

N° d'ordre : 07/2008-E/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCH SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
«HOUARI BOUMEDIENE»  
FACULTE DE CHIMIE



**THESE**

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT D'ETAT**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique Appliquée**

Par

**Mr. Madjid IDOUHAR**

**ANALYSE ET DOSAGE DE COMPOSES  
TENSIOACTIFS EN MILIEU AQUEUX TRES DILUE**

Soutenue le : 02 Juillet 2008, devant le jury composé de :

<b>Mr. A. TOUABET</b>	Professeur, USTHB	Président
<b>M<sup>me</sup> A. TAZEROUTI</b>	Professeur, USTHB	Directeur de Thèse
<b>Mr. D. AKRETCHE</b>	Professeur, USTHB	Examineur
<b>Mr. Sh.E. CHITOUR</b>	Professeur, ENP	Examineur
<b>M<sup>me</sup> F. SADI</b>	Professeur, USTHB	Examineur
<b>Mr. A.GHERBI</b>	Maitre de conférences, UMBBoumerdes	Examineur

# DEDICACES

Je dédie du fond du cœur ce travail à la mémoire de mon défunt père

AISSA, puisse dieu l'accueillir dans son vaste paradis.

Je dédie également ce manuscrit à Monsieur le Professeur S.RAHAL.

Je ne saurai dédier combien de fois ce travail à ma très chère mère OUARDIA

Ma grande dédicace va pour ma petite famille, pour mon fils HOCINE ANIS et à

SONIA ma femme, sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour pour tous ces

encouragements et sa présence à mes cotés.

Je ne saurai oublier ma chère sœur et mon frère, et leurs familles.

J'adresse sincèrement un très grand Merci pour l'équipe de Madame le Professeur R.

KESRI, pour tout et particulièrement à SEIF EDDINE.

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Organique Appliquée Organique de la Faculté de Chimie, à l'Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediene, sous la direction de Madame le Professeur TAZEROUTI Amel*

*Mes remerciements les plus sincères vont vers Monsieur le Professeur S. RAHAL, sans qui ce travail n'aurait pas été possible en m'accueillant dans son laboratoire depuis 1987.*

*Je tiens sincèrement à remercier Madame le Professeur A. TAZEROUTI, pour sa générosité, ses grandes qualités, sa compréhension et son dévouement pour la réussite de ce travail, qu'elle puisse trouver ici une reconnaissance à sa juste valeur, pour tout le temps passé ensemble au sein du laboratoire.*

*Je remercie vivement Monsieur A. TOUABET, Professeur à l'USTHB, pour le grand honneur qu'il nous fait en présidant le jury de thèse avec modestie.*

*Mes remerciements les plus sincères sont pour Monsieur D. AKRECHE et Madame F. SADI, Professeurs à l'USTHB, qui nous font l'honneur d'examiner ce travail avec la courtoisie que leur on connaît.*

*Je tiens particulièrement à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Sh.E. CHITOUR, Professeur à l'ENP et à Monsieur B. HAMADA, Professeur à l'Université de Boumerdes, pour l'immense honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail.*

*Ceci sans réellement oublier de remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

## ABREVIATIONS

TAA : Tensioactifs anionique.

TAC : Tensioactifs cationique.

TANI : Tensioactifs non ionique.

TAamp : Tensioactifs amphotère.

SDS : Dodécylsulfate de sodium.

DBSS : Dodécylbenzènesulfonate de sodium.

Manoxol OT : Dioctylsulfosuccinate de sodium.

CTAB : Bromure du Céthyltriméthylammonium.

BM : Bleu de Méthylène.

VM : Violet de Méthyle.

Rh B: Rhodamine B.

Rh 6G: Rhodamine 6G.

Rh 800: Rhodamine 800.

PB v : Bleu de Disulfine v.

BBr $\Phi$  : Bleu de Bromophénol.

RBr $\Phi$  : Rouge de Bromophénol.

cmc : Concentration micellaire critique.

FIA : Flow injection analysis.

ERS : Erreur relative standard  $\delta$ .

Eq.: Equation.

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance.

BEO: Bab El Oued.

BEK: Bordj El Kiffan.

PP: Pointe Pescade.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
BIBLIOGRAPHIE .....	3

## PARTIE A : COMPOSES TENSIOACTIFS, METHODES D'ANALYSE ET DE DOSAGE

CHAPITRE I : COMPOSES TENSIOACTIFS.....	4
I-1- Classification des tensioactifs.....	4
I-1-1- Tensioactifs anioniques (TAA) .....	4
I-1-2-Tensioactifs cationiques (TAC) .....	5
I-1-3- Tensioactifs non ioniques (TANI) .....	5
I-1-4- Tensioactifs amphotères (TAAM).....	5
I-2- Propriétés physico-chimiques des tensioactifs .....	5
I-2-1-Adsorption des tensioactifs aux interfaces .....	6
I-2-2- Notion de tension superficielle.....	6
I-2-3- Formation des micelles.....	6
I-2-4- Applications des tensioactifs .....	6
BIBLIOGRAPHIE.....	9

## CHAPITRE II : ANALYSE ET DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS ANIONIQUES .....

CHAPITRE II : ANALYSE ET DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS ANIONIQUES .....	10
II-1- Spectrophotométrie UV-Visible.....	10
II-1- Spectrophotométrie à absorption atomique.....	12
II-2- Titration a deux phases.....	12
II-3- Spectrofluorimétrie.....	13
II-4- Dosages potentiométriques .....	13
II-5- Les techniques Chromatographiques .....	13
BIBLIOGRAPHIE.....	15

## CHAPITRE III : ANALYSE ET DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS CATIONIQUES .....

CHAPITRE III : ANALYSE ET DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS CATIONIQUES .....	17
III-1- Méthodes Spectrophotométriques.....	17
III-2- Dosages par titration .....	19
III-3- Spéctrofluorimétrie .....	19
III-4- Dosages potentiométriques .....	20

III-5- Spectrométrie de masse.....	20
III-6- Techniques chromatographiques .....	20
BIBLIOGRAPHIE .....	21

## PARTIE B : DOSAGE DES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

### CHAPITRE I : DOSAGES PAR SPECTROPHOTOMETRIE

UV-VISIBLE .....	23
I-UTILISATION DU SYSTEME D'EXTRACTION VIOLET DE METHYLE/ DODECYLBENZENESULFONATE DE SODIUM/ TOLUENE.....	24
I-1 Partie expérimentale.....	25
I-1- 1 Appareillage.....	25
I- 1-2- Réactifs.....	25
I-1-3- Procédure d'extraction et de dosage.....	25
I-2- RESULTATS ET DISCUSSION .....	26
I-2-1- Colorant Organique Cationique .....	26
I-2-2- Tensioactif anionique de référence .....	26
I-2-3- Extraction de la paire d'ions.....	27
I-2-4- Effet du pH sur l'extraction.....	28
I-2-5- Effet du temps d'agitation .....	29
I-2-6- Courbe d'étalonnage .....	29
I-2-7- Précisions et limite de détection.....	30
I-2-8- Interférences .....	30
I-3- APPLICATIONS.....	34
I-3-1- Première période d'échantillonnage.....	35
I-3-2- Deuxième période d'échantillonnage.....	40
I-3-2-1- Variation de la concentration en tensioactif actif anionique en fonction du jour de prélèvement.....	41
a- Rejet de Bab El Oued .....	41
b- Rejet de Hussein-Dey.....	42
c- Rejet de Bordj El Kiffan.....	43
d- Rejet de Ain Taya.....	43
I-3-2-2- Variation de la teneur en TAA en fonction de l'horaire de prélèvement.....	44
a- Rejet de Bab El Oued .....	44
b- Rejet de Husein Dey.....	44
c- Rejet de Bordj El Kiffan.....	44
d- Rejet de Ain Taya.....	45
I-3-2-3-Variation de la teneur moyenne en TAA en fonction du jour de prélèvement .....	45

a- Rejet de Bab El Oued .....	45
b- Rejet de Hussein Dey .....	45
c- Rejet de Bordj El Kiffan.....	46
d- Rejet de Ain Taya .....	47
I-3-2-4- Variation de la teneur moyenne en TAA en fonction du rejet.....	47
BIBLIOGRAPHIE.....	51

## CHAPITRE II : DOSAGES PAR SPECTROFLUORIMETRIE.....52

<b>II-1- RHODAMINE B</b> .....	53
II-1- PARTIE EXPERIMENTALE.....	53
II-1-1- Appareillage .....	53
II-1-2- Réactifs .....	53
II-1-3- Procédure d'extraction et de dosage .....	54
II-2- RESULTATS ET DISCUSSION.....	55
II-2-1- Extraction de la paire d'ions en fonction du pH.....	61
II-2-2- Extraction en fonction du temps d'agitation.....	62
II-2-3- Extraction en fonction du volume et de la nature du solvant.....	63
II-2-4- Variation du volume d'échantillon .....	65
II-2-5- Etalonnage.....	66
II-2-6- Précisions et limite de détection .....	67
<b>II-2- RHODAMINE 6G</b> .....	68
II-2-1- PARTIE EXPERIMENTALE .....	68
II-2-1-1- Appareillage .....	68
II-2-1-2- Réactifs .....	68
II-2-1-3- Procédure d'extraction et de dosage.....	68
II-2-2- RESULTATS ET DISCUSSION .....	69
II-2-2-1- Effet de l'ajout de l'acide sur la Rhodamine 6G .....	72
II-2-2-2- Essais d'extraction du SDS par la Rhodamine 6G .....	73
II-2-2-3- Effet du solvant.....	76
II-2-2-4- Etalonnage, précision et limite de détection.....	78
<b>II-3- RHODAMINE 800</b> .....	79
II-3-1- PARTIE EXPERIMENTALE .....	79
II-3-1-1- Réactifs .....	79
II-3-1-2- Procédure d'extraction et de dosage.....	79
II-3-2- RESULTATS ET DISCUSSION .....	80
II-3-2-1- Caractéristique de la Rhodamine 800.....	80
II-3-2-2- Spectre d'émission de la Rhodamine 800.....	81
II-3-2-3- Effet de l'ajout d'acide sur la Rhodamine 800 .....	82

II-3-2-4- Essais d'extraction du SDS par la Rhodamine 800 .....	83
BIBLIOGRAPHIE.....	85

## CHAPITRE III : DOSAGES PAR TITRATION A DEUX PHASES....86

III-1- INTRODUCTION D'UNE AUTRE SOLUTION TITRANTE DE TENSIOACTIF CATIONIQUE.....	89
III-1-1- PARTIE EXPERIMENTALE .....	89
III-1-1-1- Appareillage .....	89
III-1-1-2- Réactifs.....	89
III-1-1-3- Procédure d'extraction et de dosage.....	90
III-1-2- RESULTATS .....	90
III-1-2-1- Etalonnage.....	92
III-1-2-2- Calculs de précision .....	93
III-1-2-3- Limite de détection.....	94
III-1-2-4- Test bilatéral F de comparaison des droites d'étalonnage .....	94
III-2- INTRODUCTION D'UN NOUVEAU COLORANT DANS LA TITRATION A DEUX PHASES (VIOLET DE METHYLE).....	95
III-2-1- PARTIE EXPERIMENTALE .....	95
III-2-1-1- Réactifs.....	95
III-2-1-2- Premiers essais d'extraction et de dosage avec le chloroforme .....	95
III-2-2- RESULTATS ET DISCUSSION .....	96
III-2-2-1- Essais de dosage avec le toluène .....	96
III-2-2-2- Variation du volume de colorant.....	97
III-2-2-3- Variation du volume de solvant .....	97
III-2-2-4- Conclusion.....	97
III-3- UTILISATION DES COUPLES VM/TOLUENE/HYAMINE, VM/TOLUENE/CTAB DANS LA TITRATION A DEUX PHASES .....	97
III-3-1- DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	98
III-3-1-1- Réactifs.....	98
III-3-1-2- Procédure d'extraction et de dosage.....	98
III-3-2- RESULTATS .....	99
III-3-2-1- Calculs de précision .....	100

III-3-2-2- Limite de détection.....	100
III-3-2-3- Conclusion.....	100
BIBLIOGRAPHIE .....	102

## PARTIE C : DOSAGE DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES.....103

### CHAPITRE I : DOSAGES PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

#### I-1- INTRODUCTION DU PREMIER COLORANT : L'ORANGE III (ORANGE DE METHYLE) ..... 104

##### I-1-1- EXTRACTION DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES PAR L'ORANGE III.....106

###### I-1-1-1- Comportement d'une solution de méthyle orange en présence de HCl..... 106

###### I-1-2- Mode opératoire ..... 106

###### a- Préparation des solutions..... 106

###### b- Procédure de dosage..... 107

#### I-2- INTRODUCTION DU BLEU DE DISULFINE v DANS LE DOSAGE DES TAC EN MILIEU AQUEUX DILUE ..... 109

##### I-2-1- PARTIE EXPERIMENTALE..... 109

###### I-2-1-1- Appareillage..... 109

###### I-2-1-2- Réactifs ..... 109

###### I-2-1-3- Procédure d'extraction et de dosage ..... 109

##### I-2-2- RESULTATS ET DISCUSSION..... 110

###### I-2-2-1- Colorant anionique et extraction de la paire d'ions ..... 110

###### a- Caractéristiques du colorant ..... 110

###### b- Comportement du colorant dans différents milieux et essais d'extraction de TAC ..... 113

###### c- Extraction de la paire d'ions..... 113

###### I-2-2-2- Effet du pH sur l'extraction ..... 114

###### I-2-2-3- Effet du temps d'agitation..... 115

###### I-2-2-4- Effet du volume de solvant ..... 118

###### I-2-2-5- Interférences..... 119

###### I-2-2-6- Lavage de la phase organique avec l'eau distillée..... 120

###### I-2-2-7- Etalonnage..... 122

###### I-2-2-8- Calculs de précision et limite de détection ..... 122

##### I-2-3- APPLICATIONS ..... 122

###### I-2-3-1- Echantillonnage..... 123

###### I-2-3-2- Traitement et dosage des échantillons ..... 123

###### I-2-3-3- Résultats..... 123

BIBLIOGRAPHIE.....	126
CHAPITRE II : DOSAGE DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES SANS EXTRACTION AU SOLVANT.....	127
II-1- PRINCIPE DU DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS CATIONIQUES SANS EXTRACTION .....	127
II-2- ESSAIS PRELIMINAIRES DE DOSAGE DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES EN PHASE AQUEUSE .....	128
II-3- ESSAIS DE DOSAGE DES TAC PAR LE BLEU DE BROMOPHENOL (BBr $\Phi$ ) ET LE ROUGE DE BROMOPHENOL (RBr $\Phi$ ).....	130
II-3-1- PARTIE EXPERIMENTALE .....	130
II-3-1-1- Préparation des solutions.....	130
II-3-1-2- Mode opératoire.....	130
II-3-2- RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	131
II-3-2-1- Bleu de Bromophénol.....	131
a- Dosage de l'Hyamine 1622 par le BBr $\Phi$ .....	132
b- Dosage du CTAB par le BBr $\Phi$ .....	132
II-3-2-2- Rouge de Bromophénol .....	133
a- Dosage de l'Hyamine 1622 par le RBr $\Phi$ .....	134
b- Dosage du CTAB par le RBr $\Phi$ .....	135
II-2-3-2- Etude de l'effet de la variation de certains paramètres relatifs au dosage de l'Hyamine par le Bleu de Bromophénol.....	136
II-2-3-2-a- pH .....	136
II-2-3-2-b- Concentration en Hyamine 1622.....	137
II-2-3-2-c- Concentration du Bleu de Bromophénol .....	137
II-2-3-2-d- Volume de la solution du Bleu de Bromophénol .....	138
II-2-3-2-e- Rapport molaire [TAC]/ [BBr $\phi$ ] .....	139
BIBLIOGRAPHIE.....	141
CHAPITRE III : DOSAGES PAR TITRATION A DEUX PHASES....	142
III-1- PRINCIPE.....	142
III-2- CARACTERISTIQUES DU COLORANT.....	143
III-3- PROCEDURE DE DOSAGE PAR TITRATION A DEUX PHASES .....	144
Principe de dosage des tensioactifs anioniques par titration à deux phases .....	144
Principe de dosage des tensioactifs cationiques par Colorimétrie.....	144
III-3-1-Partie expérimentale .....	145
III-3-1-1- Réactifs.....	145
III-3-1-2- Procédure d'extraction et de dosage .....	145
III-3-2- Résultats .....	146

III-3-2-1- Dosage par le dodécylsulfate de sodium (SDS).....	146
III-3-2-1-a- Effet de la variation du pH du milieu.....	146
III-3-2-1-b- Effet de la variation du volume d'échantillon de la solution de tensioactif cationique (CTAB) .....	147
III-3-2-1-c- Effet de la variation du volume de chloroforme .....	148
III-3-2-1-d- Effet de la concentration de la solution titrante de dodécylsulfate de sodium (SDS) .....	149
III-3-2-1-e- Gamme de concentration du CTAB.....	150
III-3-2-1-f- Calculs de précision.....	150
III-3-2-1-g- Limite de détection .....	151
III-3-2-2- Dosage du CTAB par le dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBSS)....	151
 <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	 153

**INTRODUCTION**  
**GENERALE**

**INTRODUCTION GENERALE**

Le monde d'aujourd'hui ne cesse de subir des mutations et changements permanents, ceci est en relation directe avec le développement industriel et l'émergence de nouvelles technologies. Une part importante est détenue par la fabrication et l'utilisation d'un grand nombre de produits ou composés chimiques parmi lesquels on trouve les agents tensioactifs.

Effectivement, ces composés sont en majorité utilisés quotidiennement dans la vie courante et dans divers domaines aussi bien ménagers qu'industriels. Il faut noter que leur forte consommation ou utilisation a des conséquences malheureusement néfastes sur l'environnement. En effet, des impacts directs sur différents milieux récepteurs sont constatés tels que par l'apparition de pollutions néfastes dues aux différents rejets industriels et urbains qui drainent des quantités importantes de ces composés vers les eaux marines. Cette présence avérée dans les eaux est dangereuse aussi bien pour la flore que la faune aquatique. A des taux élevés, elle peut être toxique et cela malgré le fait de la biodégradabilité des tensioactifs.

Au niveau de l'Algérie, ces constatations sont une réalité car la forte consommation d'une large gamme de produits contenant les tensioactifs, ajoutée à l'absence de contrôle de biodégradation et le manque de stations d'épuration à la sortie des rejets, font que la plupart des côtes algériennes reçoivent des quantités non négligeables de matières polluantes. Ceci reste un problème d'actualité partout ailleurs comme en Algérie. Pour cela, il est important de pouvoir dresser un bilan et un état des lieux afin de contrôler et suivre cette pollution engendrée par les différentes quantités de tensioactifs rejetées par le biais des égouts.

Différents moyens d'analyse et de suivi ont été mis au point depuis 1950 [1]. Plusieurs techniques spectrophotométriques et de dosage ont été proposées et utilisées, certaines à caractère qualitatif et d'autres à caractère quantitatif. Suite aux travaux déjà réalisés dans ce domaine [2], nous avons dans le présent travail développé plusieurs techniques de dosage de composés tensioactifs anioniques et cationiques aussi bien en milieux aqueux très dilués que concentrés. Après une étude bibliographique, où nous présentons les tensioactifs, quelques propriétés de surface et les différentes méthodes d'analyse et de dosage des tensioactifs anioniques et cationiques, la première partie de ce manuscrit est réservée à la mise au point de plusieurs méthodes de dosage en utilisant la spectrophotométrie UV- Visible et la Spectrofluorimétrie. Nous présentons également à la fin de cette partie les résultats obtenus par application des méthodes adaptées à la détermination de différentes teneurs en TAA.

Pour le dosage des fortes teneurs, nous proposons la technique de la titration à deux phases que nous avons développé.

Dans la deuxième partie, nous avons proposé la mise au point de techniques spectrophotométriques et leurs applications sur les rejets industriels pour la détermination de faibles teneurs en tensioactifs cationiques. Le domaine des fortes teneurs en TAC a été également étudié par l'introduction et l'optimisation de la titration à deux phases.

L'ensemble de ces travaux sera paraphé par une conclusion générale.

**BIBLIOGRAPHIE**

1. Longwell J.; Maniece W.D., *Analyst*, 80, 1955, 67-171.
2. Idouhar M., Dosage des tensioactifs anioniques en milieu très dilué et marin. Thèse de Magister, 1992, Université des Sciences et de la Technologie, Bab Ezzouar, Alger.

# PARTIE A

COMPOSES TENSIOACTIFS

METHODES D'ANALYSE ET DE DOSAGE

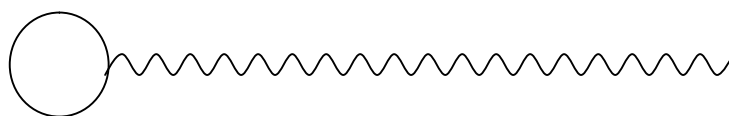
CHAPITRE I:  
COMPOSES TENSIOACTIFS

## I- LES COMPOSES TENSIOACTIFS

Les tensioactifs ou agents de surface, sont des composés chimiques qui même en solution aqueuse très diluée, possèdent le pouvoir de modifier les propriétés de surface en s'accumulant au niveau de la surface de séparation de la phase aqueuse et de la phase voisine [1]. Ils sont caractérisés par une structure particulière souvent linéaire, comportant deux parties d'affinité opposée :

- Une partie hydrophobe qui est un groupement apolaire soluble dans les huiles et graisses : chaîne hydrocarbonée, alcool gras, acide gras.
- Une partie hydrophile qui est un groupement polaire, soluble dans l'eau (très souvent un sel) : sulfate, sulfonate, carboxylate.

Le tensioactif le plus ancien est le savon de formule :  $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{CO}_2 \text{Na}$  ( $n > 10$ ), qui est schématisé comme suit



Partie hydrophile

Partie hydrophobe

Ces produits sont caractérisés par des propriétés particulières lors de leur mise en solution aqueuse. Ils se rassemblent aux interfaces en s'orientant afin que la partie hydrophile de leurs molécules soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur. Il se forme alors un film superficiel de molécules orientées qui modifie les propriétés de surface en diminuant « la tension superficielle » entre l'eau et l'air, d'où le nom donné à ces produits : agents de surface ou produit tensioactifs [2].

### I-1- Classification des tensioactifs

Le classement des tensioactifs est fondé sur la nature de leur partie hydrophile. On distingue les tensioactifs anioniques, cationiques non ioniques et amphotères.

#### I-1-1- Tensioactifs anioniques (TAA)

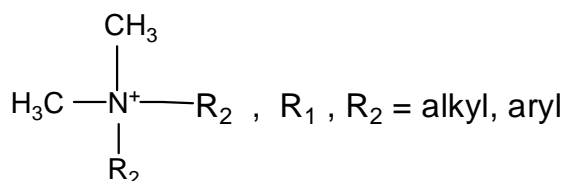
Les agents de surface anioniques possèdent un groupement acide, salifié par un métal ou une amine de faible masse moléculaire. La partie hydrophile peut être un groupement carboxylique, sulfonique, sulfurique et plus rarement phosphorique ou phosphonique. On distingue : les savons  $\text{RCOO}^- \text{M}^+$ , les composés sulfonés  $\text{R-SO}_3^- \text{M}^+$  et les composés sulfatés

R-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>.

Le représentant le plus connu des tensioactifs anioniques est l'alkylbenzène sulfonate de sodium, de structure: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>.

#### *I-1-2- Tensioactifs cationiques (TAC)*

Ces produits possèdent un ou plusieurs groupements en s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Cette classe de tensioactifs est la moins utilisée industriellement. Ce sont des dérivés des amines quaternaires aliphatiques de la forme :



#### *I-1-3- Tensioactifs non ioniques (TANI)*

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur hydrophilie provient de la présence dans leur molécule de groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle ou même amine.

Les autres produits tensioactifs non ioniques sont:

- Des esters de polyols : ester de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...
- Des éthers de polyols : éthers de glucose...
- Des alcanolamines.

#### *I-1-4- Tensioactifs amphotères (TAAM)*

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anionique et cationique dans une seule et même espèce chimique appelée (zwitterionique) comme les bêtaines ou les lécithines.

## **I-2- Propriétés physico-chimiques des tensioactifs**

La présence simultanée d'une partie hydrophile et une partie hydrophobe dans la molécule d'un tensioactif entraîne une modification de certaines propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses, même diluées de ces composés. En particulier, les tensioactifs agissent sur les interfaces liquide-gaz, liquide-liquide et liquide-solide modifiant la tension superficielle ou interfaciale [3, 4].

*I-2-1-Adsorption des tensioactifs aux interfaces*

De par leur structure, ils possèdent plusieurs propriétés tensioactives telles que: le pouvoir moussant, mouillant, solubilisant, dispersant et détergent.

*I-2-2- Notion de tension superficielle*

La tension superficielle, appelée aussi énergie libre superficielle représente la quantité de travail à fournir, pour augmenter la surface libre d'une unité d'un liquide de façon isotherme et réversible.

