Les paramètres déterminés selon le modèle de Maeda, montrent clairement que les interactions de type tête-tête sont plus importantes que les interactions chaîne-chaîne.

ان اختيارنا لدراسة الخواص الفيزيوكيميائية لبعض المواد التي تعرف بنشاطها السطحي والتي تعنى بأهمية واسعة في مجال كيمياء السطح راجع الى الاهمية البالغة التي تتميز بها هذه المركبات مقارنة بالمركبات الاخرى كونها تجمع بين العديد من الخواص التي تمنح لها الميزة وعلى هذا قمنا على مستوى مخبر الكيمياء رقم 03 بجامعة البويرة بإخضاع مجموعة من المركبات النشطة سطحيا للدراسة التجريبية وهي على التوالي SDS و SDBS كما قمنا على بتحضير مزيج من العناصر النشطة سطحيا التي تحمل شحنة سالبة مع العناصر الغير مشحونة وبنسب مختلفة (SDS/tritoux-100) و (SDBS/tritoux-100) .

ان دراسة هذه المركبات كانت عن طريق استعمال الطريقة الوحيدة المتاحة عن طريق جهاز قياس الناقلية (conductimètre) من نوع (WTW Cond 197i) حيث قمنا ب:

اولا: اجراء التجارب على المركبات البسيطة SDS و SDBS

-حضرنا المواد وقمنا بتحضير المحاليل وقمنا بالتمديدات اللازمة

-حصلنا على ناقلية المحاليل من الجهاز وقمنا برسم المنحنيات في مختلف درجات الحرارة - (15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C) وحصلنا ايضا على قيم التركيز السطحي الحرج لهذه المركبات في مختلف درجات الحرارة

-استنتجنا تأثير الحرارة على التركيز السطحي الحرج و درجة الذوبانية لكل مركب و استنتجنا الفارق بين المركبين. وباستعمال العلاقات الرياضية استنتجنا التحولات الحرارية الحاصلة خلال التفاعل

ثانيا: اجراء التجربة على المركبات المركبة (SDS/tritoux-100) و (SDBS/tritoux-100)

-حضرنا المواد بنسب مختلفة (0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90) وقمنا بالتمديدات اللازمة.

-حصلنا على ناقلية المحاليل من الجهاز وقمنا برسم المنحنيات الخاصة بنغير ناقلية المركبات بدلالة التركيز في مختلف النسب لكلا المزيجين

-استنتجنا تأثير النسب على التركيز السطحي الحرج (CMC) واستنتجنا الفرق بين المزيجين والفرق بين المركبات البسيطة والمركبات الممزوجة

ثالثا: قمنا بإخضاع النتائج التجريبية الى الطرق الافتراضية المشهورة من اجل معرفة مختلف الظواهر الحاصلة داخل المحلول خلال التفاعل ومقارنة النتائج ومعرفة الديناميكية الحرارية خلال مختلف الحالات

وفي الاخير انتهينا بخلاصة عامة تشمل كل العمل التجريبي الي قمنا به.