*I-2-3- Formation des micelles*

A faibles concentrations le composé tensioactif se trouve sous forme de monomère. Au-delà d'une certaine concentration, un nouveau phénomène apparaît, c'est l'agrégation des molécules de tensioactifs sous forme de micelles (figure 1). La concentration à laquelle se produit ce phénomène est appelée concentration micellaire critique (cmc) [1].

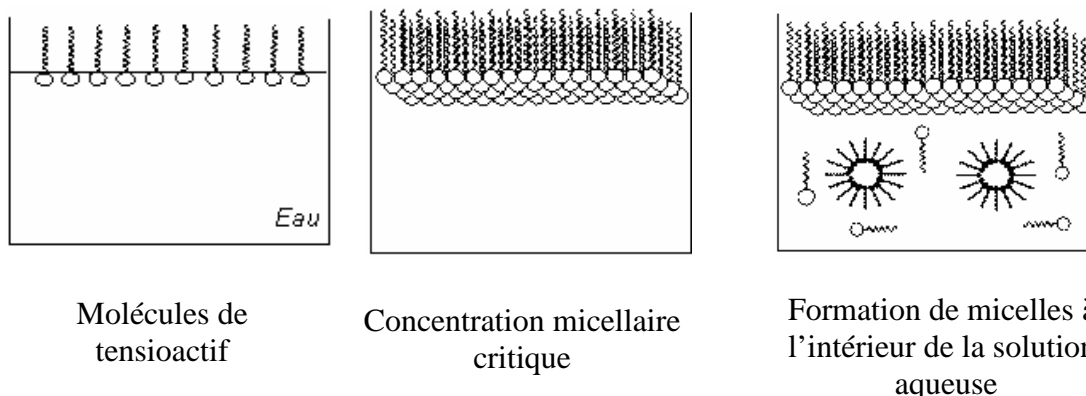


Figure 1 : Formation de micelles

*I-2-4- Applications des tensioactifs*

Les tensioactifs trouvent leurs applications dans divers domaines comme le montre le tableau 1.

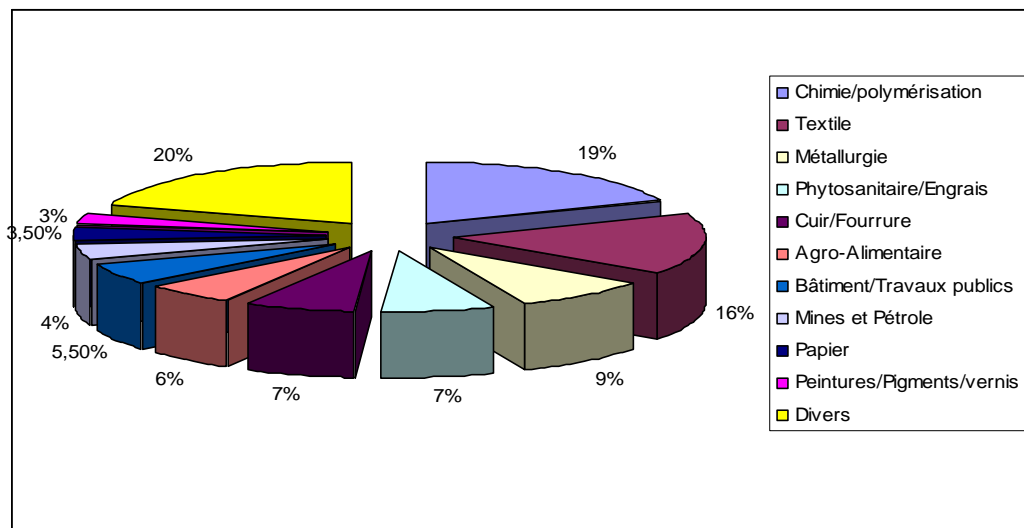
Tableau 1: Domaines d'application des tensioactifs

Tensioactif	Domaines d'application
<u>Tensioactifs anioniques</u>  - Savons  - Sulfates  - Ethers sulfates  - Sulfosuccinates	- Détergents. - Plastiques. - Anti-corrosion.  - Moussants, détergents, insecticides. - Pharmacie.  - Cosmétiques. - Détergents, anti-statiques, agents moussants dispersants dans divers domaines.  - Emulgateurs dans la polymérisation, en cosmétique (souvent en combinaison avec des éthersulfates ou sulfates). - Emulsifiants.
<u>Tensioactifs cationiques</u>	- Adoucissants pour cheveux et cuir chevelu. - Antistatiques, désinfectants. (bactéricide fongicide). - Agents hydrotropes, adoucissants pour fibre textiles.
<u>Tensioactif nonionique</u>	- Détergents, dégraissants, émulsifiants. - Insecticides, cosmétiques, mouillants.
<u>Tensioactifs amphotères</u>	- Cosmétiques, détergents. - Adoucissants pour textiles. - Inhibiteurs de corrosion.

A titre d'exemple, nous donnons quelques chiffres relatifs à la consommation approximative des différentes classes de tensioactifs par les différents domaines industriels (tableau 2) [5] et le pourcentage d'utilisation par industrie [3].

Tableau 2 : Consommation approximative des différents types de tensioactifs par les principaux domaines industriels en 2000 (x 10<sup>3</sup> tonnes) [6]

Tensioactif	quantité	pourcentage total (%)
Anioniques (total)	4284	65
Non ioniques (total)	1845	28
Autres (Cationiques, amphotères)	461	7
Total (tous les tensioactifs)	6590	100



Il en ressort de ce tableau, que les tensioactifs sont utilisés quotidiennement dans divers domaines domestiques et industriels, ce qui explique leur présence importante dans les eaux de rejets urbains et industriels. Il existe différentes méthodes d'analyse et de suivi mises au point pour doser ces composés dans divers milieux récepteurs.

## BIBLIOGRAPHIE

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. ASPA « Syndicat National de Fabricants d'Agents de Surface et de Produits Auxiliaires Industriels », (1990).
4. C.I.D. « Comité International des Dérivés Tensio-actifs », commission de terminologie, 2nd ed., (1972).
5. Holmberg K., Jönsson, Kronberg B., Lindmann B., « Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions », 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons, England (2003).
6. Myers D., « Surfactant Science and Technology », 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, (2006).

# CHAPITRE II:

## ANALYSE ET DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

## II- ANALYSE ET DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

### II-1- Spectrophotométrie UV-Visible:

L'importance accordée au dosage et au suivi des différentes concentrations en composés tensioactifs anioniques dans divers milieux a commencé dans les années 50. En effet, les premières expériences ont débuté par l'utilisation de la Spectrophotométrie UV-Visible comme technique d'analyse et de dosage basée sur le principe d'extraction des TAA en phase organique sous forme de paire d'ions par leur association avec un colorant organique de charge opposée. Le dosage se fait par lecture de l'absorbance de l'extrait organique à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant. Le Bleu de méthylène fût le premier colorant à être utilisé [1]. La méthode originale requiert une triple extraction au chloroforme et une étape de lavage de la phase organique. Lors des travaux réalisés au sein du laboratoire [2], nous avons utilisé la technique au Bleu de Méthylène modifiée. La méthode est certes simple à mettre en œuvre mais consomme beaucoup de temps et de solvant organique. Néanmoins, certains expérimentateurs continuent à l'utiliser sous sa forme standard et normalisée [3, 4, 5]. Ces travaux récents rapportent encore l'utilisation de la technique au Bleu de Méthylène avec le chloroforme comme solvant d'extraction et son application aux formulations détergentes. Le développement de la méthode au Bleu de Méthylène sous une forme automatisée est appelée flow injection analysis [6, 7]. En effet, la méthode automatisée offre l'avantage d'une régularité dans les manipulations, mais son coût est élevé. Son application dans le dosage des TAA dans les eaux de rejets et de rivière montre que les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec la méthode standard manuelle et présente des limites de détection très grandes ( $10^{-4}$  M) [7] et de l'ordre de  $10^{-7}$  M [8, 9].

Par la suite, d'autres colorants ont été testés et utilisés en remplacement du Bleu de Méthylène. Dans ce qui suit, une liste nominative des différents colorants organiques utilisés pour le dosage des TAA est présentée.

Vert de Méthyle : ce colorant a été utilisé pour l'extraction des TAA dans le chloroforme et leur dosage dans les eaux de rejets [10]. Les essais réalisés utilisent de grandes quantités de benzène comme solvant d'extraction et consomme beaucoup de temps également.

L'Acridine Orange a récemment été utilisé pour l'extraction des TAA dans le toluène et la méthode peut être appliquée aux eaux de rejets [11]. L'extraction des TAA par ce colorant

utilise le toluène comme solvant mais ne montre pas ses applications sur des échantillons réels.

Parmi les colorants qui ont montré de meilleures performances dans l'extraction et le dosage des TAA, le Violet d'Ethyle a été utilisé en spectrophotométrie UV-Visible [12]. L'utilisation de la méthylisobutylcétone comme solvant d'extraction des TAA par le Violet d'Ethyle ne rend pas compte de la sensibilité de la technique. Par contre, en utilisant le toluène, la méthode a été améliorée et a donné des résultats assez performants avec moins d'interférences [13, 14].

Cette technique qui a donc été modifiée durant ces deux dernières décennies a permis l'utilisation du Violet d'Ethyle pour l'extraction des TAA sans solvant et son intégration dans la méthode automatisée, FIA. Les premiers essais d'utilisation du Violet d'Ethyle dans l'extraction des TAA sans solvant ont donné des résultats moyens où la sensibilité de la technique était mauvaise [15]. L'adaptation de la technique FIA en utilisant le Violet d'Ethyle comme colorant a montré de bonnes dispositions pour le dosage des TAA avec une limite de détection appréciable et qui est de l'ordre de  $10^{-8}$  M en TAA [9].

D'autres colorants ont été utilisés dans la procédure d'extraction sans solvant, à l'exemple de la Rhodamine 6G [16], de l'Aniline Bleu thiosulfate [17], ainsi que certains colorants synthétisés appelés colorants cyaniques [18]. Ces colorants testés permettent de doser les TAA avec des limites de détection assez faibles de  $5 \cdot 10^{-6}$  à  $10^{-7}$  M, ce qui montre les limites d'utilisation de ces colorants cités.

Le Méthyle Orange reste l'un des colorants qui permet de doser les TAA et a également été utilisé dans la méthode automatisée sans solvant et a permis de doser des teneurs en TAA dans les eaux de rejets. Cependant, la limite de détection qui reste un facteur déterminant, n'est pas appréciable [19].

D'autres colorants ont également été mis à l'essai avec la technique FIA, afin de voir leur réponse sans pour autant arriver à les utiliser pour le dosage des TAA dans des échantillons d'eaux réels à l'exemple du Para Rosaniline, du Violet de Méthyle, du New Fuchsein, du Vert Brillant et du Violet d'Hoffmann [9]. Le Vert de Malachite a été utilisé avec la méthylisobutylcétone comme solvant d'extraction et la technique a été appliquée aux eaux de rivière avec le dosage de 20 échantillons par heure dans une gamme de concentration très réduite allant de  $1,4 \cdot 10^{-6}$  à  $3 \cdot 10^{-7}$  M, ce qui ne permet pas de voir les performances de cette méthode au delà de ce domaine [20].

En parallèle, d'autres techniques ont été élaborées pour le dosage des TAA:

## II-2- Spectrophotométrie à absorption atomique :

Cette méthode repose sur le même principe que la Spectrophotométrie UV- Visible en utilisant des complexes organométalliques colorés qui servent à extraire les TAA sous forme de paire d'ions. Le dosage se fait par la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe organométallique (ou du métal) en phase organique [2]. Il faut savoir qu'en absorption atomique, le nébuliseur joue un rôle très important dans le dosage, qu'il s'agisse d'une flamme [2] ou d'un four à graphite [21] ou d'une torche à plasma [22]. Les dosages absorptiométriques ne sont pas fréquemment utilisés à cause du manque de sensibilité des détecteurs utilisés. Néanmoins, cette technique a été modifiée par l'intégration de la méthode automatisée (FIA) et a permis le dosage de différents teneurs en TAA en utilisant un spectrophotomètres à absorption atomique à flamme [23].

## II-3- Titration à deux phases

Cette technique est aussi très importante et intéressante, car elle a été utilisée en parallèle avec la spectrophotométrie UV-Visible. Elle repose sur le principe d'extraction des composés TAA sous forme de paire d'ions avec un colorant cationique dans un solvant organique et le dosage se fait par titration avec une solution aqueuse de composé tensioactif cationique. Sa spécificité réside dans le fait de sa simplicité de mise en œuvre et son domaine d'application qui correspond à la détection des fortes teneurs, mais son utilisation est limitée au domaine du contrôle de qualité de formulations censées contenir des TAA.

Pour cela, différents systèmes TAA/colorant/TAC ont été utilisés, à l'exemple de :

- TAA/ Bleu de Méthylène/ Bromure du Céthyltriméthylammonium (CTAB) [24].
- TAA/ Bleu de Méthylène/ Hyamine 1622 [24].

Le dosage des TAA par titration à deux phases en utilisant le Bleu de Méthylène a montré ses limites dans sa mise en œuvre et le temps consacré à ces dosages, que ce soit avec le CTAB ou avec l'Hyamine 1622.

- TAA/ Azure A/ Chlorure du Célyldiméthylbenzylammonium [25].

L'Azure A qui reste un colorant dérivé du Bleu de Méthylène a également été testé dans la titration à deux phases sans toutefois améliorer la technique.

- TAA/ Rouge neutre/ CTAB [26], le rouge neutre a été utilisé comme colorant dans l'extraction des TAA en présence de chloroforme et le dosage par une solution de TAC dans un domaine de concentration allant de  $5.10^{-3}$  à  $2.10^{-5}$  M aussi bien en dodécylsulfate de sodium qu'en dodécylbenzènesulfonate de sodium.

#### **II-4- Spectrofluorimétrie**

Cette autre technique basée aussi sur le même principe que les précédentes a été introduite afin de pouvoir doser des teneurs en TAA dans divers milieux récepteurs. Ce qui distingue la spectrofluorimétrie de l'UV- Visible, c'est le fait de doser l'extrait organique contenant la paire d'ions formée entre le TAA et le cation organique fluorescent, à la longueur d'onde maximale d'émission en donnant une intensité relative. Les premiers essais d'extraction des TAA ont été entrepris avec l'utilisation de la Rhodamine B [27] et la safranine T [28] comme colorants fluorescents qui ont montré des possibilités réelles de dosage des TAA dans les eaux usées ménagères. La Rhodamine 800 a été testée dans le même but d'extraction et du dosage des TAA mais les auteurs ne donnent pas de détails sur les résultats obtenus [29]. D'autres techniques récentes de détermination quantitative par fluorescence sans extraction au solvant ont été élaborées, comme celle utilisant les interactions en milieu micellaire anionique avec le 1,8-anilino-naphtalène sulfonate (ANS), étudiées par fluorimétrie suivie d'une titration avec la méthode FIA [30]. La technique citée utilise les interactions entre le colorant et le TAA et leur association extraite sans solvant est détectée par fluorescence. Les teneurs déduites sont en dessous de la concentration micellaire critique des TAA [31].

L'utilisation de la technique automatisée a été intégrée dans le dosage des TAA par l'o-toluidine en utilisant la spectrofluorimétrie, une technique jugée très coûteuse du point de vue expérimental [32].

#### **II-5- Dosages potentiométriques**

Ces dosages sont réalisés par utilisation d'électrodes spécifiques appelées électrodes à ions sélectifs qui jouent le rôle de détecteurs. Ces électrodes sont conçues avec des matériaux sélectifs intégrés dans des membranes en PVC contenant la molécule « sonde » [33, 34]. En utilisant le Flow Injection Analysis (FIA) dans ces dosages potentiométriques, la technique permet le dosage de teneurs en TAA aussi bien dans les produits détergents que les eaux marines et de rivière avec une limite qui ne dépasse pas les  $10^{-7}$  M en TAA [33].

#### **II-6- Les techniques Chromatographiques**

Bien qu'ayant été introduites dans le domaine de l'analyse qualitative pour la séparation des différentes classes de tensioactifs, la chromatographie inverse en phase liquide a été adaptée pour le dosage quantitatif des TAA et nécessite l'utilisation de détecteurs sensibles et performants afin de détecter des traces de TAA dans différents échantillons d'eaux [35, 36,

37, 38, 39]. La détection UV après dérivation des TAA sous forme de paire d'ions est utilisée pour doser des naphthalènesulfonates à des teneurs très faibles de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$  [40]. Le détecteur fluorimétrique a été utilisé pour le dosage de sous produits issus de la fabrication industrielle du dodécylbenzènesulfonate [41].

Une approche dans l'utilisation de la chromatographie à paire d'ions avec détection conductimétrique a été mise au point afin de suivre essentiellement le processus de biodégradation des TAA durant le recyclage des eaux usées [42]. La détection RI peut être aussi utilisée en procédant au traitement de l'échantillon sur membrane échangeuse d'ions [43]. On peut aussi coupler la chromatographie liquide à la spectrométrie de masse afin de doser des concentrations en TAA [41, 44, 45].

## BIBLIOGRAPHIE

1. Longwell J.; Maniece W.D., *Analyst*, 80, 1955, 67-171.
2. Idouhar M., Dosage des tensioactifs anioniques en milieu très dilué et marin. Thèse de Magister, 1992, Université des Sciences et de la Technologie, Bab Ezzouar, Alger.
3. Cui L.; Ma H.; Sun J., *Huaxue Fenxi Jiliang*, 12, 3, 2003, 31-32.
4. Zhu Q. ; Qiu A. ; Wuxi Quingong Daxue Xuebao, 21, 3, 2002, 310-311.
5. Hong-ni T.; Chun-hua L., *Quigdan Keji Daxue Xuebao Ziran Kexueban*, 24, 1, 2003, 8-11.
6. Fan S.; Fang Z., *Fresenius' J. of Anal. Chem.*, 357, 4, 1997, 416-419.
7. Jing-fu L.; Gui-bin J., *Microchem. Journal*, 68, 2001, 29-33.
8. Del Valle M.; Alonso J.; Bartoli J., *Analyst*, 113, 1988, 1677-1681.
9. Motomizu S.; Oshima M.; Kuroda T., *Analyst*, 113, 1988, 747-753.
10. Allan Moore W.; Colbeson R.A., *Anal. Chem.*, 2, 1956, 161-164.
11. Adak A.; Pal A.; Bandyopadhyay M., *Indian J. of Chem. Tech.*, 12, 2, 2005,
12. Ueno K.; Kobayashi E.; Hobo T.; Suzuki S., *Bunseki Kagaku*, 36, 1987, 740-744.
13. Yamamoto K.; Motomizu S., *Analyst*, 112, 1987, 1405-1408.
14. Motomizu S.; Fujiwara S.; Fujiwara A.; Tôei K., *Anal. Chem.*, 54, 1982, 392-397.
15. Oshima M.; Motomizu S.; Doi H., *Analyst*, 117, 1992, 1643-1646.
16. Kamaya M.; Tomizawa Y.; Nagashima K., *Anal. Chim. Acta*, 362, 1998, 157-161.
17. Pourreza N.; Sadra-Irani Z., *Anal. Letters*, 35, 13, 2002, 2199-2206.
18. Yuqin W.; Hong Z.; Jinlong C.; Shujuan Z., *Anal. Letters*, 34, 4, 2004, 711-723.
19. He Q., Chen H., *Fresenius' J. of Anal. Chem.*, 367, 3, 2000, 270-274.
20. Sakai T.; Haradaa H.; Liua X.; Uraa N.; Takeyoshib K.; Sugimotob K., *Talanta*, 45, 3, 1998, 543-548.
21. Kiyoshi S.; Shigehiro I.; Bukichi G., *Talanta*, 30, 3, 1983, 155-159.
22. Pressouyre B., *Analisis*, 17, 6, 1989, 346-354.
23. Gallego M.; Silva M.; Valcarel M., *Anal. Chem.*, 50, 11, 1986, 2265-2269.
24. Heinerth E., *Surfactant sciences series, The volumetric estimation of anionic surfactants*, Chapitre 6, 1977, Marcel Dekker.
25. Wang L. K.; Panzardi, P. J., *Anal. Chem.*, 47, 8, 1975, 1472-1475.
26. Kuban V.; Jurasova J., *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun.*, 18, 3-4, 1988, 159-166.
27. Bubio-Barroso S. ; Gomez –Rodriguez M. ; Polo-Diez L.M., *Microchem. Journal*, 37, 1988, 93-98.
28. Bubio-Barroso S. ; Gomez –Rodriguez M. ; Polo-Diez L.M., *Anal. Chim. Acta*, 206, 1988, 351-355.

29. Hindocha R.K.; Miller J.N; Seare N.J., *Anal. Proceedings*, 30, 1993, 129-131.
30. Lucy C. A.; Tsang J.S.W., *Talanta*, 50, 2000, 1283-1289.
31. Taguchi S.; Takahashi K.; Hata N.; Kasahara I., *Analyst*, 126, 11, 2001, 2078-2081.
32. March J.G; Gual M.; Frontera A.D., *Anal. Chim. Acta*, 539, 2005, 305-310.
33. Martinez-Barranchina S.; Alonso J.; Matia L.; Prats R.; Del Valle M., *Anal. Chem.*, 71, 17, 1999, 3684-3691.
34. Wang Y.; Guan S.; Hao D., *Fenxi Huaxue*, 30, 12, 2002, 1455-1458.
35. Yukio Y.; Mie K.; Hisakuni S., *J. Chrom.*, 643, 1993, 169-172.
36. Desbene P.L.; Rony C.; Desmazieres B; Jacquier J.C., *J. Chrom.*, 608, 1992, 375-383.
37. Wen-Chung L.; Shaw-Tao L., Shwu-ling S., *J. Surf. deterg.*, 3, 1, 2000, 67-71.
38. Lara-Martin P.A.; Gomez-Parra A.; Gonzalez –Mazo E., *J. of Chrom. A*, 137, 2, 2006, 188-197.
39. Wangkarn S.; Soisungnoen P.; Rayanakorn M.; Grudpan K., *Talanta*, 67, 2005, 686-695.
40. Gimeno R.A.; Marce R.M.; Barull F., *Chromatographia*, 53, 1-2, 2001, 22-25.
41. Morelli J.J.; Gerald S., *Analysis of Surfactants: Part I. J. Surf. Deterg*, 3, 4, 2000, 539-552.
42. Levine L.H.; Judkins J.E.; Garland J.L., *J. Chroma. A*, 874, 2000, 207- 215.
43. Portet F.I.; Treiner C.; Desbene P.L., *J. Chroma. A*, 878, 2000, 99- 113.
44. Barco M.; Planas C.; Palacios O.; Ventura F.; Rivera J.; Caixach J., *Anal Chem.*, 75, 19, 2003, 5129-5136.
45. Lunar L.; Rubio S.; Prez-Bendito D., *J. Chroma. A*, 1031, 2004, 17-25.

# CHAPITRE III:

## ANALYSE ET DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS CATIONIQUES

### III- METHODES D'ANALYSE ET DE DOSAGE DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES

Les quantités de TAC rejetées après utilisation, viennent en seconde position dans l'ordre d'importance après celui des TAA. Ceci est attribué au développement et l'utilisation de plus en plus croissante de ces tensioactifs. Néanmoins, on doit s'attendre à les détecter sous forme de traces car leur incorporation dans n'importe quelle formulation ou mélange (shampoings, médicaments, textiles, etc...) se fait avec de faibles pourcentages ( $\leq 10\%$ ). Sachant que les TAC sont régis par les lois de fabrication et d'utilisation avec des conditions de biodégradabilité minimale ( $\geq 80\%$ ) à satisfaire, il est également important de pouvoir disposer de méthodes et techniques de dosages des composés TAC, adaptées aux différents milieux récepteurs dans lesquels les TAC sont censés être rejetés après utilisation. Un support bibliographique est là pour attester de l'importance accordée aux différentes méthodes utilisées.

#### III-1- Méthodes Spectrophotométriques

Le parallèle peut être facilement établi entre les méthodes spectrophotométriques adaptées au dosage des TAA avec celles destinées aux TAC. Ces méthodes reposent sur le même principe, à savoir l'extraction des TAC sous forme de paire d'ions par leur association avec des colorants organiques anioniques avec ou sans solvant organique. Leur dosage se fait par spectrophotométrie à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant. La détermination d'une teneur inconnue se fera par extrapolation sur un étalonnage préalablement établi à cet effet. L'une des premières méthodes connues est l'extraction des TAC dans le chloroforme en utilisant des colorants anioniques. Les premières données montrent globalement que l'extraction peut se faire en utilisant des colorants tels que l'Orange de Méthyle (Orange II) [1] et le Bleu de Disulfine VN 150 [2]. L'évolution de la technique a apporté des modifications par l'utilisation de nouvelles variantes de la méthode. Pour cela, d'autres colorants ont été testés ainsi que d'autres solvants organiques et procédures, tels que :

- a- Système Chlorure du Tributylammonium/ Acide 8 quinolinol-5- sulfonique/ (nonanol-octane). Le système proposé permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques jugés dangereux tels que le chloroforme, le benzène ou le toluène en les remplaçant par un mélange de nonanol-octane qui pourrait extraire la paire d'ions TAC- Colorant [3].

b- Système Alkylammonium/ TAA/ ester d'éthyl-tétrabromophénolphtaleine de potassium (TBPE)/ dichloroéthane. Cette variante propose l'extraction des TAC par des TAA dans le dichloroéthane comme solvant et le remplacement du TAA par le TBPE pour doser les TAC. Cette méthode serait applicable aux eaux de rivière contenant des TAA en quantité importante [4].

Beaucoup de recherches ont abouti à l'utilisation de nouveaux colorants synthétiques ou commerciaux qui peuvent doser les TAC en phase aqueuse, c'est-à-dire sans utilisation de solvant d'extraction. Cette méthode est en relation directe avec les interactions que peuvent développer ces différents colorants en solution aqueuse avec les TAC, en formant des agrégats micellaires en dessous de la concentration micellaire critique du TAC. Cet état se manifeste par un changement de couleur et une variation nette de l'absorbance du colorant quand il est associé au TAC.

Parmi les colorants organiques et complexes organométalliques déjà testés, nous citons :

- Complexe de Sr(II)- Rouge de Bromopyrogallol [5].
- Complexe Cu (II)- Chromazurol-S [6].
- Zincon [7].
- TBPE [8], Benzothiazolyldiazoaminoazobenzène (BTDAB): colorant synthétique [9].
- Polyvinyl sulphate de potassium (PVSK) [10], acide tetraphenylporphine tetrasulfonique (TPSS) [7, 11].
- Bleu de Bromothymol [12, 13].
- Bleu de Bromophénol [14, 15], Rouge de Bromophénol [16].
- Colorants xanthiques (Eosine ou Tetraiodofluoresceine) [17].
- p-(4-nitrophenylazo) resorcinol (PNPAR) [18].

La technique d'extraction sans solvant repose essentiellement sur l'utilisation de colorants organiques capables de provoquer l'association avec les TAC. Beaucoup de ces colorants synthétiques cités trouvent une application pour doser les TAC dans un domaine de concentration limité sans pouvoir pour autant connaître les limites de détection atteintes.

La méthode spectrophotométrique automatisée (FIA) a également été utilisée pour ce type de dosage par l'interaction directe entre le TAC et le colorant anionique, en donnant des associations sous forme d'agrégats micellaires. L'emploi de la FIA qui nécessite beaucoup de moyens a été adaptée au dosage de différents teneurs en TAC par l'utilisation de certains chélates tels que les complexes colorés Fe (II)-SCN<sup>-</sup> [19], le Cu (II)-CS [6] et le Bleu de

Bromophenol [20] et permettent de doser respectivement 100, 120 et 28 échantillons par heure.

### **III-2- Dosages par titration**

Ces dosages classiques sont basés sur le principe de titrage de solutions aqueuses de TAC par des solutions aqueuses titrantes de TAA.

Un titrage modifié par l'ajout direct du titrant à la solution de TAC permet de montrer que l'association TAC –TAA est plus favorable que l'association TAA- colorant cationique avant d'atteindre le point équivalent. Cette étude représentant la titration du chlorure de benzyldiméthyltetradécylammonium par une solution de polyvinylsulfate de potassium, revient à suivre par UV- Visible la variation de l'absorbance du colorant cationique représenté par le Violet de Méthyle, qui sert à détecter la fin du titrage (le colorant étant présent dès le début du dosage) [10].

Le titrage des dialkyldiméthylammonium dans les effluents par le dodécylsulfate de sodium en présence du Brillant de Coomassie comme colorant anionique, utilise aussi le chloroforme comme solvant d'extraction [21].

Un autre système permet de doser les ammoniums quaternaires après leur extraction en phase organique (1,2 dichloroéthane) par le TBPE, la paire d'ions colorée serait ensuite dosée par une solution titrante de tetrakis (4-fluorophenyl) borate de sodium, mais l'emploi du 1,2-dichloroéthane comme solvant d'extraction de la paire d'ions TAC- Colorant ne montre pas les limites de sensibilité [22]. Le même système permettrait de doser aussi des TAC de type benzylalkylammoniums et même des tensioactifs non ioniques tel que le triton X-100 [23].

### **III-3- Spectrofluorimétrie**

Une autre technique basée sur des mesures d'intensités de fluorescence par flow injection analysis a été mise au point. Il s'agit d'utiliser les propriétés de micellisation du 1, 8 anilino naphtalène sulfonate (ANS) pour doser les tensioactifs cationiques par titration, en utilisant un détecteur à fluorescence [24]. La Spectrofluorimétrie a été récemment utilisée pour le dosage des TAC en mode flow injection, en utilisant un agent fluorescent représenté par le complexe (Eu)<sup>+3</sup>- Thenoyltrifloroacetone qui émet fortement à 612 nm après excitation à 315 nm. Cette technique permet le dosage de 120 échantillons par heure mais dans un domaine de concentration réduit allant de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  à  $5 \cdot 10^{-5}$  g/l en CTAB [25].

#### III-4- Dosages potentiométriques

Des électrodes à ions sélectifs ont été aussi utilisées dans le dosage des TAC par potentiométrie. L'utilisation d'une membrane en PVC imprégnée d'une solution d'iodomercurate- TAC comme molécule sonde, permet de doser des teneurs comprises entre  $10^{-3}$  et  $2.10^{-6}$  M en chlorure de cétylpyridinium [26].

#### III-5- Spectrométrie de masse

La Spectrométrie de masse en mode ionisation électrochimique a été utilisée en combinaison avec la méthode automatisée (FIA) pour la détermination quantitative des TAC. Cette technique a été appliquée aux eaux de rejets [27].

Le couplage de la spectrométrie de masse à la chromatographie liquide LC/MS, a été également utilisé pour déterminer des traces de sels d'alkylbenzylammonium. Cette méthode s'appuie sur l'extraction des TAC en phase solide (SPE) dans des cartouches en polymère, suivie d'une analyse par HPLC couplée à la masse. Des teneurs de l'ordre de  $1,2.10^{-6}$  g/l ont été détectées dans les eaux de surface provenant des différentes eaux de rejets [28].

#### III-6- Techniques chromatographiques

En utilisant la chromatographie en phase liquide, la détection par UV des différentes teneurs en TAC est rendue possible par l'utilisation d'un procédé d'extraction par membrane liquide avec l'acide heptanoïque dans le chlorobutane. L'application de la méthode permet de doser des teneurs de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$  dans des eaux aussi bien de rejet que de rivière [29].

La nouvelle tendance est dans l'utilisation de l'électrophorèse capillaire dans la séparation des différents homologues de TAC [18]. Pour cela, la détection conductimétrique a été testée pour la détermination quantitative des TAC, en utilisant des ions formés par réaction entre  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et la  $\beta$ - cyclodextrine et leur interaction avec les TAC [30].

L'électrophorèse par détection UV a été mise au point pour la détection de teneurs en Bromure d'alkylpyridinium [31]. La séparation et le dosage des composés tensioactifs cationiques de type Alkyl ou dialkyldiméthyl ammonium est rendue possible par électrophorèse avec détection indirecte par UV, en utilisant le chlorure de dodécylbenzylammonium comme agent chromophore en présence du dodécylsulfate de sodium. Cette technique a été appliquée pour des produits commerciaux contenant des TAC comme adoucissants [3].

**BIBLIOGRAPHIE**

1. Scott G. V., *Anal. Chem.*, 40, 4, 1968, 768-773.
2. Biswas H.K.; Mandal B.M., *Anal. Chem.* 36, 93 R, 1964, 1636-1640.
3. Mazakazu H.; Noriaki F; Tetsuyoshi N.; Hiromichi Y., *Bunseki Kagaku*, 51, 9, 2002, 751-758.
4. Nakamura E.; Inoue A.; Okubo M.; Namiki H., *Bunseki Kagaku*, 47, 2, 1998,141-145.
5. Benamor M, Aguersif N, Draa MT., *J. Pharma Biomed Anal.*, 26, 1, 2001, 151-154.
6. Nemcova I., *Talanta*, 52, 2000, 111-121.
7. Tarasova Y. B., *Ukrain. Khim. Zhurnal*, 69, 9-10, 2002, 104-107.
8. Kamaya M.; Kaneko Y.; Nagashima K., *Anal. Chim. Acta*, 384, 2, 1999, 215-218.
9. Shuting L., *Anal. Chim. Acta*, 501, 2004, 99-102.
10. Masadome T., *Anal. Letters*, 37, 3, 2004, 499-506.
11. Kamaya M., *Microchim. Acta*, 144, 1-3, 2004, 35-39.
12. Chebotarev A.N.; Paladenko T.V.; Shcherbakova T.M., *J. Anal. Chem.*, 59, 4, 2004, 309-313.
13. Meizhi W., *JingxiHuagong Zhongjianti*, 32, 6, 2002, 55-57.
14. Hui-Feng S.; Takamori M.; Hata N.; Kasahara I.; Taguchi S., *J. AOAC*, 84, 6, 2001, 1781-1785.
15. Hui-Feng S.; Hase T.; Hata N.; Kasahara I.; Taguchi S., *Anal. Sciences*, 17, 2001, 1291-1294.
16. Huang C., *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*, 20, 2, 2000, 252-255.
17. Sakai T.; Hirose A., *Talanta*, 59, 2003, 167-175.
18. Morelli J.J.; Szajer G., *J. Surf. Deterg.*, 4, 1, 2001, 75-83.
19. Patel R., *Talanta*, 48, 1999, 923-931.
20. Suling F.; Xingguo C.; Jing F.; Zhide H., *Inter. J. Env. Anal. Chem.*, 85, 1, 2005, 63-71.
21. Merino F.; rubio S.; Perez-Bendito D., *Analyst*, 126, 2001, 2230-2234.
22. Sakai T., *Anal. Sci.*, 17, 2002, 1379-1382.
23. Sakai T.; Teschima N.; Takatori Y., *Anal. Sci.*, 19, 2003, 1223-1226.
24. Lucy C. A.; Tsang J.S.W., *Talanta*, 50, 2000, 1283-1289.
25. Zhang B., *Anal. Letters*, 35, 15, 2002, 2511-2526.
26. Abbas M. N.; Mostafa G. A. E.; Homoda A. M., *Talanta*, 53, 2, 2000, 425-432.
27. Barco M.; Planas C.; Palacios O.; Ventura F.; Rivera J.; Caixach J., *Anal Chem.*, 75, 19, 2003, 5129-5136.

28. Ferrer I.; Furlong E.T., Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 12, 2583-2588.
29. Norberg J.; Thordason E.; Mathiasson L.; Jonsson J.A., J. Chroma. A, 869, 2000, 523-529.
30. Shoulian W., Fenxi huaxue, 32, 1, 2004, 332-336.
31. Kharitonova T.V., Colloid Journal, 65, 2, 2003, 244-247.

# PARTIE B

## DOSAGE DES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

CHAPITRE I:  
**SPECTROPHOTOMETRIE**  
**UV-VISIBLE**

Généralement, les différents teneurs en TAA sont déterminées par Spectrophotométrie UV-Visible, basée sur le principe d'extraction des TAA sous forme de paires d'ions dans un solvant organique approprié en utilisant un colorant organique cationique. La concentration en TAA est déduite par la mesure de l'absorbance de la phase organique à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant. Parmi les colorants testés, le Bleu de Méthylène, considéré comme le premier et le plus utilisé des colorants organiques [1], n'offre pas l'avantage d'une analyse rapide du fait du temps nécessaire à la procédure d'extraction de la paire d'ions et de l'étape de lavage de la phase organique après extraction. En remplacement du Bleu de Méthylène, d'autres colorants ont été utilisés à l'exemple de l'Azure A [2] et le Vert de Méthyle avec le benzène et le chloroforme comme solvants d'extraction. Les résultats obtenus étaient non reproductibles, donnant une mauvaise sensibilité et un problème d'interférences [3]. Récemment d'autres colorants cationiques et solvants organiques ont été testés pour l'extraction des composés TAA comme le Pararosaniline, le Vert Brillant, le Violet d'Ethyle, le Violet d'Hoffmann et le Vert Malachite [4].

La tendance actuelle est dans l'utilisation de colorants qui donnent des paires d'ions stables extraites en seule étape. Parmi ces colorants, le Violet d'Ethyle offre de larges possibilités d'extraction des TAA avec différents solvants tels que le benzène et le toluène. Le colorant a été utilisé dans le dosage de teneurs en TAA dans les eaux marines [5]. En parallèle, l'introduction du Violet de Méthyle (VM) (appelé aussi Crystal Violet) offre la possibilité d'extraction des TAA en milieu aqueux dilué [6].

En se basant sur les données de la littérature concernant l'extraction des composés TAA par le VM [4], nous nous sommes particulièrement intéressé dans ce présent travail au développement et à l'utilisation de la méthode de dosage des TAA par le Violet de Méthyle [7], mais en s'inspirant des travaux réalisés avec le Violet d'Ethyle [8].

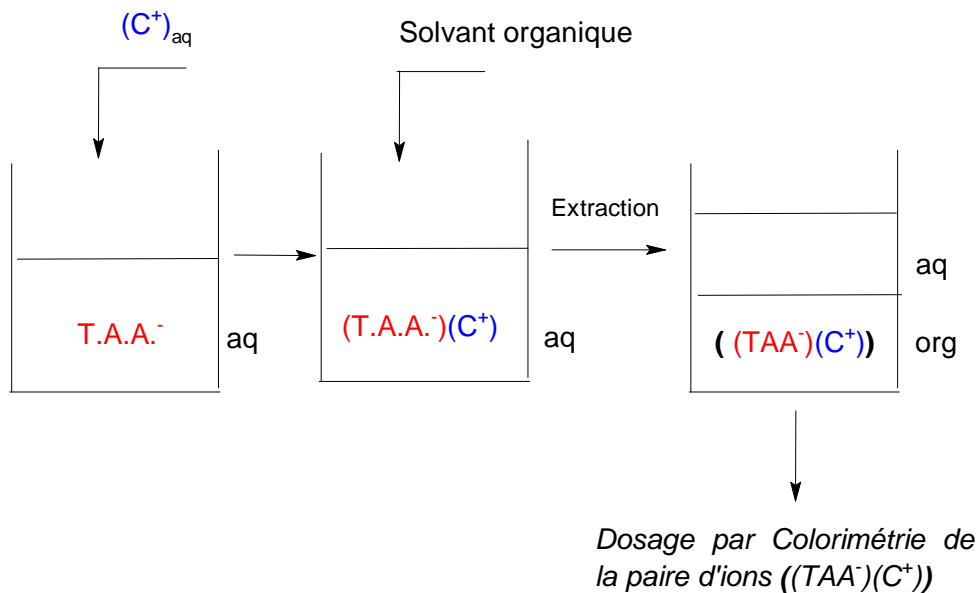
La technique mise au point a été appliquée pour déterminer les teneurs réelles en TAA présentes dans les eaux marines de la baie d'Alger en procédant à deux campagnes d'échantillonnage systématiques [7].

## I- Utilisation du Système d'extraction Violet de Méthyle/ Dodécylbenzènesulfonate de Sodium/ Toluène

### Principe :

Dans la méthode retenue, le principe est basé sur la combinaison entre une charge anionique (tensioactif anionique) et une charge cationique (colorant organique). La paire d'ions formée sera extraite à l'aide d'un solvant organique (toluène), puis dosée par Spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale d'absorption de l'extrait organique.

Le principe repose sur le schéma suivant (schéma 1) :



$C^+$  : colorant organique cationique.

T.A.A.<sup>-</sup> : tensioactif anionique

Schéma 1: Principe de dosage des composés tensioactifs anioniques par spectrophotométrie UV- Visible.

## I-1- PARTIE EXPERIMENTALE

### I-1-1 Appareillage :

- Spectrophotomètre U.V-Visible : Pour notre étude, nous avons utilisé un Spectrophotomètre U-V visible de type JASCO.V 530 avec des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique.
- pH mètre : Un pH mètre de type TACUSSEL avec électrode au calomel a été utilisé pour l'ajustement des valeurs de pH.
- Basculateur à ampoules (Agitateur à ampoules à décanter) : les extractions ont été réalisées dans des ampoules à décanter avec un agitateur à plateau oscillant de type OSI.

### I- 1-2- Réactifs :

Une solution à  $10^{-3}$  M. en colorant cationique a été préparée avec 0,203 g de Violet de Méthyle ( $C_{25}H_{30}N_3$ , Cl) dans un litre d'eau distillée. Le Violet de Méthyle choisi est de grande qualité analytique (FLUKA Chemie, AG) et est utilisé sans purification au préalable.

Tensioactif anionique standard : pour notre étude nous avons utilisé le dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBSS) comme tensioactif anionique de référence (pureté 98%, FLUKA Chemie, AG). Une solution mère à  $2,87 \cdot 10^{-3}$  M est préparée par dissolution de 1 g dans un litre d'eau distillée, celle-ci a été stockée au réfrigérateur afin d'éviter toute dégradation. Les solutions standard de DBSS sont préparées à partir de la solution mère.

Solution tampon : le tampon utilisé est un tampon phosphaté ( $H_3PO_4/ KH_2PO_4$ ); le pH sera ajusté entre 5,6 et 5,8 avec un pH-mètre.

Une solution de sulfate de sodium à 0,5 M est utilisée afin d'accélérer la séparation des phases aqueuse et organique après extraction.

Le solvant d'extraction choisi est le toluène (FLUKA, Chemie, AG) utilisé sans purification.

### I-1-3- Procédure d'extraction et de dosage :

Transférer un volume de 100 mL d'échantillon contenant le tensioactif anionique dans l'ampoule à décanter, ajouter :

- 5 mL de la solution de sulfate de sodium.
- 5 mL de la solution tampon phosphaté.
- 2,5 mL de la solution de Violet de Méthyle.
- 10 mL de toluène.

Agiter l'ampoule à l'aide de l'agitateur à ampoules pendant 2 minutes. Laisser les deux phases organiques reposer, recueillir la phase organique et mesurer son absorbance à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant (592 nm) par rapport au toluène pris comme référence.

## I-2- RESULTATS ET DISCUSSION

### I-2-1- Colorant Organique Cationique :

Le colorant organique choisi est le Violet de Méthyle de formule brute  $C_{25}H_{30}N_3, Cl$ , et de masse moléculaire égale à 402.99 g. Son spectre d'absorption présente une bande d'absorption caractéristique à 592 nm (figure 2).

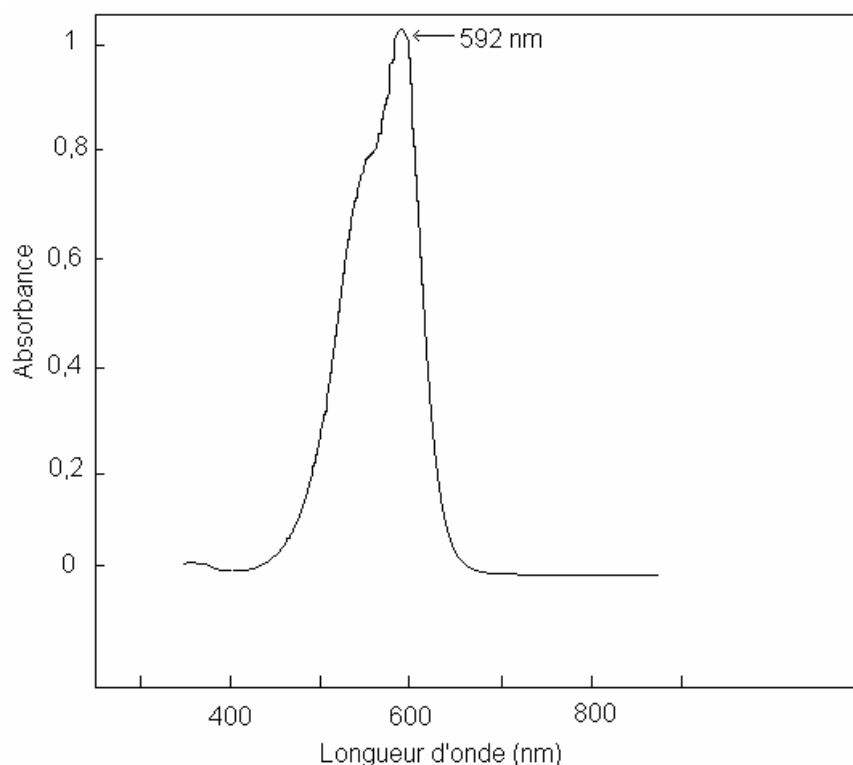


Figure 2: spectre d'absorption d'une solution de Violet de Méthyle à  $5.10^{-6}$  M.

### I-2-2- Tensioactif anionique de référence

Le Dodecylbenzènesulfonate de sodium (DBSS) a été retenu comme tensioactif anionique de référence à cause de sa réponse très importante donnée par rapport à deux autres tensioactifs anioniques habituellement utilisés dans ce sens à savoir le Manoxol OT (dioctylsulfosuccinate de sodium) et le dodécylsulfate de sodium (SDS) (figure 3).

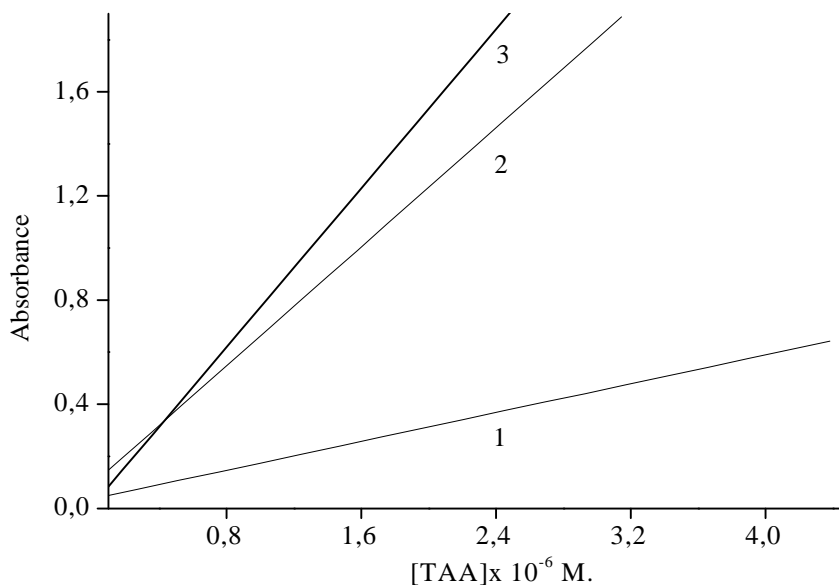


Figure 3: Courbes d'étalonnage établies avec trois tensioactifs anioniques de référence (1) SDS, (2) Manoxol OT, (3) DBSS.

Le lien linéaire entre les trois droites d'étalonnage est plus important pour la droite du DBSS que pour les deux autres tensioactifs.

#### *I-2-3- Extraction de la paire d'ions*

En utilisant la procédure d'extraction dans le toluène à pH= 6.8, la paire d'ions formée entre le tensioactif anionique et le Violet de Méthyle présente un spectre d'absorption illustré dans la figure 4.

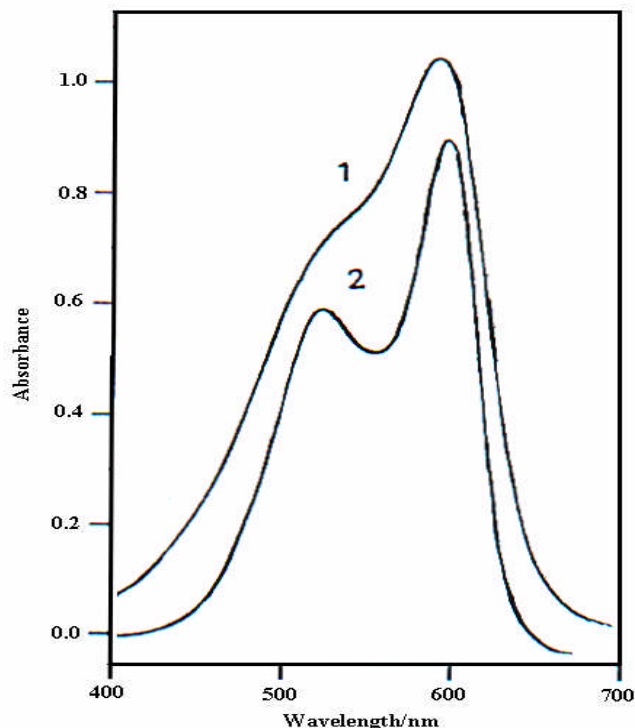


Figure 4: Spectres d'absorption de :

- 1- Solution de Violet de Méthyle à  $5.10^{-6}$  M.
- 2- Paire d'ions formée dans le toluène ( $[DBSS]= 2,25.10^{-6}$  M,  $[VM]= 5.10^{-6}$  M).

Le maximum d'absorption de la paire d'ions dans le toluène apparaît à 592 nm ( $\epsilon_{\max}= 4.10^3$  m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>). Il est à remarquer que la quantité initiale de Violet de Méthyle diminue à cause de son association avec le tensioactif anionique dans un rapport molaire de 1:1.

#### *1-2-4- Effet du pH sur l'extraction*

Nous avons examiné l'effet du pH du tampon sur la procédure d'extraction et de dosage. Comme le montre la figure 5, le maximum d'absorbance est obtenu 6,5 et 7, et reste sensiblement constant dans cet intervalle. L'absorbance décroît en dessous de pH= 6,5 et au dessus de 7. Dans ce présent travail, l'extraction des tensioactifs anioniques avec le Violet de Méthyle est fixée à pH = 6,8 (en utilisant une solution tampon phosphaté).

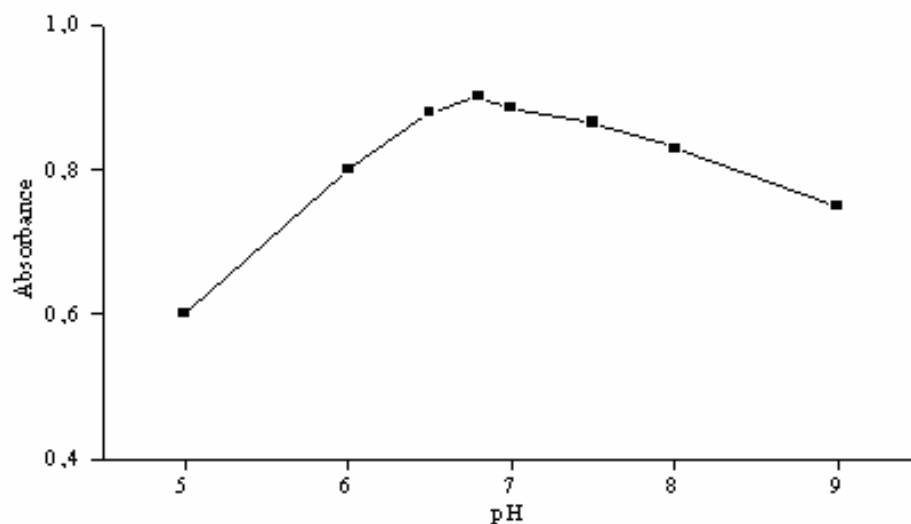


Figure 5: Effet du pH sur l'extraction de la paire d'ions ( $[VM]= 5.10^{-6}$  M,  $[DBSS]= 2,25.10^{-6}$  M).

*I-2-5- Effet du temps d'agitation*

L'effet du temps est étudié en faisant varier le temps d'agitation entre 5 et 30 min. les valeurs d'absorbance obtenues restent constantes après 15 min d'agitation (figure 6).

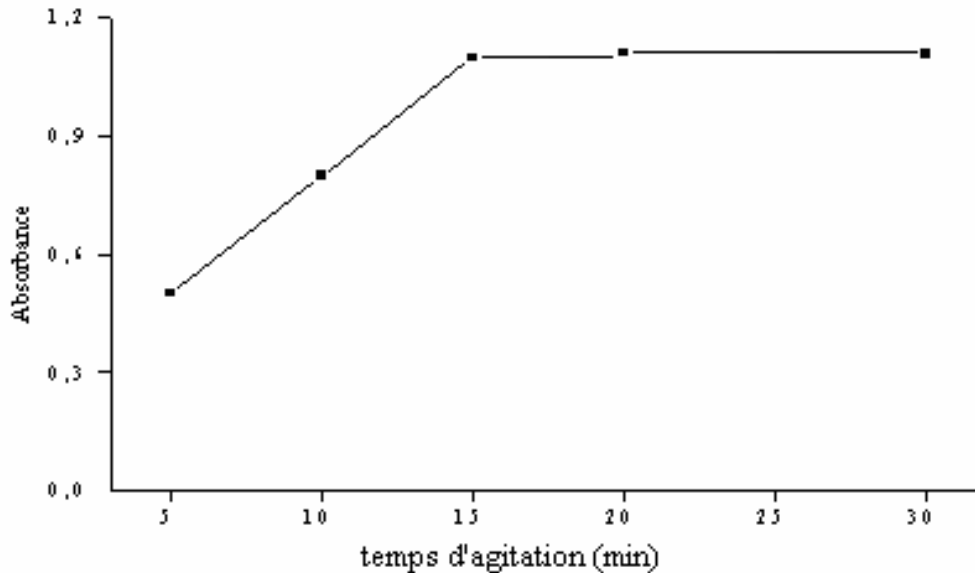


Figure 6: Effet du temps d'agitation sur l'absorbance de la paire d'ions ( $[VM]= 5.10^{-6}$  M,  $[DBSS]= 2,25.10^{-6}$  M).

*I-2-6- Courbe d'étalonnage*

Dans le système Violet de Méthyle- Toluène, la paire d'ions formée entre le colorant et le dodécylbenzènesulfonate de sodium présente un maximum d'absorption à 592 nm.

La courbe d'étalonnage obtenue en utilisant la procédure d'extraction et de dosage pour une série de solutions étalons allant de 0 à  $2,5 \cdot 10^{-8}$  M en dodécylbenzènesulfonate de sodium donne une droite de régression d'équation :

$$A = 1,11 \cdot 10^3 C + 0,066 \quad (\text{Equation 1})$$

Avec une valeur de coefficient de corrélation  $r = 0,997$ .

#### *I-2-7- Précisions et limite de détection*

La précision de la technique est estimée par la détermination de l'erreur relative standard (ERS %). Les résultats obtenus montrent que l'erreur relative standard est inférieure à 6,8% pour  $1,25 \cdot 10^{-8}$  M et atteint 0,8% pour  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M en dodécylbenzènesulfonate de sodium.

La valeur de la limite de détection est déterminée par rapport à l'essai à blanc selon la relation suivante :

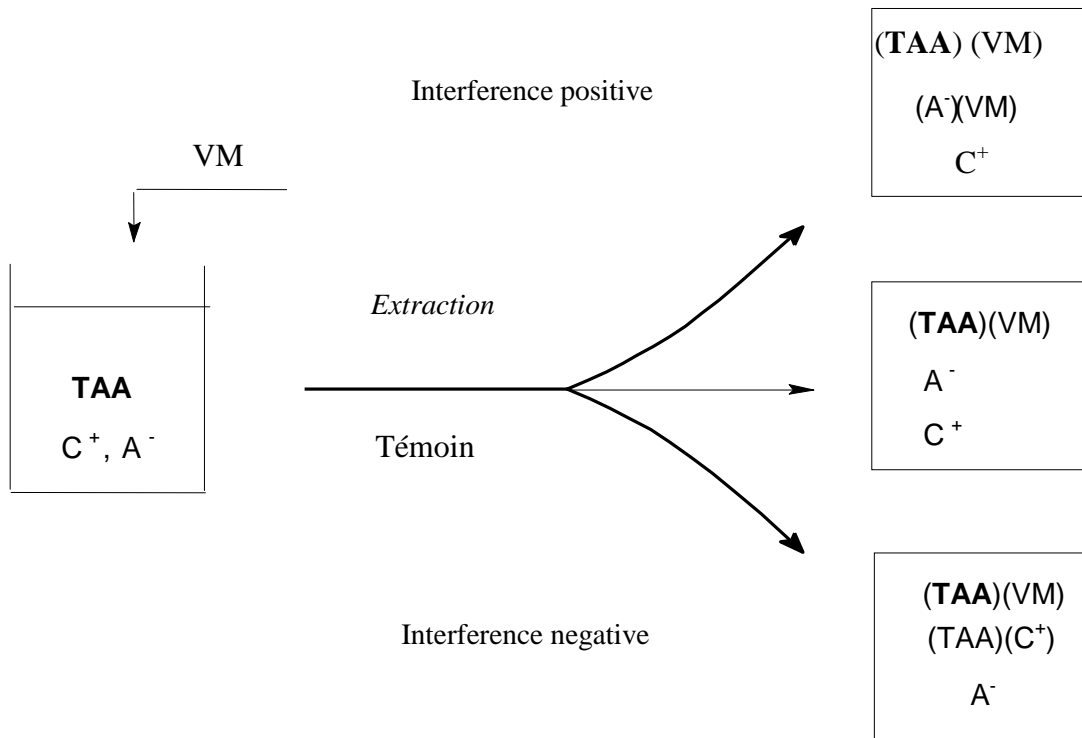
$$C_L = \frac{3 \cdot \delta}{a} \quad (\text{Equation 2})$$

Où :

$\delta$  (ERS) est l'erreur relative standard calculée pour 10 essais réalisés avec l'essai à blanc (appelé aussi le zéro) ;  $a$  est la pente de la droite d'étalonnage ; 3 représente un facteur constant en fonction du nombre d'essais. La valeur de la limite de détection déduite est de  $1,35 \cdot 10^{-8}$  M.

#### *I-2-8- Interférences*

Les combinaisons anion- cation ne sont pas spécifiques aux T.A.A seulement car toute molécule contenant un groupement anionique et une partie hydrophobe, pourrait aussi être capable de former une combinaison avec un colorant organique cationique. Une interférence est une possibilité de réaction entre des ions étrangers et l'association ionique (VM-TAA). Une schématisation du phénomène permet de montrer clairement ce qui se passe lors de l'extraction de la paire d'ions [(VM-TAA)] (schéma 2).



TAA : Tensioactif anionique

VM : Violet de Méthyle

$C^+$ ,  $A^-$  : ions positifs et négatifs

Schéma 2 : Principe de l'interférence

Les ions  $A^-$  complexant le colorant organique, sont extraits avec la combinaison (T.A.A-V.M) dans la phase organique en donnant, alors des valeurs supérieures au taux réel en TAA. Les ions  $C^+$  complexant le T.A.A donnent des complexes incolores et diminuent la quantité de T.A.A complexable. L'effet de ses interférences dépend du choix du colorant organique et du mode opératoire. Les interférences causées par certaines espèces peuvent être particulièrement ou complètement éliminées, selon les conditions opératoires. Parmi les espèces gênantes présentes dans un échantillon d'eau qui peuvent interférer avec l'extraction de la paire d'ions (V.M-T.A.A), on trouve en grande partie les sels minéraux et à un degré moindre les composés organiques. Les effets des différents constituants d'une eau de mer sur la détermination de teneurs en TAA dans différents échantillons ont été étudiés en utilisant la procédure d'extraction et de dosage adoptée. Notre étude a ciblé certains ions et minéraux présents dans une eau de mer aux concentrations suivantes (tableau 3):

Tableau 3 : Différentes ions minéraux testés comme interférences

Ion interférent	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Concentration (M)	0,003	0,014	0,02	0,1

Les ions cités causent des interférences à plus de 5% d'erreur sur la lecture des absorbances de la phase organique. Afin de pallier à ce problème et d'éliminer ces interférences, nous avons établi un étalonnage dans l'eau de mer. Les solutions aqueuses étalons de dodécylbenzènesulfonate de sodium ont été préparées avec des volumes d'eau de mer collectés au large de la baie d'Alger, afin de s'assurer que cette eau ne contienne aucun polluant. En appliquant la procédure d'extraction et de dosage à l'ensemble de ces solutions étalons à base d'eau de mer, nous avons obtenu une courbe d'étalonnage dans l'eau de mer.

La courbe obtenue est une droite entre 0 et  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M, d'équation:

$$A = 1,3 \cdot 10^3 C + 0,092. \quad \text{(Equation 3)}$$

Avec un coefficient de corrélation  $r = 0,998$ .

Les calculs d'erreurs relatives standard donnent 4,18 % et 0,97 % respectivement pour  $2,25 \cdot 10^{-8}$  et  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M en dodécylbenzènesulfonate de sodium. La limite de détection déduite dans l'eau de mer est de  $1,11 \cdot 10^{-8}$  M.

La nécessité de l'établissement d'une droite d'étalonnage dans l'eau de mer est appuyée par l'utilisation d'une méthode statistique appelée test bilatéral F de SNEDECOR [9], basée sur la comparaison entre les deux droites obtenues aussi bien dans l'eau distillée que dans l'eau de mer.

Le test consiste à comparer les pentes des deux droites entre elles et des ordonnées à l'origine (tableau 4).

Tableau 4: Tableau modèle pour le calcul des facteurs F

	Population	d.l <sub>1</sub>	$\Sigma x^2$	$\Sigma xy$	$\Sigma y^2$	pen <sub>te</sub>	d.l <sub>2</sub>	S.C.E.	C.M.
<b>1</b>	<b>eau douce</b>	$\gamma_1 = n_1 - 1$	$t_1$	$u_1$	$v_1$	$u_1/t_1$	$n_1 - 2$	$s_1^2(n_1 - 2)$	$s_1^2$
<b>2</b>	<b>eau de mer</b>	$\gamma_2 = n_2 - 1$	$t_2$	$U_2$	$v_2$	$u_2/t_2$	$n_2 - 2$	$s_2^2(n_2 - 2)$	$s_2^2$
<b>3</b>							Somme (N)	Somme (S)	S/N
<b>4</b>	<b>Commun</b>	$\gamma_1 + \gamma_2$	$t_1 + t_2$	$u_1 + u_2$	$v_1 + v_2$	$u_1 + u_2 / t_1 + t_2$	$\gamma_1 + \gamma_2 - 1$	$s_{12}^2(\gamma_1 + \gamma_2 - 1)$	$s_{12}^2$
<b>5</b>			Différence entre pentes				1	$s_{12}^2(\gamma_1 + \gamma_2 - 1) - S$	$s_{12}^2(\gamma_1 + \gamma_2 - 1) - S$
<b>6</b>	<b>Inter</b>	1	$t - (t_1 + t_2)$	$u - (u_1 + u_2)$	$v - (v_1 + v_2)$				
<b>7</b>		$\gamma_1 + \gamma_2 - 1$	T	U	v		$\gamma_1 + \gamma_2$	$s^2(\gamma_1 + \gamma_2)$	$(s^2)$
<b>8</b>			Différence entre moyennes ajustées				1	$s^2(\gamma_1 + \gamma_2) - s_{12}^2(\gamma_1 + \gamma_2 - 1)$	$s^2(\gamma_1 + \gamma_2) - s_{12}^2(\gamma_1 + \gamma_2 - 1)$

n : nombre d'essais.

t : Somme des carrés des écarts en x.

u : Somme des produits des écarts en x et y.

v : Somme des carrés des écarts en y.

avec : indice 1: eau douce

indice 2: eau de mer.

Sans indice : points regroupés.

d.l. : Degré de liberté.

Somme des carrés des écarts: S.C.E =  $s^2$ . d.l. =  $v - u^2/t$ .

Variance résiduelle: C.M =  $s^2$ .

Variance intra classe: S/N.

Comparaison des pentes:

$$F_1 = \frac{\text{différence des pentes}}{S/N} = \frac{s_{12}^2(\gamma_1 + \gamma_2 - 1) - S}{S/N}$$

Comparaison des ordonnées a l'origine:

$$F_2 = \frac{\text{différence entre moyennes ajustées}}{s_{12}^2} = \frac{s^2(\gamma_1 + \gamma_2) - s_{12}^2(\gamma_1 + \gamma_2 - 1)}{s_{12}^2}$$

F<sub>1</sub>: F<sub>P</sub>(1, γ<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub>-1).

F<sub>2</sub>: F<sub>P</sub>(1, γ<sub>1</sub> + γ<sub>2</sub>).

p: seuil de probabilité à 95 %.

Les valeurs calculées du facteur F sont comparées à celles données par les tables. La comparaison permet de déduire si les deux droites sont semblables ou différentes. Comme le montrent les résultats obtenus dans le tableau 5, les valeurs déduites de F sont nettement différentes de celles déduites par les tables de données. Ceci suggère la nécessité d'utiliser deux droites d'étalonnage; la première équation (Eq. (1)) obtenue dans l'eau distillée sera utilisée essentiellement pour déterminer des teneurs en tensioactifs anioniques dans les eaux usées, et la seconde équation (Eq (2)) établie dans l'eau de mer sera destinée aux échantillons d'eau de mer.

Tableau 5: test F, valeurs de F<sub>1</sub> et de F<sub>2</sub>, F\* valeurs tabulées de F à un seuil de 95% de probabilité.

F <sub>1</sub> calculé	F <sub>2</sub> calculé	Valeur tabulée de F <sub>p</sub> *
0.98	43.82	4.12

### **I-3- APPLICATIONS**

Une fois la méthode mise au point, celle-ci a servi au dosage d'échantillons d'eaux de rejets et marines recueillis au niveau de la baie d'Alger. Notre stratégie d'applications s'est faite sur deux périodes d'échantillonnage. La première s'est déroulée durant l'année 1998 et a ciblé la

baie d'Alger allant de la Pointe Pescade à Bordj El kiffan (près de 20 km de côtes). La seconde période d'échantillonnage a été réalisée durant l'année 2001 toujours sur la baie d'Alger avec cette fois ci plus de rejets urbains ciblés, allant de Bab El Oued jusqu'à Ain Taya (près de 35 km).

*I-3-1- Première période d'échantillonnage:*

Le choix des sites de prélèvement des échantillons justifie le but fixé, c'est à dire l'établissement de la carte de pollution de la baie d'Alger. Il est donc logique de s'intéresser aux rejets se déversant directement dans la baie, car la totalité des produits détergents utilisés (domestiques ou industriels) sont directement rejetés par le biais des égouts vers la mer.

Un échantillonnage systématique a été réalisé en ciblant trois (3) rejets urbains se déversant directement dans les eaux de mer (figure 7) (rejet n°1 : Bab El Oued (BEO) ; rejet n°2 : Bordj El Kiffan (BEK) ; rejet n°3 : Pointe Pescade (PP)). La période de collecte des échantillons a duré sept (7) jours, avec trois (3) horaires durant la même journée (8<sup>h</sup>, 12<sup>h</sup> et 17<sup>h</sup>) et en prélevant deux (2) types d'échantillons A et B (A : eau de rejet ; B : au point de contact entre l'eau de rejet et l'eau de mer). Tous les échantillons sont recueillis dans des bouteilles en verre et conservés au réfrigérateur avant traitement. Ils sont ensuite filtrés sur membrane (0,45 µm) et traités avec une solution d'eau oxygénée à 30% pour éliminer les matières organiques et protéines. La procédure d'analyse a été rigoureusement appliquée sans modification pour tous les échantillons, afin de déduire la teneur totale en composés tensioactifs anioniques. Les teneurs dans les échantillons de type A sont déduites avec la droite d'étalonnage 1 et celles de B avec la droite d'étalonnage 2. Les calculs d'erreurs effectués font ressortir que la moyenne de précision est de l'ordre de 7% pour les faibles teneurs déduites au point A, et elle est de 1% pour les fortes teneurs. Au point B, la précision varie de 5 à 2 % en allant des plus faibles aux plus fortes teneurs. Beaucoup de résultats ont été obtenus à partir de cet échantillonnage et ont été traités pour montrer des variations très intéressantes de la teneur déduite en fonction de certains paramètres, tels que le jour, l'horaire, le type et le lieu de prélèvement.



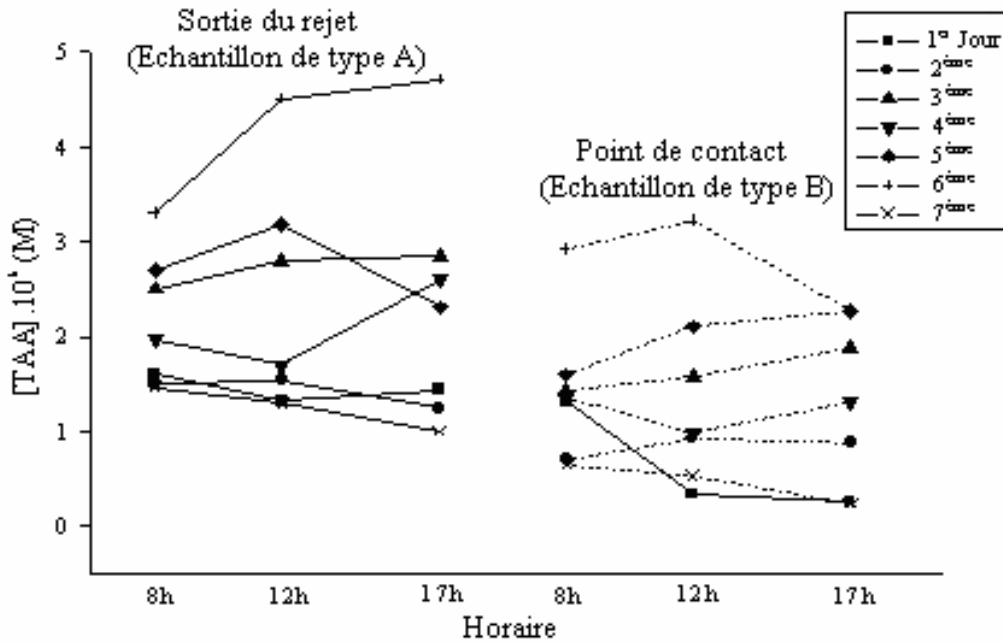


Figure 9: Variation de la concentration en TAA en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Bordj El Kiffan.

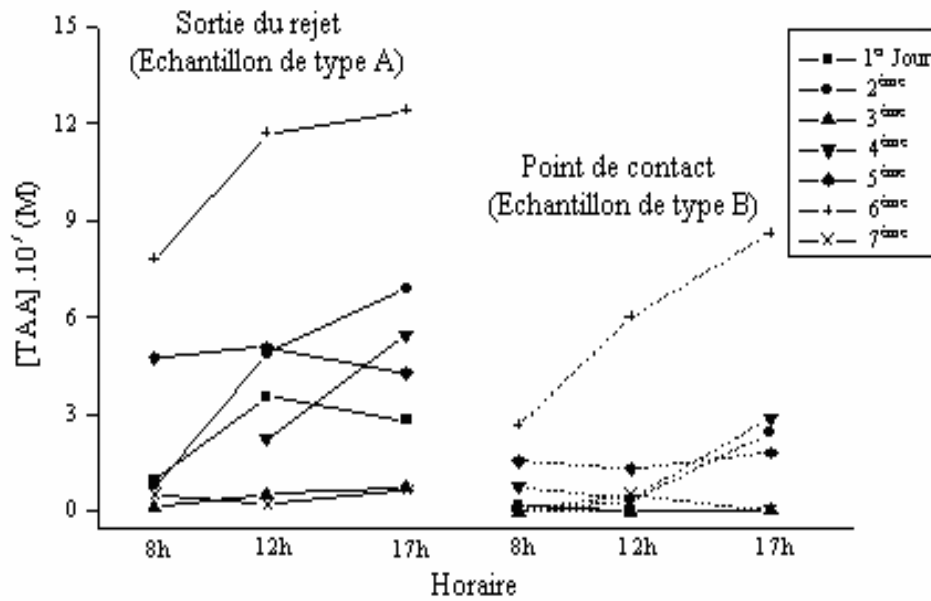


Figure 10: Variation de la concentration en TAA en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de la Pointe Pescade

Nous avons remarqué une tendance qui commençait toujours par la détection d'une faible teneur en TAA en début de journée, et la quantité allait progressivement augmenter jusqu'en milieu de journée pour atteindre une valeur qui pourrait être la teneur maximale de la journée. A partir de cet instant, la valeur se stabilisait. L'exemple du rejet n°1 (rejet de BEO) montre

que la teneur maximale est toujours détectée en fin de journée et ce durant toute la durée de la campagne, aussi bien au point A qu'au point B.

En considérant la variation de la concentration en TAA en fonction du jour de prélèvement illustrée par les figures 11 et 12, nous déduisons que la teneur maximale est déterminée au sixième jour pour les trois rejets et ce quelque soit l'horaire de prélèvement.

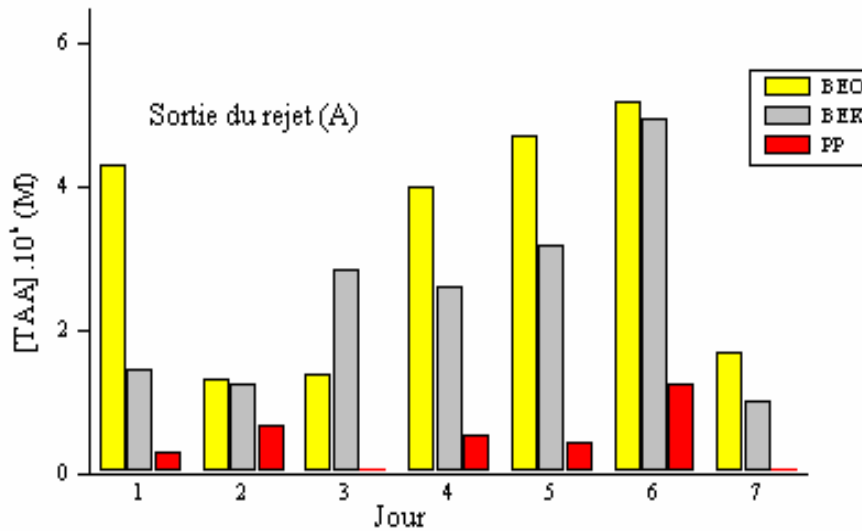


Figure 11: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement à la sortie du rejet.

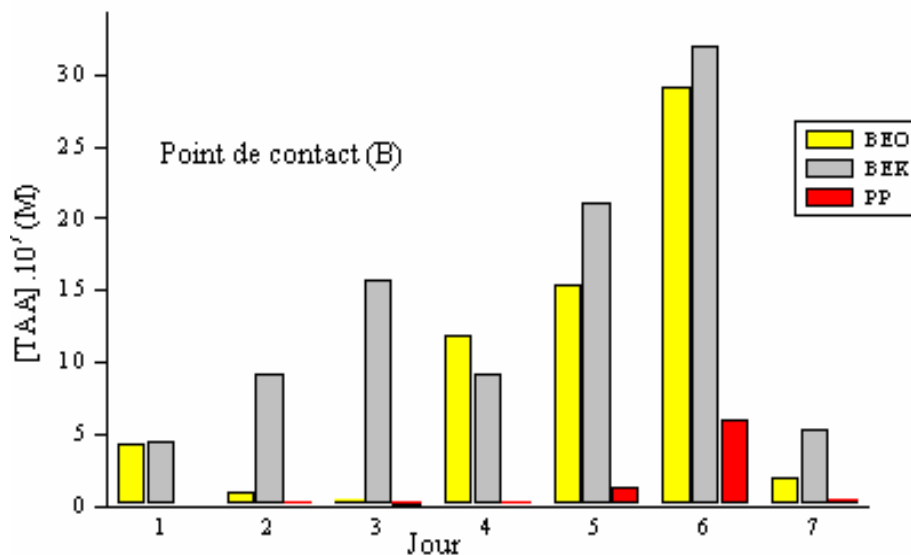


Figure 12: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement au point de contact.

Cela peut s'expliquer par le fait que comme le sixième jour correspond à la journée du week-end en Algérie, la consommation en produits de lessive et de nettoyage est la plus importante de la semaine. La différence qui existe entre les trois rejets considérés est rapportée dans la

figure 11, qui montre clairement l'importance du rejet n°1 (BEO), par rapport à son débit et à sa position géographique car situé dans une zone à forte population.

Les figures 13, 14 et 15 illustrent la variation de la teneur moyenne par jour dans les trois rejets pendant la durée de l'échantillonnage. Nous avons remarqué également que les plus fortes teneurs sont relevées le sixième jour sur les deux types de prélèvement A et B.

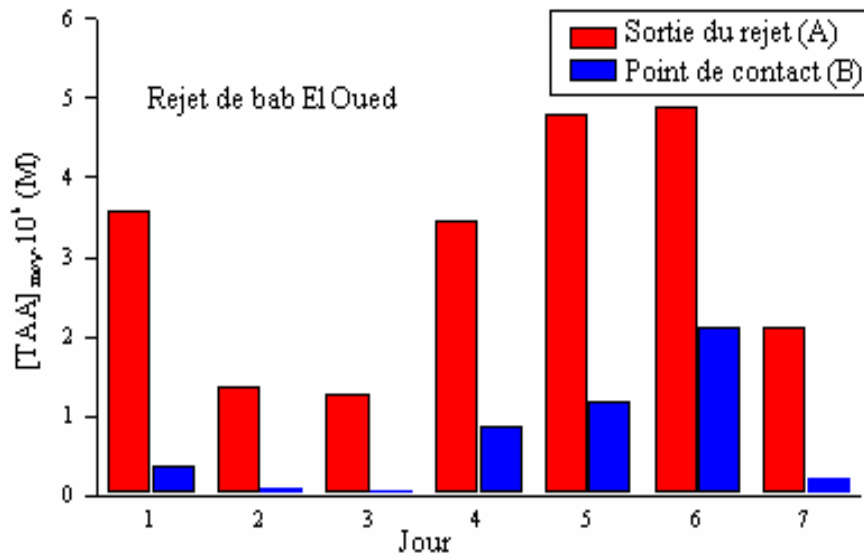


Figure 13: Variation de la concentration moyenne en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Bab El Oued.

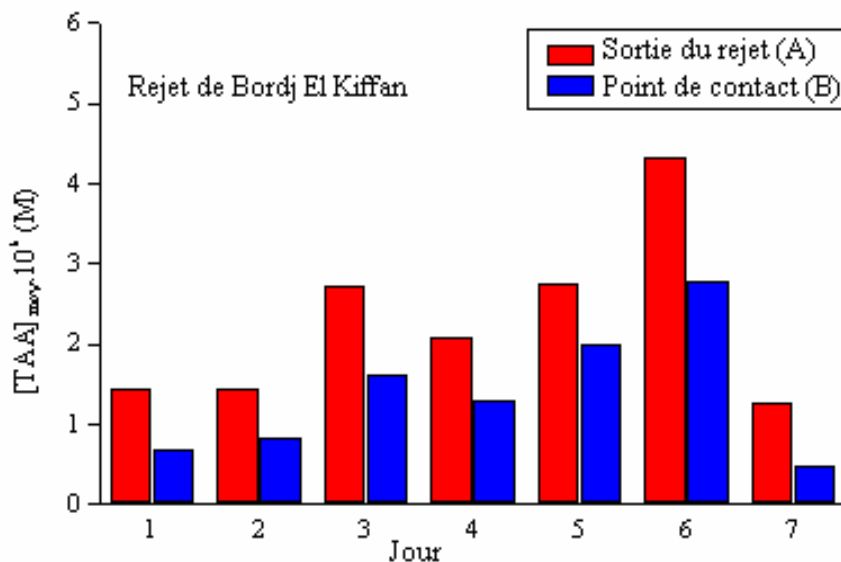


Figure 14: Variation de la concentration moyenne en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Bordj El Kiffan.

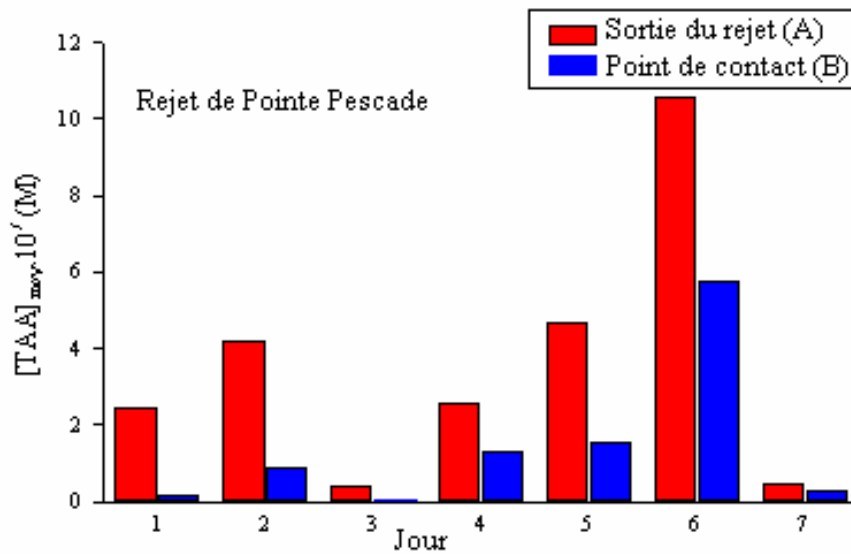


Figure 15: Variation de la concentration moyenne en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Pointe Pescade.

### 1-3-2- Deuxième période d'échantillonnage

La méthode d'échantillonnage adoptée durant cette période est différente de la première du point de vue du nombre de rejets et le type d'échantillonnage. Les rejets ciblés présentent des caractéristiques particulières quant à leur situation géographique et leur débit. Quatre rejets ont été choisis de façon à couvrir le maximum de la baie d'Alger (tableau 6).

Tableau 6: Tableau des caractéristiques des quatre (4) rejets:

Rejet	Bab El Oued	Hussein Dey	Bordj El Kiffan	Ain Taya
Débit	Fort	Moyen	Faible	Fort
Situation géographique	Forte population	Forte population	Faible population	Population moyenne

La campagne d'échantillonnage a duré 07 jours. Les prélèvements sont effectués à trois (3) horaires de la journée à savoir: Le matin à 8<sup>h</sup>, en milieu de journée à 12<sup>h</sup> et l'après midi à 16<sup>h</sup>.

A chaque horaire, nous avons procédé au prélèvement de 03 échantillons :

- 1 prélèvement juste à la sortie du rejet (point A).
- 1 prélèvement au point de contact des eaux de rejet avec la mer (point B).

- 1 prélèvement à une distance de 3 à 4 mètres du point B (point C).

Une fois que la procédure de dosage a été appliquée à tous les prélèvements, nous avons déduit les teneurs correspondantes par extrapolation à partir des droites d'étalonnage. Les teneurs correspondantes au point (A) ont été déduites à partir de la droite d'étalonnage en eau douce. Pour les teneurs aux points (B) et (C), elles ont été déduites à partir de la droite d'étalonnage en eau de mer. L'exploitation de ces résultats nous a permis de suivre la variation de la teneur en tensioactif anionique au niveau de chaque rejet et leur impact sur les eaux marines.

I-3-2-1- Variation de la concentration en tensioactif actif anionique en fonction du jour de prélèvement

Les figures 16, 17, 18 et 19 montrent les variations de la teneur en TAA sur les sept (7) jours de prélèvement et cela à chaque horaire et aux différents points de prélèvement. Il est remarqué que cette variation n'est pas uniforme dans la mesure où on ne peut lui assigner un modèle de variation. Par contre, les courbes de type A sont toujours au dessus des courbes de type B et C.

a- Rejet de Bab El Oued:

La figure 16 rassemble les variations de la teneur en T.A.A sur les 7 jours de prélèvement et cela à chaque horaire et aux différents points de prélèvement. Cette variation montre que dès le premier jour, la teneur en TAA augmente progressivement jusqu'au quatrième jour qui semble être le maximum de la semaine. Au cinquième jour la teneur diminue mais remonte progressivement jusqu'au septième jour.

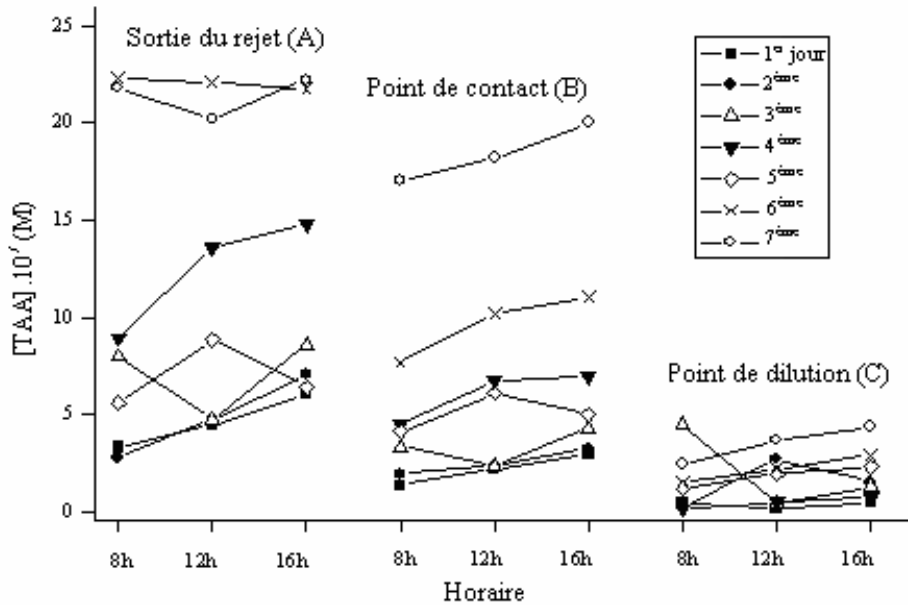


Figure 16: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Bab El Oued

b- Rejet de Hussein-Dey:

L'exploitation des résultats montre que la teneur atteint un pic maximum au deuxième jour puis elle diminue légèrement au troisième jour (figure 17). A partir du quatrième jour, la teneur augmente progressivement jusqu'au septième jour ou la teneur est maximale.

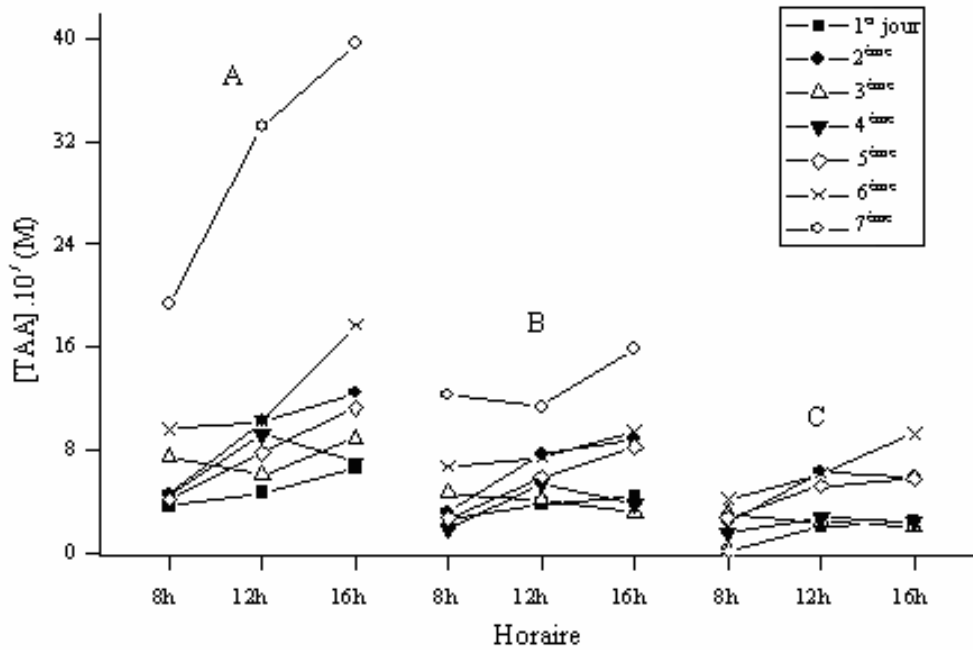


Figure 17: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Hussein Dey.

c- Rejet de Bordj El Kiffan :

Ce qui ressort de nos observations (figure 18) est que la teneur en TAA diminue à partir du 1<sup>er</sup> jour de prélèvement qui correspondrait aux teneurs les plus élevées durant les 7 jours d'échantillonnage. Notons que les courbes de type A sont toujours au-dessus des courbes de type B et C.

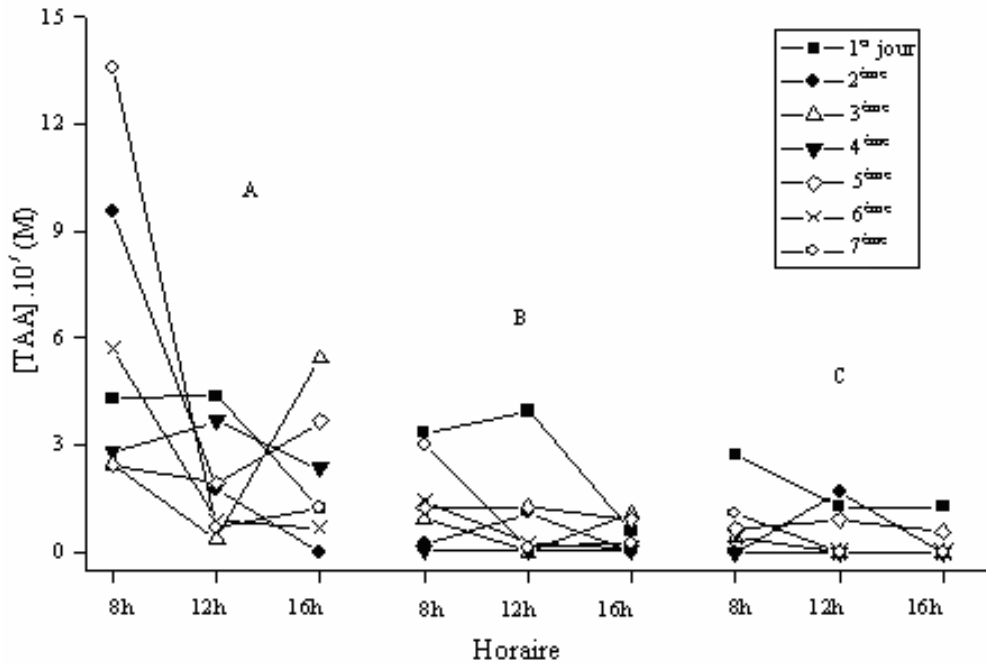


Figure 18: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Bordj El Kiffan.

d- Rejet de Ain Taya :

D'après la figure 19, nous constatons une variation de la teneur en TAA qui fluctue entre des valeurs minimales et maximales durant les sept (7) jours de prélèvement. Par contre, les teneurs déduites au 4<sup>ème</sup> jour semblent être les plus importantes.

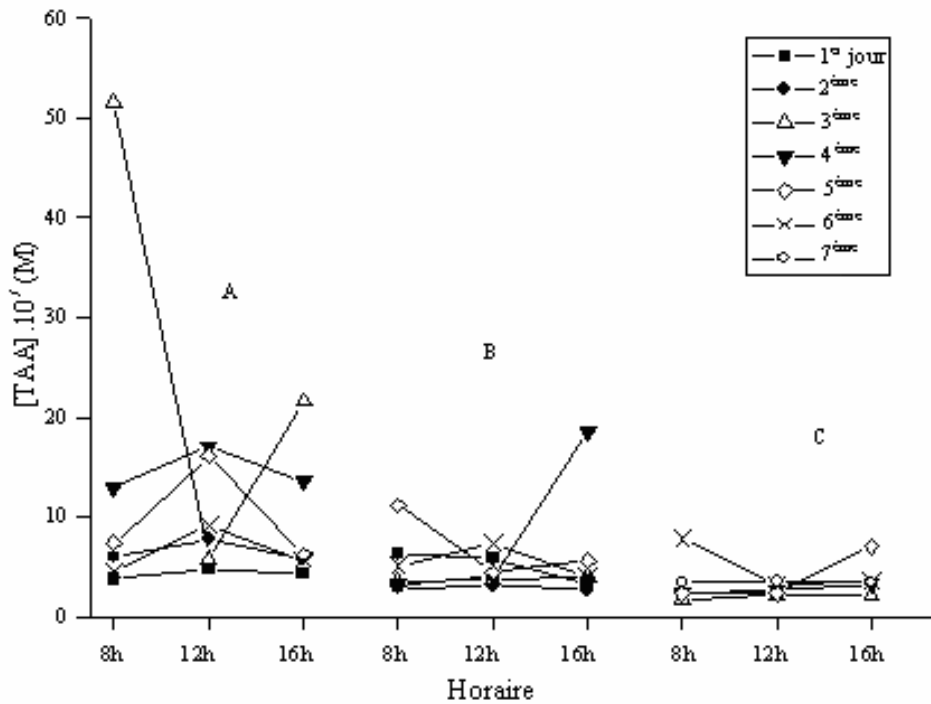


Figure 19: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Ain Taya.

### I-3-2-2- Variation de la teneur en TAA en fonction de l'heure de prélèvement

#### a- Rejet de Bab El Oued (figure 16)

Nous avons noté que la plus grande concentration en TAA déduite apparaît en fin d'après midi (16 h) durant les sept (7) jours de campagne aussi bien au point A qu'aux points B et C.

#### b- Rejet de Husein Dey (figure 17)

La tendance montre que le maximum de concentration en TAA se présente également à 16 h durant tous les jours d'échantillonnage aussi bien au point A qu'aux points B et C.

#### c- Rejet de Bordj El Kiffan (figure 18)

Dans ce rejet, nous avons noté que les teneurs maximales sont déduites à 8 heures du matin, avec une diminution progressive jusqu'à 16 h, aussi bien au point A qu'aux points B et C et pratiquement sur les sept (7) jours d'échantillonnage.

d- Rejet de Ain Taya (figure 19)

Dans ce rejet, nous avons noté que les teneurs maximales sont déduites en milieu de journée (12 h); ceci est valable aussi bien au point de prélèvement A qu'aux points B et C et durant les sept jours.

I-3-2-3-Variation de la teneur moyenne en TAA en fonction du jour de prélèvement:

a- Rejet de Bab El Oued:

D'après la figure 20, nous avons noté que les teneurs moyennes maximales sont déduites durant les 6<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> jours de campagne, avec une légère diminution pour celles du 6<sup>ème</sup> jour (exception faite pour le point A du sixième jour, qui est le maximum de la campagne).

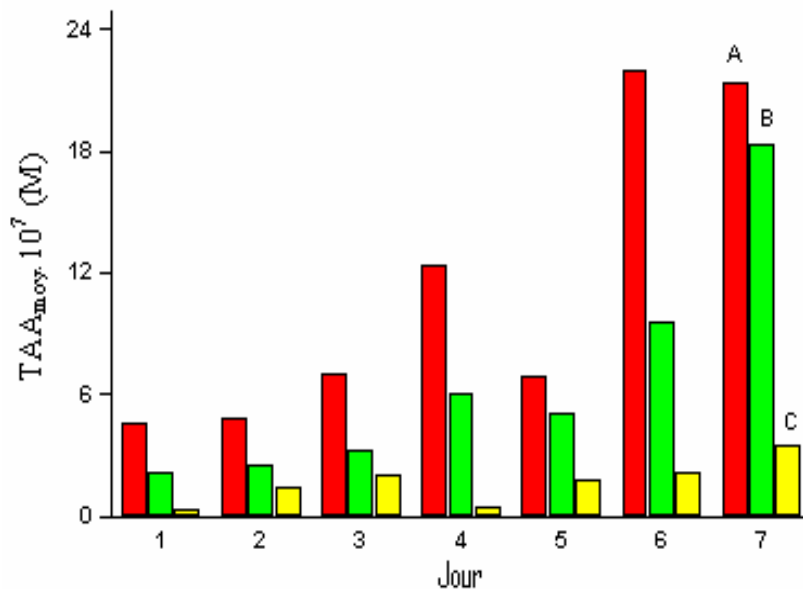


Figure 20: Variation de la concentration moyenne en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Bab El Oued.

b- Rejet de Hussein Dey:

cette variation confirme clairement la tendance du maximum qui se situe au septième jour (samedi) aussi bien au niveau du point A qu'aux points B et C (figure 21).

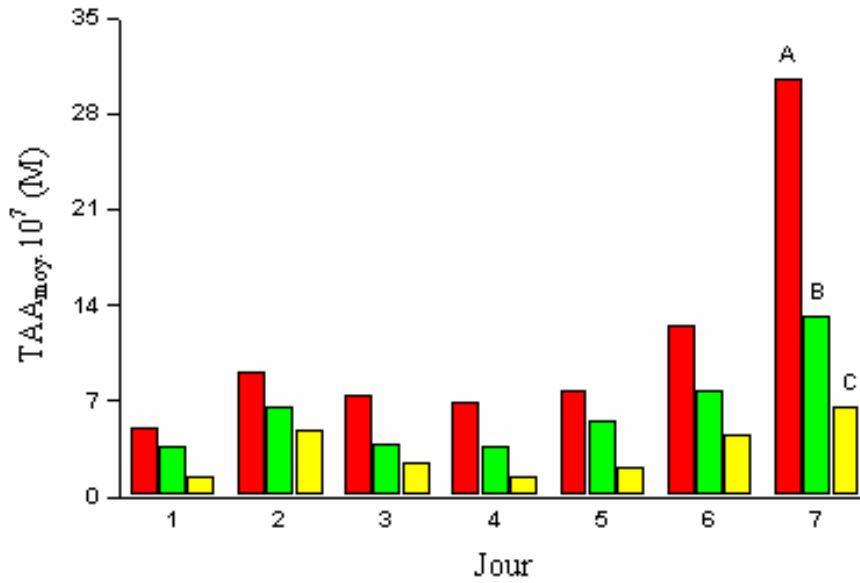


Figure 21: Variation de la concentration moyenne en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Hussein Dey.

c- Rejet de Bordj El Kiffan:

Dans ce rejet également, nous avons noté que les teneurs moyennes les plus importantes apparaissent durant deux jours de prélèvement, à savoir le 2<sup>ème</sup> et le 7<sup>ème</sup> jours (figure 22).

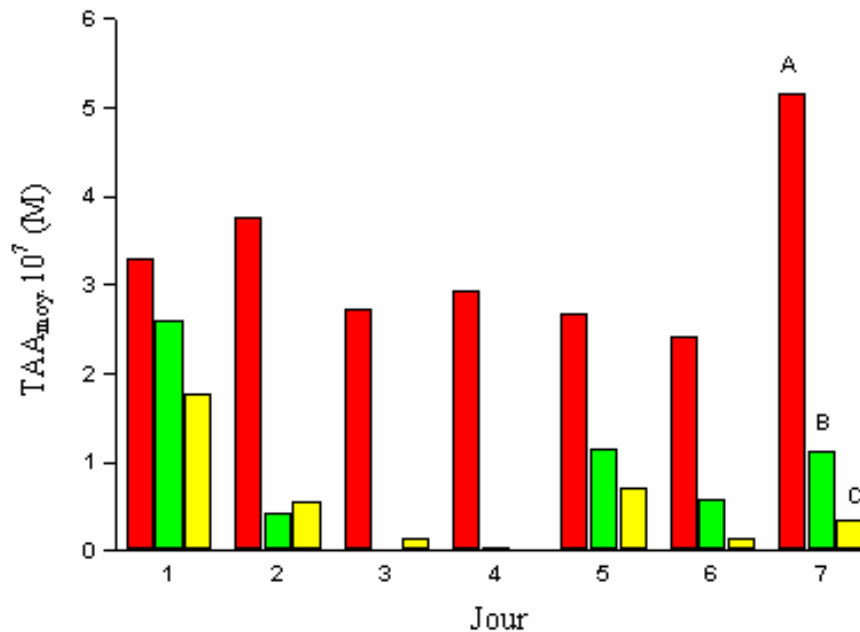


Figure 22: Variation de la concentration moyenne en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Bordj El Kiffan.

d- Rejet de Ain Taya:

Cette variation concernant ce rejet montre les teneurs moyennes maximales sont déduites au 4<sup>ème</sup> jour de campagne aussi bien au point A qu'aux points B et C (figure 23).

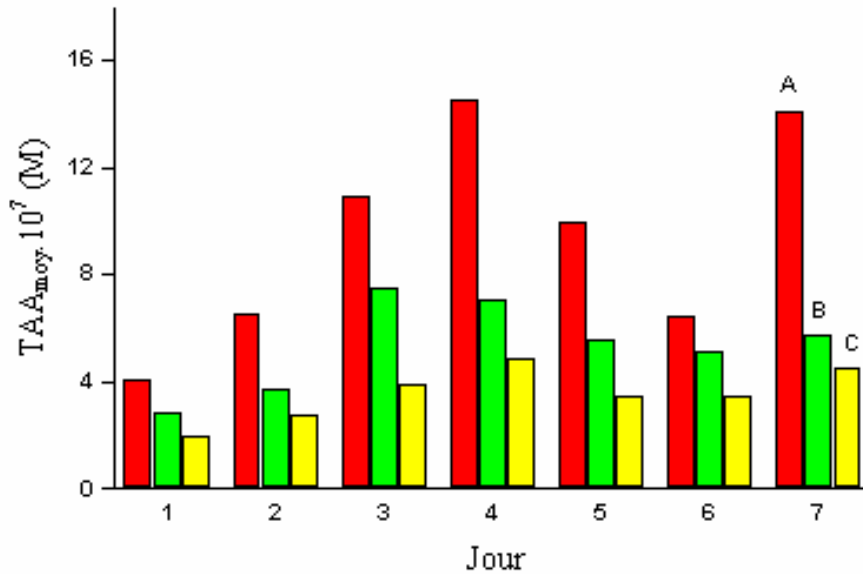


Figure 23: Variation de la concentration moyenne en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement pour le rejet de Ain Taya.

I-3-2-4- Variation de la teneur moyenne en TAA en fonction du rejet:

Pour donner un sens à cette variation, nous avons considéré les graphiques représentés dans les figures 24, 25 et 26. Nous avons constaté globalement que sur la même période d'échantillonnage, le premier rejet (Bab-El-Oued) s'illustre par l'importance des teneurs déduites, ceci mis à part quelques points singuliers. Cette observation est valable aussi bien au point A (figure 24 qu'aux points B (figure 25) et C (figure 26). A noter que la plus grande moyenne journalière se situe au 7<sup>ème</sup> jour pour les quatre rejets.

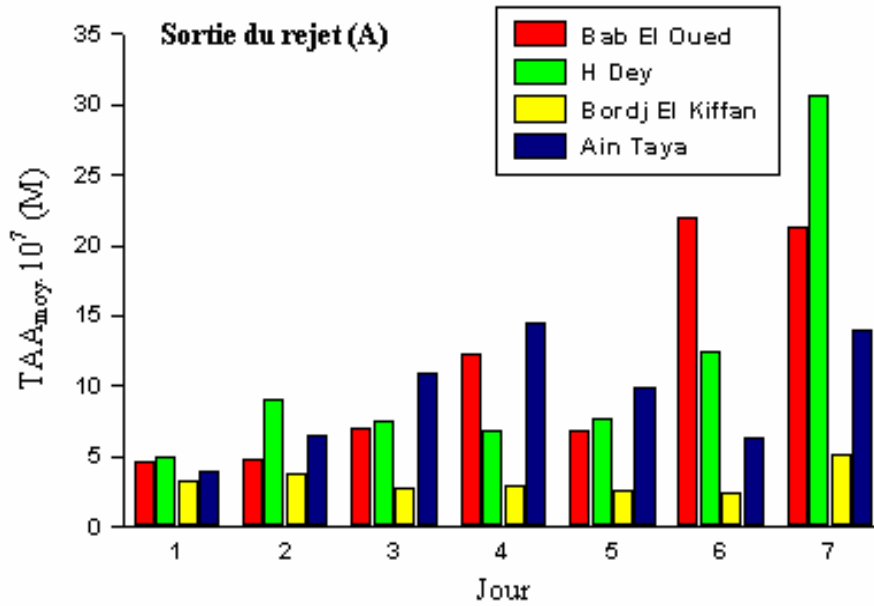


Figure 24: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement à la sortie du rejet (A).

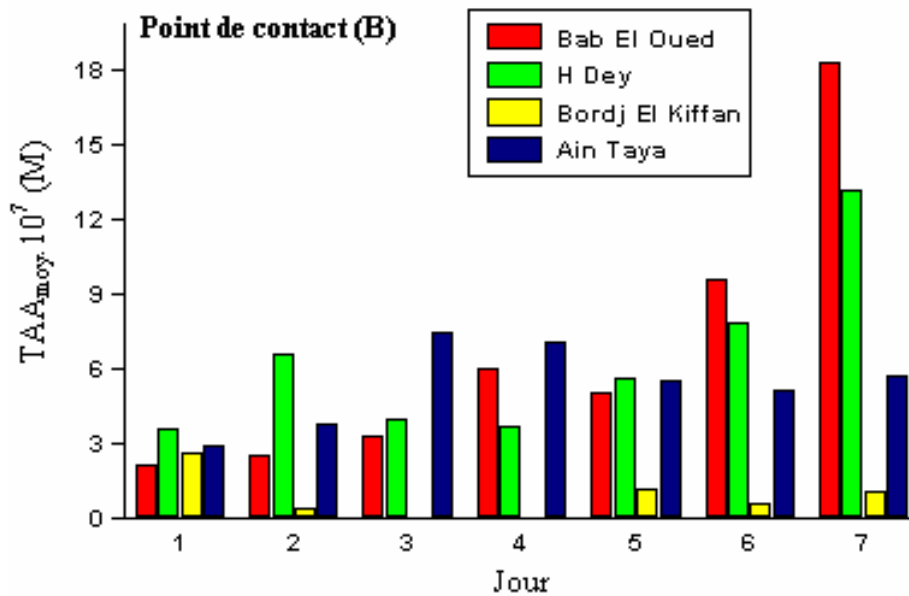


Figure 25: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement au point de contact (B).

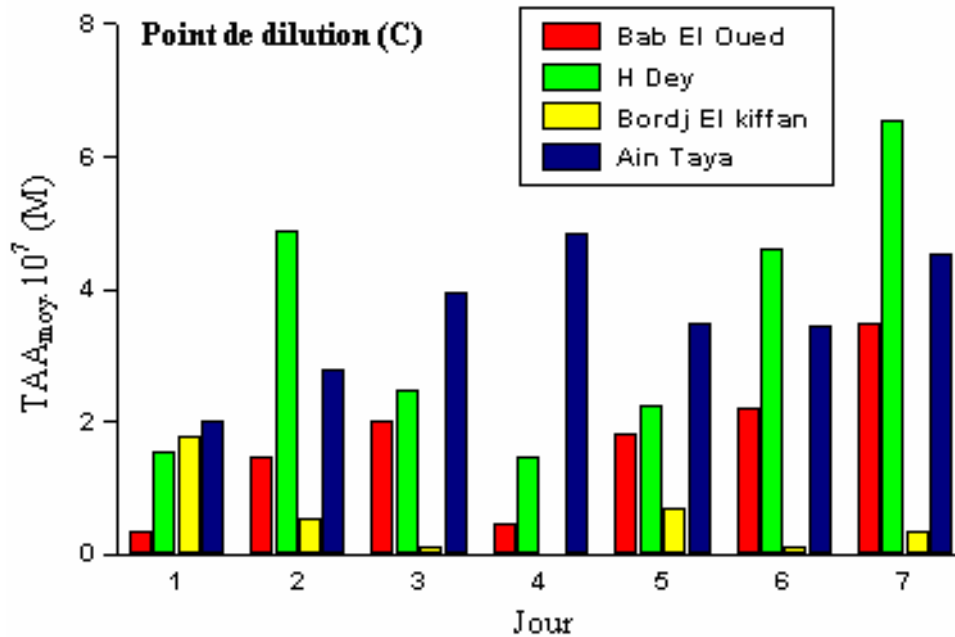


Figure 26: Variation de la concentration en tensioactifs anioniques en fonction du jour de prélèvement au point de dilution (C).

A partir de ces conclusions, et comparativement aux résultats déjà obtenus en 1998 lors d'un travail similaire, il est remarqué une diminution dans la valeur déduite en tensioactif anionique (à noter que la plus grande teneur déduite est de  $2,75 \cdot 10^{-6}$  M).

Une explication plausible pourrait justifier cette situation. Alger, comme d'autres villes connaît depuis quelques années le problème d'alimentation en eau (plan ORSEC). Vu cette difficulté, la plupart des ménages sont perturbés par le manque d'eau, ce qui engendre une utilisation spontanée de produits détergents dans les opérations de lavages. C'est probablement la raison pour laquelle les teneurs déduites sont anormalement élevées ou basses en fonction du paramètre étudié.

Sur les quatre rejets, il apparaît que celui de Bab-El-Oued présente les teneurs moyennes les plus élevées sur les sept jours du prélèvement. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce rejet est le plus important du point de vue débit, car situé dans une zone à forte agglomération. Le plus faible rejet est celui de Bordj-El-Kiffan, car situé dans une zone d'habitation de moindre importance en plus de son débit relativement faible.

Au terme de cette partie et dans le but de développer d'autres techniques de dosage, nous avons introduit la spectrofluorimétrie dans le dosage des composés tensioactifs anioniques en utilisant d'autres colorants fluorescents utilisés pour la première fois dans ces méthodes de dosage. Cette méthode connue pour sa sensibilité est très peu relatée dans la littérature.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Idouhar M., Dosage des tensioactifs anioniques en milieu très dilué et marin. Thèse de Magister, 1992, Université des Sciences et de la Technologie, Bab Ezzouar, Alger.
2. Wang L. K.; Panzardi, P. J., *Anal. Chem.*, 47, 8, 1975, 1472-1475.
3. Allan Moore W.; Colbeson R.A., *Anal. Chem.*, 2, 1956, 161-164.
4. Motomizu S.; Oshima M.; Kuroda T., *Analyst*, 113, 1988, 747-753.
5. Ueno K.; Kobayashi E.; Hobo T.; Suzuki S., *Bunseki Kagaku*, 36, 1987, 740-744.
6. Motomizu S.; Fujiwara S.; Fujiwara A.; Tōei K., *Anal. Chem.*, 54, 1982, 392-397.
7. Idouhar M.; Tazerouti A., *Chimica Oggi, Chemistry Today*, 2, 2007, 62-64.
8. Yamamoto K.; Motomizu S., *Analyst*, 112, 1987, 1405-1408.
9. Snedecor G.W.; Cochran W.G., *Statistical methods*, 6<sup>th</sup> edition, Paris, 1976.

CHAPITRE II:

**SPECTROFLUORIMETRIE**

La spectrofluorimétrie est une méthode de dosage basée sur l'extraction de tensioactifs anioniques par association avec un colorant organique fluorescent [1]. Les molécules fluorescentes ont la possibilité d'absorber et d'émettre à des longueurs d'onde différentes. L'avantage dans l'utilisation de ce type de molécules réside dans l'élimination de l'absorption de toute autre molécule que celle de l'agent fluorescent dans le même domaine de longueur d'onde d'absorption. Les composés tensioactifs anioniques peuvent alors être dosés à la longueur d'onde maximale d'émission du colorant. La spectrofluorimétrie offre également l'avantage de détecter toute émission aussi faible soit elle et obtenir l'intensité de fluorescence (relative) pour n'importe quel échantillon [1]. Les Rhodamines sont utilisées dans l'extraction de composés chélates [2, 3].

Nous nous sommes donc intéressé à l'utilisation des colorants de la famille des Rhodamines dans les mises au point et l'optimisation des méthodes d'extraction et de dosage de composés tensioactifs anioniques par Fluorimétrie. Dans le présent travail, nous avons utilisé trois (3) Rhodamines à savoir la Rhodamine B (Rh B), la Rhodamine 6G (Rh 6G) et la Rhodamine 800 (Rh 800), et sont testées pour la première fois dans ce type de dosage.

#### ***Principe général de dosage des tensioactifs anioniques par Spectrofluorimétrie :***

Le principe est simple, il s'agit de prendre une solution aqueuse de tensioactif anionique, à laquelle on ajoute une solution de colorant fluorescent. La combinaison (TAA)(C. fluo.) est extraite par un solvant organique et la paire d'ions soluble en phase organique est dosée par fluorimétrie à la longueur d'onde maximale d'émission du cation fluorescent après excitation. La procédure de dosage commence par la détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de la paire d'ions. Cette valeur permettra de déterminer la longueur d'onde qui servira à l'excitation de l'espèce à doser et permettra de déterminer la longueur d'onde maximale d'émission de la paire d'ions.

Nous résumons ce principe dans un schéma explicite (schéma 3) :

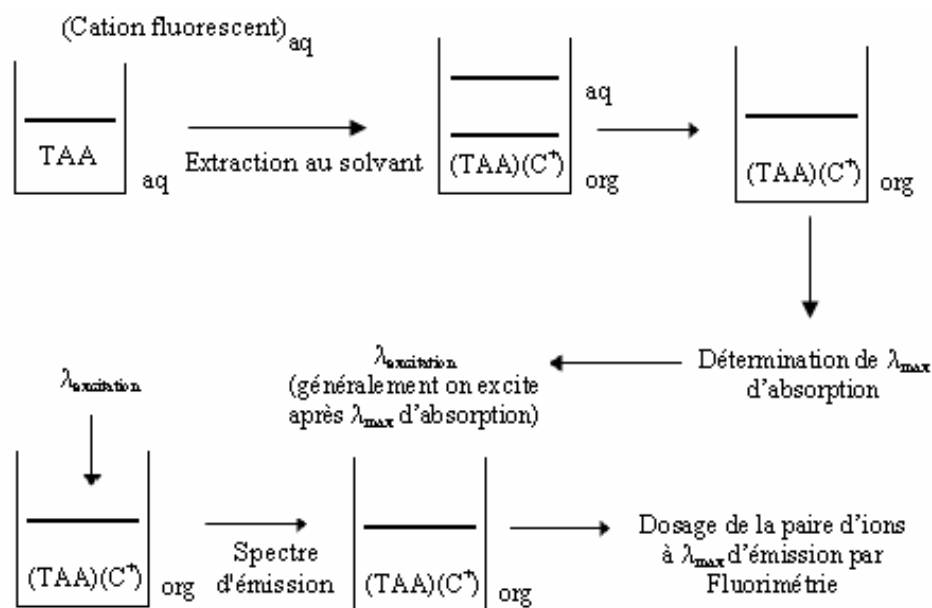


Schéma 3 : Principe d'extraction et de dosage des tensioactifs anioniques par Fluorimétrie

## II-1- RHODAMINE B

Les premiers travaux qui se sont intéressés à l'utilisation de colorants fluorescents pouvant extraire les tensioactifs et permettre leur dosage par fluorimétrie, ont utilisé la Rhodamine B [1] et la Safranine T [4] comme agents fluorescents. Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour mettre au point la méthode d'extraction et de dosage de composés tensioactifs anioniques par Spectrofluorimétrie, en utilisant la Rhodamine B.

### II-1- 1-PARTIE EXPERIMENTALE

#### II-1-1-1- Appareillage :

Toutes les mesures de l'intensité de fluorescence et spectres d'émission ont été faites sur un Fluorimètre de type PERKIN ELMER (cellule de référence de 1 cm de trajet optique contenant une solution de Rhodamine pure). Les spectres d'absorption UV-Visible ont été obtenus sur un Spectrophotomètre de type PERKIN ELMER, équipé de cellules de 1 cm de trajet optique. Tous les spectres d'absorption et d'émission sont enregistrés et traités sur un logiciel spécifique appelé DW 2000. Les mesures de pH ont été réalisées avec un pH-mètre

Taccussel équipé d'une électrode combinée au calomel et les tubes à extraction ont un volume de 20 mL.

#### *II-1-1-2- Réactifs:*

Colorant fluorescent: une solution mère de Rhodamine B (Rh B)(C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>, 98% pureté, Fluka) à 1,87.10<sup>-3</sup> M est préparée en dissolvant 0,9 g dans un litre d'eau distillée.

Les différentes solutions de RhB sont préparées par dilution à partir de la solution mère.

Tensioactifs anioniques de référence : Pour cette étude, nous avons considéré deux tensioactifs anioniques standard représentés par le dodécylsulfate de sodium (SDS) (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>, Na<sup>+</sup>, 99% pureté, Fluka) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBSS) (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SO<sub>3</sub>, Na<sup>+</sup>, 99% pureté, Fluka). Une solution mère de SDS à 2,18.10<sup>-3</sup> M est préparée en dissolvant 0,6 g dans un litre d'eau distillée pure. Les solutions étalons seront préparées à partir de la solution mère par dilution appropriée.

Solution d'acide chlorhydrique (HCl) (pur Merck) : une solution mère à 2,5 M est utilisée pour l'étude.

Les solvants d'extraction choisis sont le Benzène (89% pureté, Merck) et le Chloroforme (98% pureté, Fluka) utilisés sans purification au préalable. Dans toutes les mesures, de l'eau distillée (ultra pure, millipore) a été utilisée.

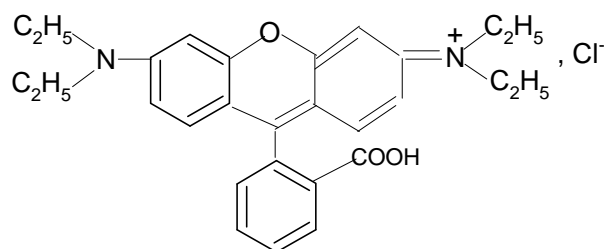
#### *II-1-1-3- Procédure d'extraction et de dosage*

Les premiers essais d'extraction et de dosage reposent sur la procédure utilisée dans la littérature (27) :

Prélever une prise d'essai de 10 mL de solution à 1,81.10<sup>-6</sup> M de tensioactif anionique de référence, ajouter 4 mL de Rhodamine B à 2,87.10<sup>-5</sup> M avec 1 mL de HCl à 0,5 M. Extraire avec un volume de 4 mL de Benzène pendant 2 minutes. Laisser reposer et recueillir la phase organique sur un tampon de laine de verre. Prendre la mesure spectrofluorimétrique à la longueur d'onde d'émission maximale de la Rhodamine B ( $\lambda_{exc} = 554$  nm,  $\lambda_{emi} = 585$  nm).

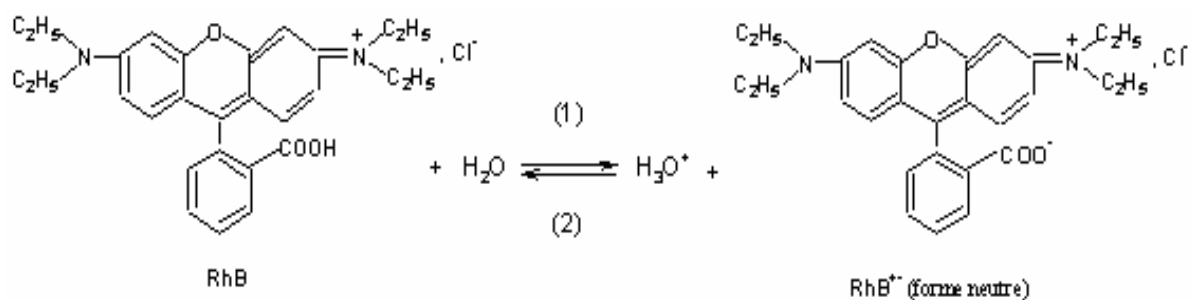
II-1-2- RESULTATS ET DISCUSSION

La Rhodamine B est colorant organique acide sous forme de sel chloré de structure:



RHODAMINE B (RhB)

D'après les travaux de base concernant l'utilisation de la Rhodamine B dans l'extraction de certaines espèces comme les chélates, la combinaison [(T.A.A.)(RhB)] doit être extraite en présence d'acide [2]. Sachant que la Rhodamine B est un colorant acide (pH d'une solution de RhB à  $5,87 \cdot 10^{-6} \text{ M} = 6,3$ ), sa dissociation dans l'eau donne lieu à l'équilibre suivant:



(Equation 4)

L'ajout d'acide à la solution de RhB augmentera la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  (déplacement dans le sens (2) dans l'équation 4) (figures 27 et 28). Aux valeurs de pH très faibles, la forme cationique ( $\text{RhB}^+$ ) peut être en équilibre avec une autre forme, c'est la forme lactonique incolore.

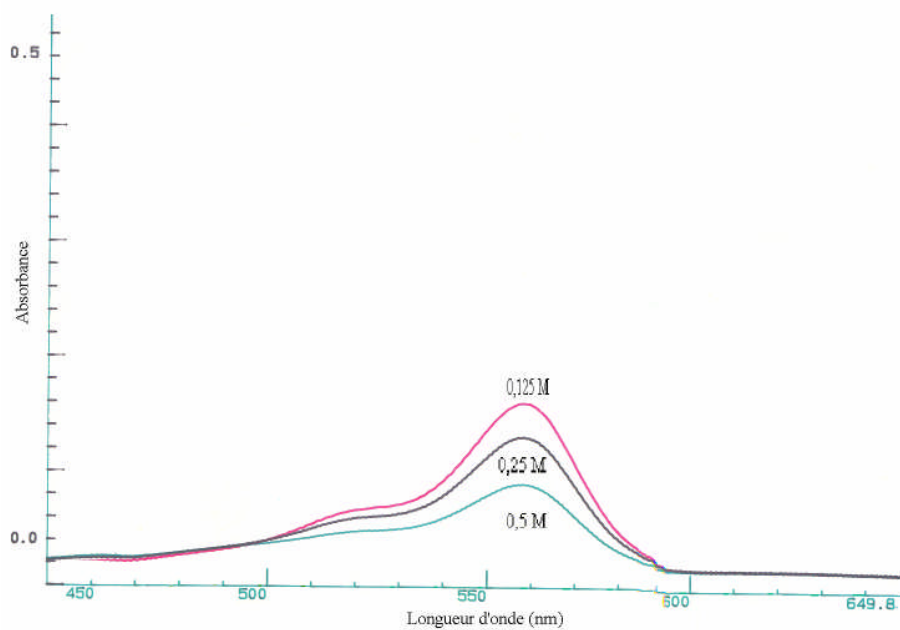
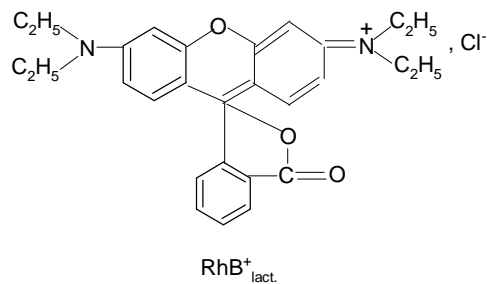
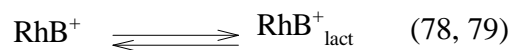


Figure 27: Spectres d'absorption de solutions de Rhodamine B en présence d'acide,  $[\text{RhB}] = 5,87 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .

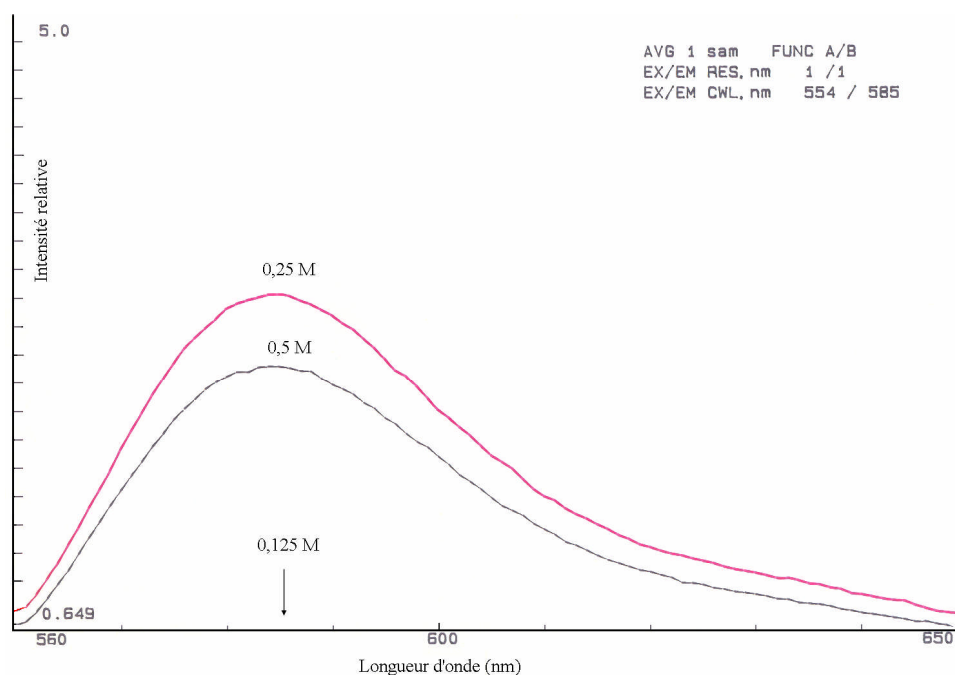
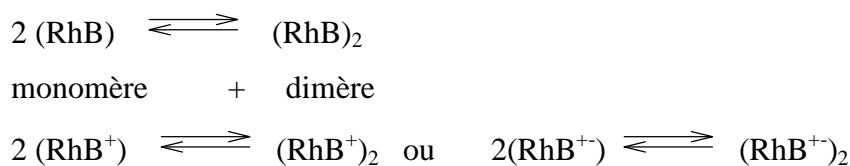


Figure 28: Spectres d'émission de solutions de Rhodamine B en présence d'acide  
 $[RhB] = 5,87 \cdot 10^{-6} M$ .

Le quenching de fluorescence est un phénomène qui diminue l'intensité de fluorescence d'une espèce. Visiblement, le passage d'une forme à une autre fait diminuer l'intensité de fluorescence, voire même l'extinction de fluorescence.

Un autre facteur peut avoir un effet de quenching de fluorescence de la solution aqueuse de RhB [5, 6]. En effet, la RhB en milieu aqueux peut donner lieu à l'équilibre suivant:



Si la forme dimère de RhB est présente en solution à des concentrations élevées en RhB, ceci expliquerait clairement la diminution de fluorescence [5]. En l'absence d'acide, l'interaction RhB-TAA peut conduire à la formation d'un type de structure sous forme d'agrégats micellaires [7], et pourrait être expliqué par le spectre d'émission d'une phase organique obtenue sans ajout d'acide où le spectre s'apparente à celui d'un essai à blanc réalisé avec HCl. Donc l'ajout d'acide permettra de libérer la forme cationique de RhB qui servira à extraire les tensioactifs anioniques (figure 29).

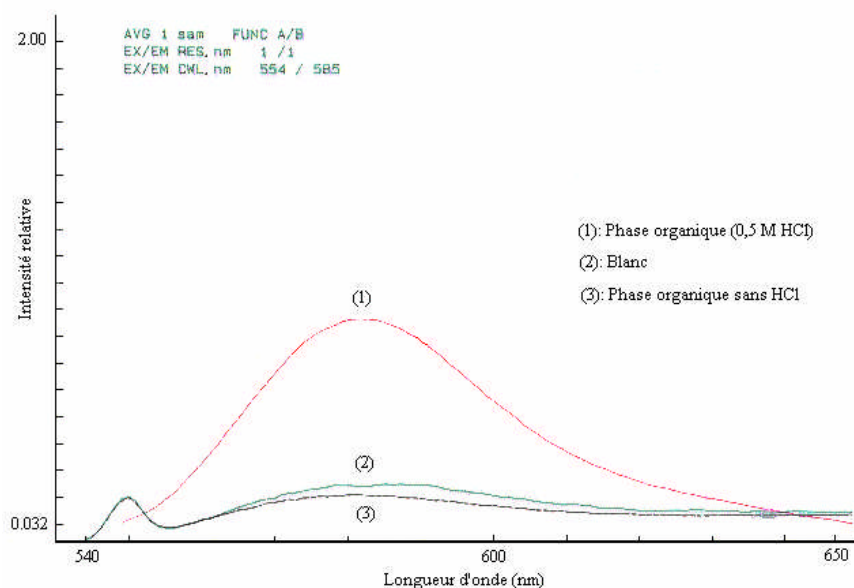


Figure 29: Spectres d'émissions de phases organiques en présence et en absence d'acide  
 ([SDS]=  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M, [RhB]=  $5,87 \cdot 10^{-6}$  M).

Nous remarquons que plus le milieu est acide, plus la forme cationique est libérée et plus les TAA sont extraits (spectres 30, 31 et 32).

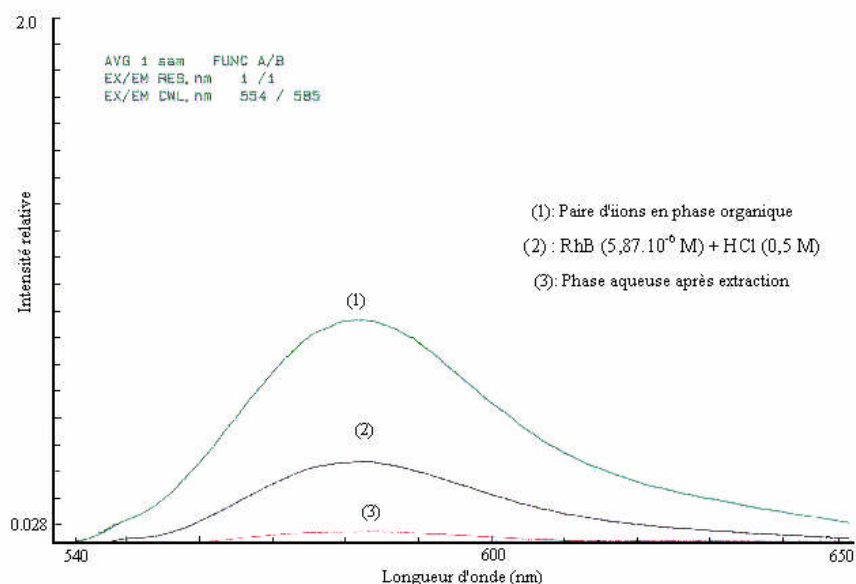


Figure 30: Spectres d'émission de

- La paire d'ions (SDS)(RhB<sup>+</sup>) ([SDS]=  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M, [RhB]=  $5,87 \cdot 10^{-6}$  M).
- D'une solution de Rhodamine en présence d'acide à 0,5 M.
- De la phase aqueuse après extraction.

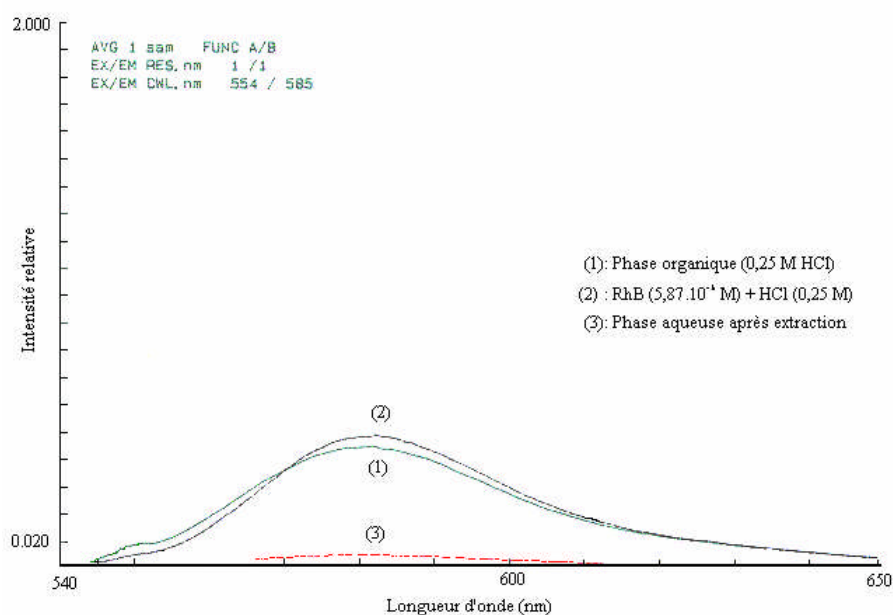


Figure 31: Spectres d'émission de

- La paire d'ions (SDS)(RhB<sup>+</sup>) ([SDS]=  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M, [RhB]=  $5,87 \cdot 10^{-6}$  M).
- D'une solution de Rhodamine en présence d'acide à 0,25 M.
- De la phase aqueuse après extraction.

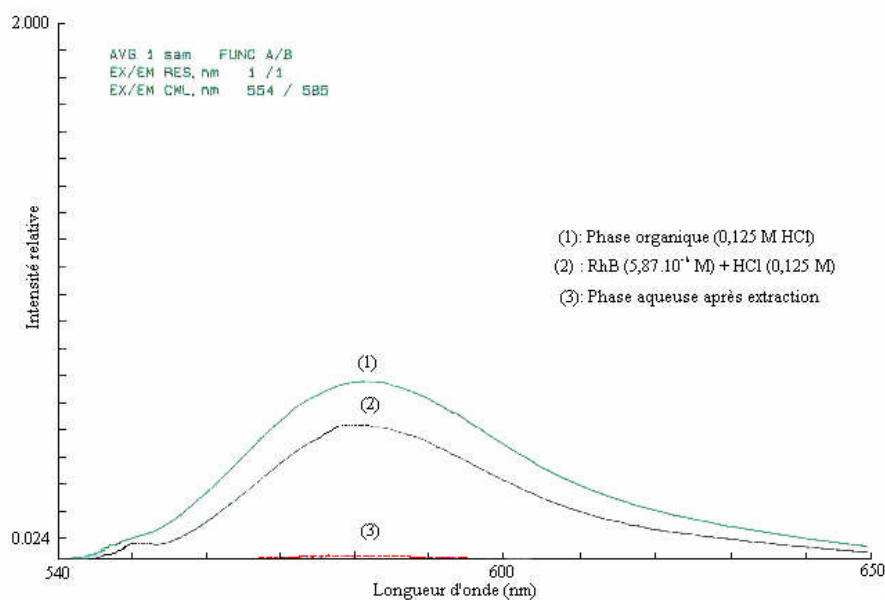


Figure 32: Spectres d'émission de la paire d'ions (SDS)(RhB<sup>+</sup>) [SDS]=  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M, [RhB]=  $5,87 \cdot 10^{-6}$  M (1) ; d'une solution de Rhodamine en présence d'acide à 0,125 M (2) ; de la phase aqueuse après extraction (3).

Les spectres d'absorption UV de la RhB (seule) et en présence d'acide, montrent un déplacement de la longueur d'onde d'absorption maximale (figure 33).

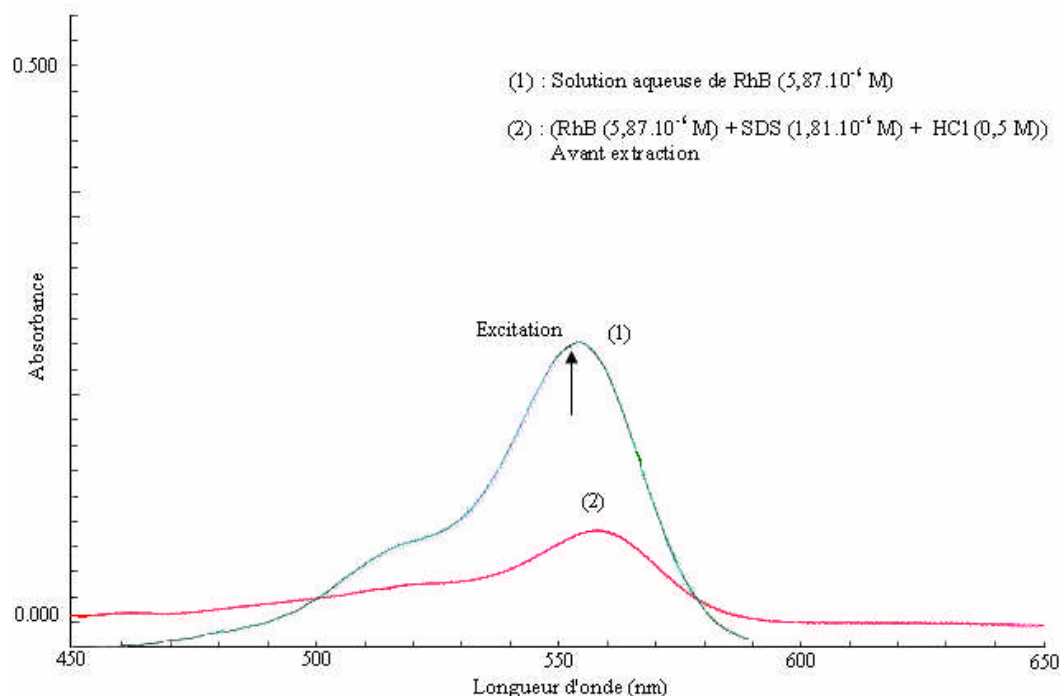


Figure 33: Spectres d'absorption de :

- Solution aqueuse de Rhodamine B seule ( $5,87 \cdot 10^{-6}$  M).
- Mélange de RhB ( $5,87 \cdot 10^{-6}$  M) + SDS ( $1,81 \cdot 10^{-6}$  M) + HCl (0,5 M) avant extraction.

En résumé, l'utilisation de la RhB comme agent fluorescent dans l'extraction des TAA doit se faire en milieu acide.

Les spectres d'absorption et d'émission de la RhB seule (UV: figure 33, Emission : figure 28) et la RhB complexée (UV: figure 34, Emission: figure 30) en présence d'acide, montrent bien que la combinaison [(RhB)(T.A.A.)] est réellement extraite en milieu acide.

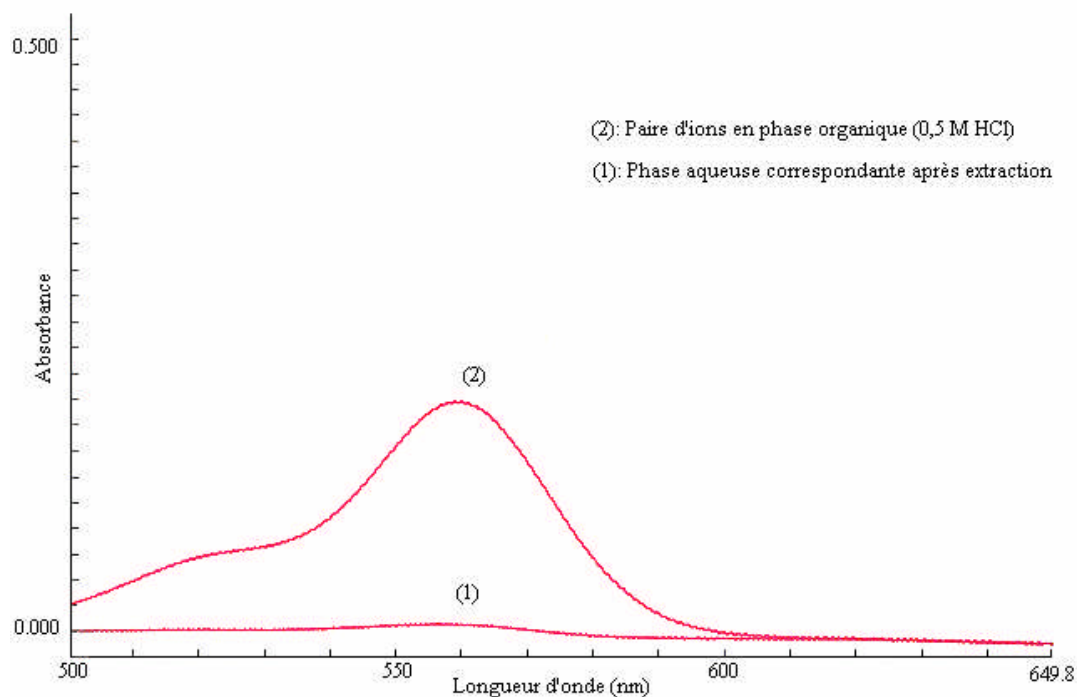


Figure 34: Spectres d'absorption de :

- La paire d'ions en phase organique ( $[SDS]= 1,81 \cdot 10^{-6}$  M,  $[RhB]= 5,87 \cdot 10^{-6}$  M,  $[HCl]= 0,5$  M).
- Phase aqueuse après extraction

Ayant confirmé la nécessité d'extraire les tensioactifs par la Rhodamine B en présence d'un milieu acide, il est très important de fixer tous les paramètres influents sur l'extraction et le dosage des TAA par la Rhodamine B.

#### II-1-2-1- Extraction de la paire d'ions en fonction du pH :

Le milieu acide indispensable à l'extraction de la paire d'ions est fonction de la valeur de son pH à laquelle correspond le maximum d'extraction. Pour cela, nous avons considéré une série d'essais d'extraction de SDS à  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M pour une teneur en RhB équivalente à  $2,87 \cdot 10^{-5}$  M en faisant varier le pH du milieu de 0,1 à 0,5.

Le graphe représentant l'intensité de fluorescence relative en fonction du pH (figure 35) montre que le maximum d'extraction (intensité maximale de fluorescence) est obtenu à  $pH = 0,31$ .

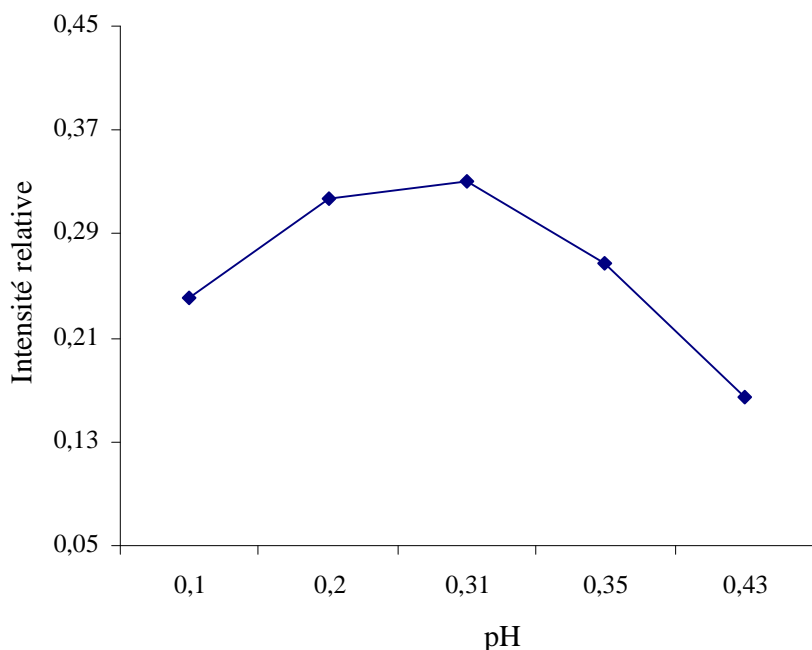


Figure 35: Variation de l'intensité relative en fonction du pH du milieu  
 ([SDS]=  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M, [RhB]=  $2,87 \cdot 10^{-5}$  M).

#### II-1-2-2- Extraction en fonction du temps d'agitation

Afin d'obtenir une extraction quantitative, il est très important de fixer le temps d'agitation nécessaire pour l'obtention de la paire d'ions. Pour cela, nous avons réalisé une série d'essais d'extraction en faisant varier le temps de 1 à 4 minutes en fonction des conditions initiales déjà considérées.

[SDS]=  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M.

[RhB]=  $5,87 \cdot 10^{-6}$  M.

[HCl]= 0,5 M.

La figure 36 donne la variation de l'intensité relative de fluorescence de la paire d'ions en fonction du temps d'agitation. Nous notons que l'extraction est maximale pour un temps d'agitation correspondant à 2 minutes.

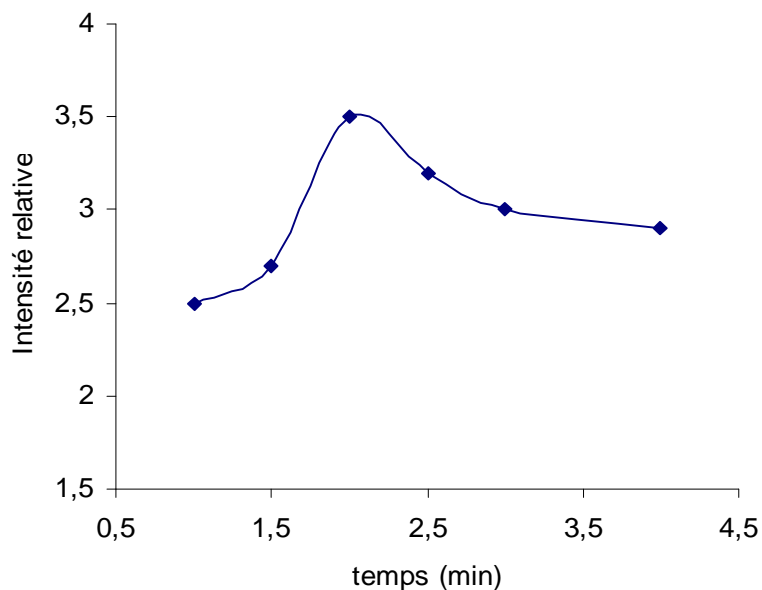


Figure 36: Variation de l'intensité relative de fluorescence de la paire d'ions en fonction du temps d'agitation ( $[SDS]= 1,81.10^{-6}$  M,  $[RhB]= 5,87.10^{-6}$  M,  $[HCl]= 0,5$  M).

#### *II-1-2-3- Extraction en fonction du volume et de la nature du solvant*

Pour réussir une extraction quantitative, il est très important de déterminer la quantité optimale de solvant d'extraction à utiliser. Tous les essais d'extraction ont été conduits avec le benzène. Pour cela nous avons fait varier la quantité de solvant en fonction des conditions initiales ( $[SDS]= 1,81.10^{-6}$  M,  $[RhB]= 5,87.10^{-6}$  M).

Comme le montre la figure 37, nous observons que l'extraction est maximale pour un volume de solvant compris entre 3 et 4 mL de benzène.

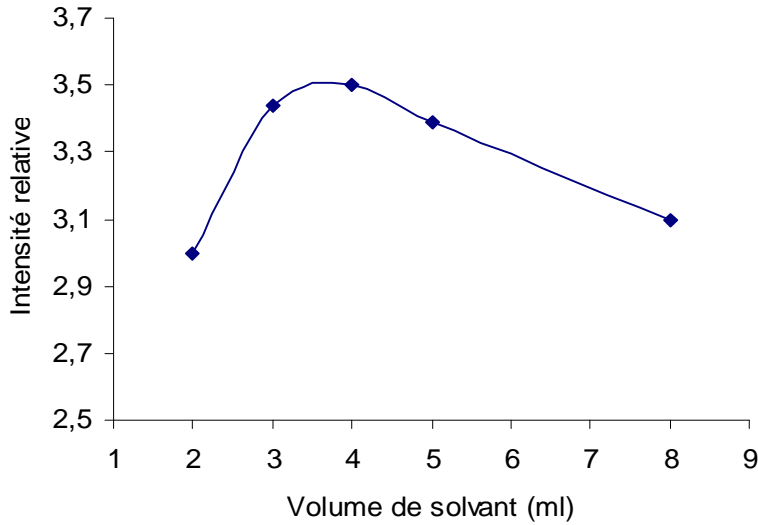


Figure 37: Variation de l'intensité relative de fluorescence de la paire d'ions en fonction du volume de solvant.

Néanmoins, nous avons introduit le chloroforme comme deuxième solvant d'extraction et qui est souvent utilisé pour ce type d'extractions. En appliquant la procédure d'extraction et de dosage avec la même quantité de chloroforme comme solvant, nous avons obtenu les spectres d'absorption et d'émission de l'espèce extraite (figures 38 et 39).

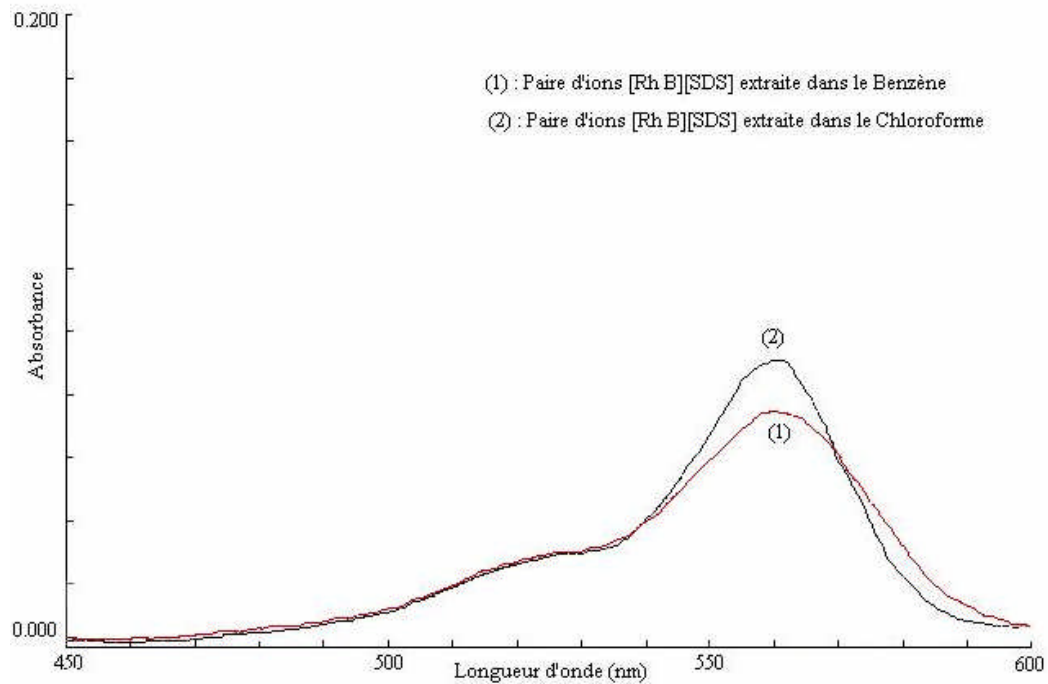


Figure 38: Spectres d'absorption de la paire d'ions obtenus dans le Benzène (1) et dans le Chloroforme (2).

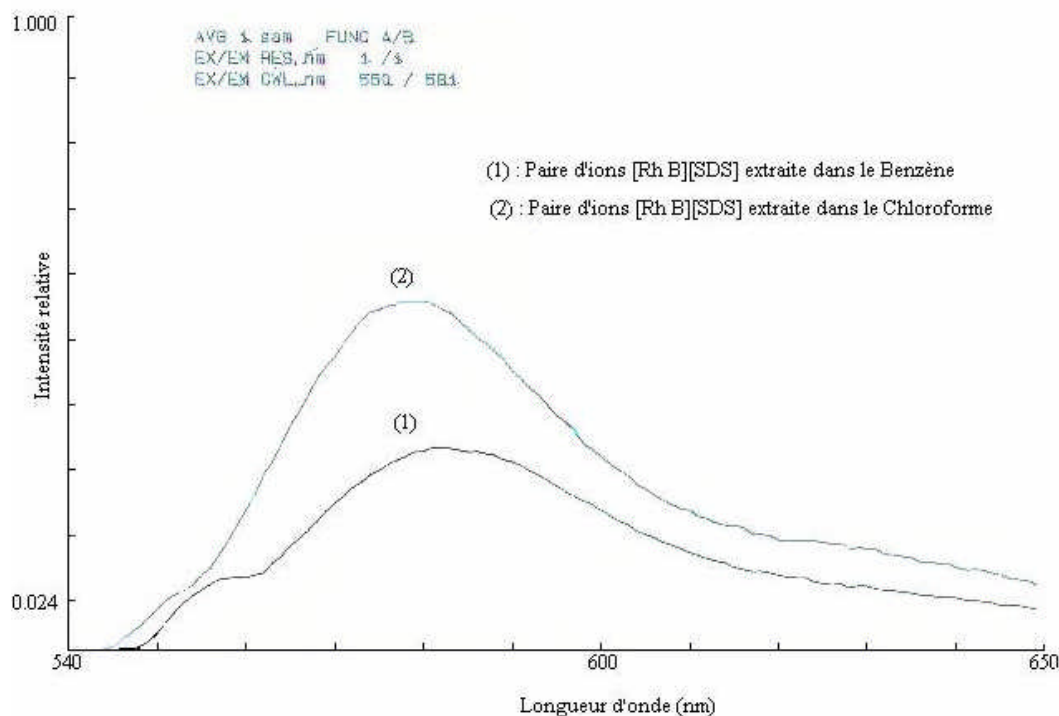


Figure 39: Spectres d'émission de la paire d'ions obtenus dans le Benzène (1) et dans le Chloroforme (2).

Le spectre d'absorption obtenu dans le chloroforme présente la même bande d'absorption maximale que dans le benzène. Le spectre d'émission présente aussi les mêmes bandes d'émission maximale aussi bien dans le chloroforme que dans le benzène. Il est donc permis de conclure que l'extraction de la paire d'ions (SDS)(Rh B) est possible avec l'utilisation du chloroforme comme solvant d'extraction. Néanmoins, nous avons remarqué lors de nos différents essais avec le chloroforme que les résultats obtenus ne semblent pas reproductibles, et plus précisément en émission.

#### II-1-2-4- Variation du volume d'échantillon

Nous avons fait varier le volume d'échantillon de 1 à 15 mL en fonction des conditions initiales déjà considérées. Les premières observations montrent que les essais d'extraction et de dosage réalisés avec les différents volumes donnent des résultats aléatoires et non reproductibles, sauf pour les deux volumes de 4 et 10 mL qui semblent répondre de façon positive.

Afin de déterminer le volume adéquat, nous avons réalisé un étalonnage avec chaque volume pour une série de concentrations en SDS.

La figure 40 montre les deux courbes d'étalonnage obtenues pour chaque volume d'échantillon.

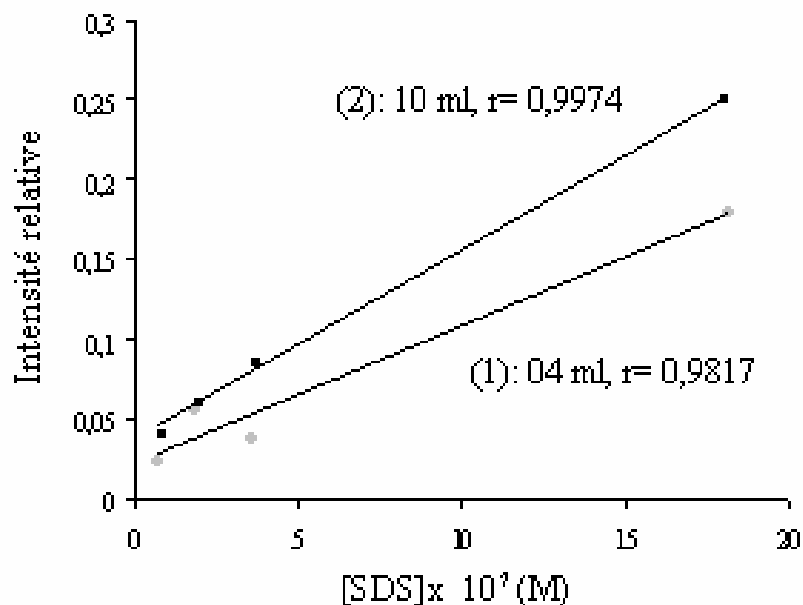


Figure 40: Variation de l'intensité relative de fluorescence en fonction de la concentration en SDS pour deux volumes d'échantillon.

(1) : volume de 4 mL.

(2) : volume de 10 mL.

Nous remarquons que les étalonnages présentent des réponses linéaires différentes. Le coefficient de régression obtenu pour 10 mL est plus important ( $r= 0,9974$ ) que celui donné avec 04 ml ( $r= 0,9817$ ), ce qui montre clairement que la réponse du fluorimètre va dans le même sens croissant avec la concentration en SDS, de façon plus linéaire.

#### II-1-2-5- Etalonnage

Dans le système Rhodamine B - Benzène, la paire d'ions formée entre le colorant et le dodécylsulfate de sodium présente un maximum d'émission à 581 nm. La courbe d'étalonnage obtenue en utilisant la procédure d'extraction et de dosage pour une série de

solutions étalons allant de 0 à  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M en dodécylsulfate de sodium donne une droite de régression d'équation :

$$I_R = 1,17 \cdot 10^5 C + 0,038 \quad (\text{Equation 5})$$

Avec une valeur de coefficient de corrélation  $r = 0,9974$ .

#### *II-1-2-6- Précisions et limite de détection*

La précision de la méthode est estimée par la détermination de l'erreur relative standard (ERS %). Les résultats obtenus montrent que la précision est inférieure à 7,5% pour  $3,60 \cdot 10^{-8}$  M et atteint 2% pour  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M en dodécylsulfate de sodium. La valeur de la limite de détection est déterminée par rapport à l'essai à blanc. La valeur déduite est de  $4 \cdot 10^{-8}$  M en dodécylsulfate de sodium.

Au terme de ce travail, nous pouvons dire que l'extraction des TAA par la Rh B en présence d'acide montre des résultats encourageants et prometteurs avec des précisions assez importantes et une limite de détection très significative. Afin d'obtenir des extractions quantitatives des TAA, nous avons introduit la Rhodamine 6G testée pour la première fois comme deuxième agent fluorescent.

## II-2-RHODAMINE 6G

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation des molécules homologues de la Rhodamine B, qui pourront aussi servir comme colorants fluorescents capables d'extraire et doser les tensioactifs anioniques. Nous avons testé pour la première fois deux molécules dérivées de la famille des Rhodamines à savoir la Rhodamine 6G et la Rhodamine 800.

En se basant sur le même principe général d'extraction et de dosage des TAA par fluorimétrie, nous avons reconduit en premier lieu le même protocole expérimental que celui utilisé pour la Rhodamine B.

### II-2-1-PARTIE EXPERIMENTALE

#### *II-2-1-1- Appareillage :*

Nous avons utilisé le même appareillage que pour la Rhodamine B

#### *II-2-1-2- Réactifs:*

Colorant fluorescent: une solution mère de Rhodamine 6G (Rh 6G)(  $C_{28}H_{31}N_2O_3$ ,  $Cl^-$ , 98% pureté, Fluka) à  $1,87 \cdot 10^{-3}$  M est préparée en dissolvant 0,9 g dans un litre d'eau distillée.

Les différentes solutions de Rh 6G sont préparées par dilution à partir de la solution mère.

Tensioactifs anioniques de référence: Pour cette étude, nous avons considéré un tensioactif anionique standard représenté par le dodécylsulfate de sodium (SDS) ( $C_{12}H_{25}OSO_3$ ,  $Na^+$ , 99% pureté, Fluka). Une solution mère de SDS à  $2,18 \cdot 10^{-3}$  M est préparée en dissolvant 0,6 g dans un litre d'eau distillée pure, les solutions étalons seront préparées à partir de la solution mère par dilution appropriée.

Solution d'acide chlorhydrique (pur Merck): une solution mère à 2,5 M est utilisée pour l'étude.

Les solvants d'extraction choisis sont le benzène (89% pureté, Merck) et le chloroforme (98% pureté, Fluka) utilisés sans purification au préalable. Dans toutes les mesures, de l'eau distillée (ultra pure, millipore) a été utilisée.

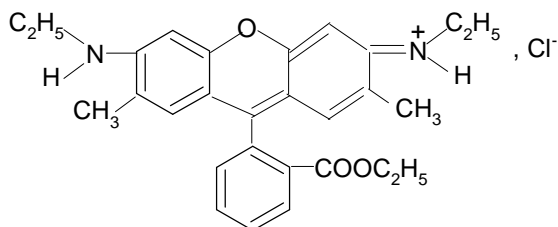
#### II-2-1-3- Procédure d'extraction et de dosage

Les premiers essais d'extraction et de dosage reposent sur la même procédure utilisée pour la Rhodamine B :

Prélever une prise d'essai de 10 mL de solution à  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M de tensioactif anionique de référence, ajouter 4 mL de Rhodamine 6G à  $2,08 \cdot 10^{-5}$  M. Extraire avec un volume de 4 mL de Benzène pendant 2 minutes. Laisser reposer et recueillir la phase organique sur un tampon de laine de verre. Prendre la mesure spectrofluorimétrique à la longueur d'onde d'émission maximale de la Rhodamine 6G ( $\lambda_{exc} = 525$  nm,  $\lambda_{emi} = 559$  nm).

## II-2-2- RESULTATS ET DISCUSSION

La Rhodamine 6G est un colorant organique acide sous forme de sel chloré de structure:



RHODAMINE 6G (Rh 6G)

Le spectre d'absorption de la Rhodamine 6G présente une bande d'absorption maximale à 527 nm (figures 41 et 42), et pour obtenir le spectre d'émission, nous avons excité la molécule à 525 nm et la longueur d'onde d'émission correspondante se situe à 559 nm (figures 43 et 44).

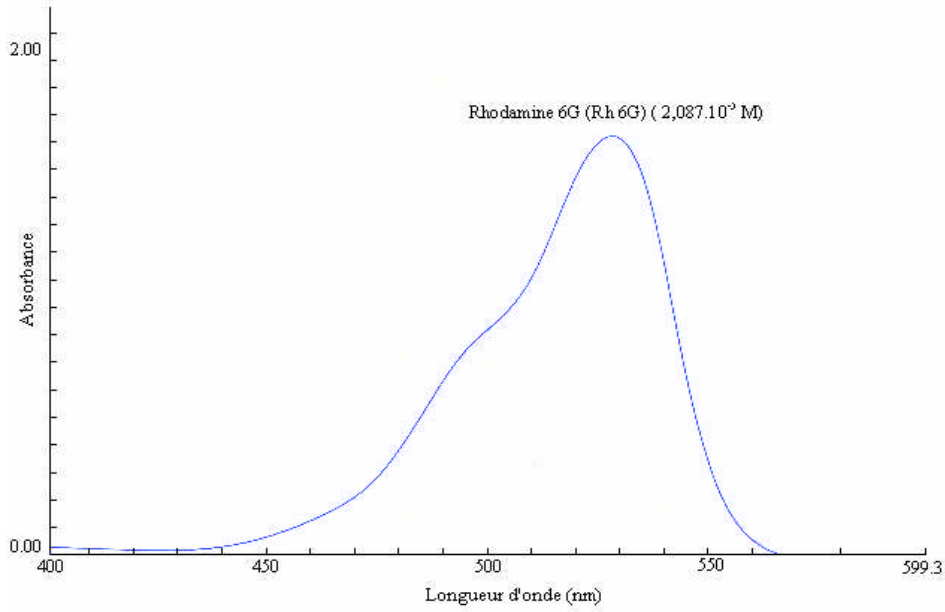


Figure 41: Spectre d'absorption d'une solution de Rhodamine 6G à  $2,08 \cdot 10^{-5}$  M.

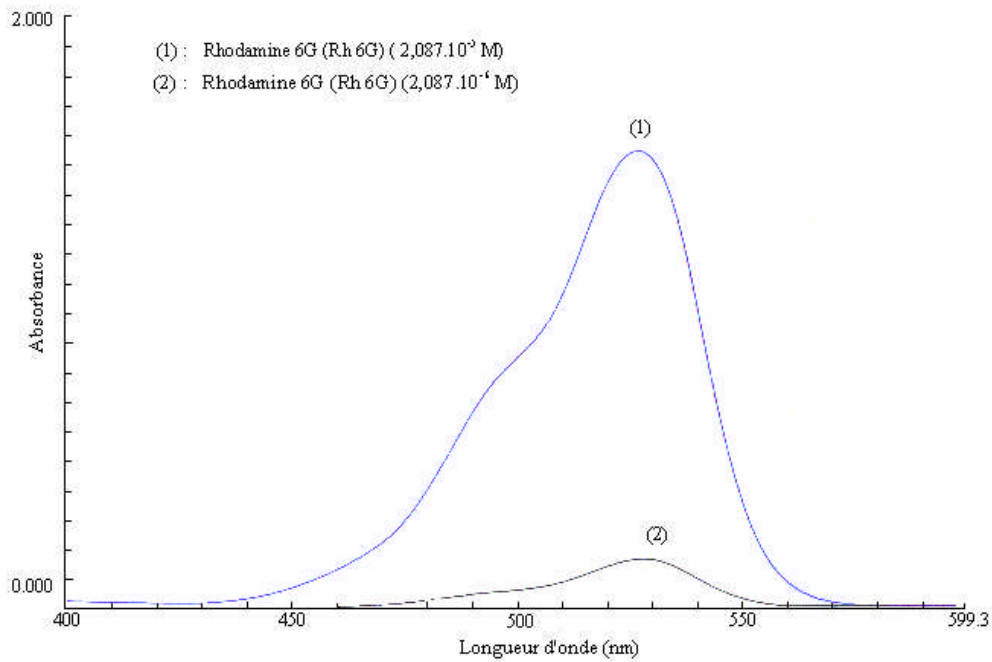


Figure 42: Spectres d'absorption de solutions de Rhodamine 6G à différentes concentrations

(1) : solution de Rh 6G à  $2,08 \cdot 10^{-5}$  M.

(2) : solution de Rh 6G à  $2,08 \cdot 10^{-6}$  M.

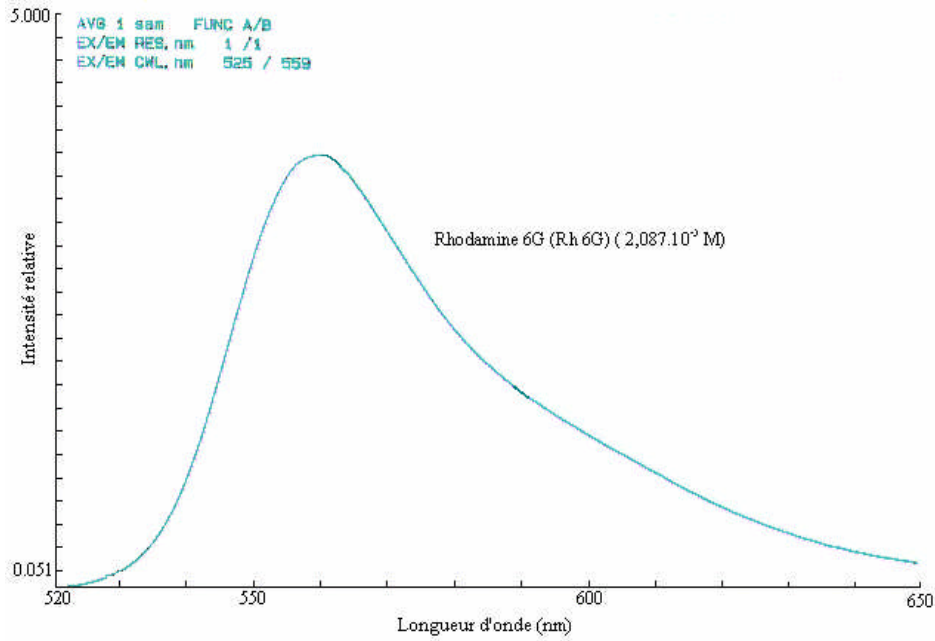


Figure 43: Spectre d'émission d'une solution de Rhodamine 6G à  $2,08 \cdot 10^{-5}$  M.

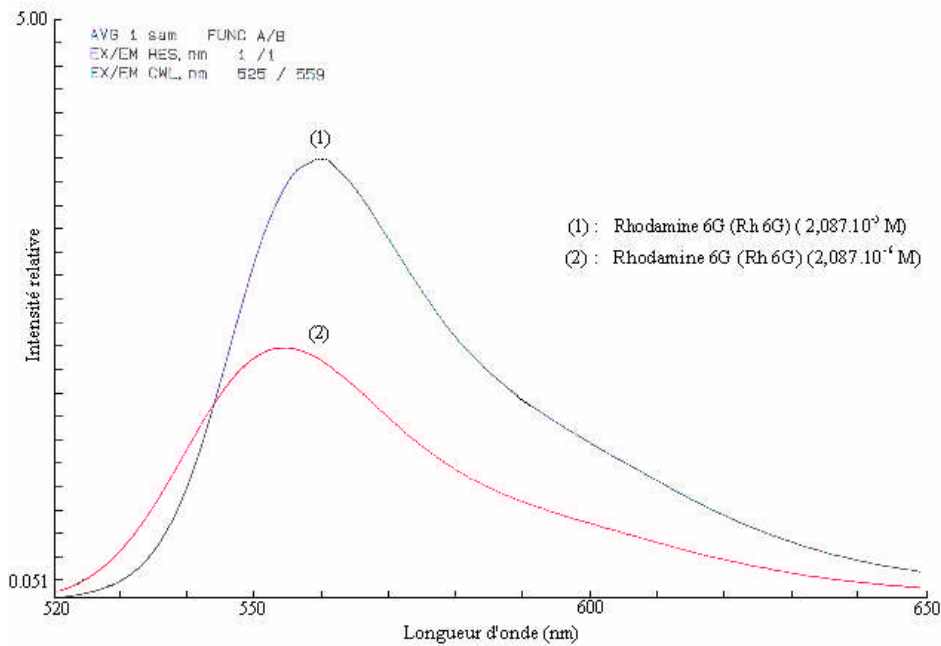


Figure 44: Spectres d'émission de solutions de Rhodamine 6G à différentes concentrations

(1): solution de Rh 6G à  $2,08 \cdot 10^{-5}$  M.

(2): solution de Rh 6G à  $2,08 \cdot 10^{-6}$  M.

II-2-2-1- Effet de l'ajout de l'acide sur la Rhodamine 6G

Afin de voir si l'ajout d'acide chlorhydrique sur une solution de Rhodamine 6G a un effet sur la structure, nous avons ajouté des quantités différentes d'acide à 2,5 M sur une solution de Rhodamine 6G à  $2,087 \cdot 10^{-6}$  M (figure 45).

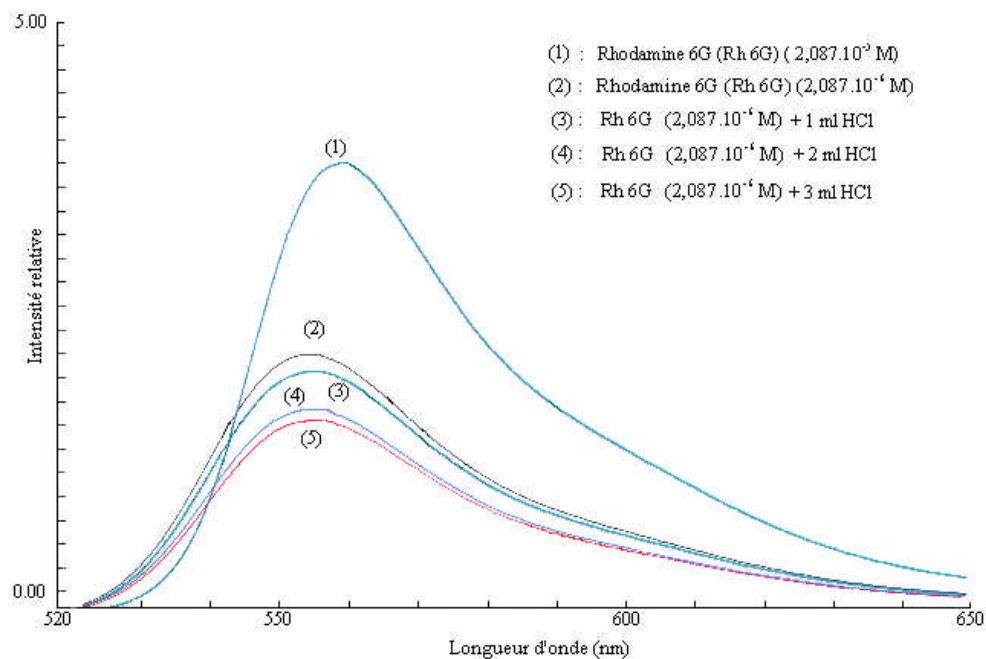
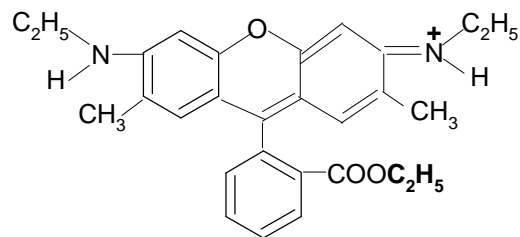


Figure 45: Spectres d'émission de solutions de Rhodamine 6G avec ajout de quantités de HCl

- (1) Solution de Rh 6G seule  $2,08 \cdot 10^{-5}$  M
- (2) : Solution de Rh 6G seule  $2,08 \cdot 10^{-6}$  M
- (3) : Solution de Rh 6G ( $2,08 \cdot 10^{-6}$  M) + 1 ml de HCl à 2,5 M.
- (4) : Solution de Rh 6G ( $2,08 \cdot 10^{-6}$  M) + 2 ml de HCl à 2,5 M.
- (5) : Solution de Rh 6G ( $2,08 \cdot 10^{-6}$  M) + 3 ml de HCl à 2,5 M.

Nous observons que l'ajout d'acide sur une solution de Rhodamine 6G n'a pas beaucoup ou pas d'effet sur le spectre d'émission. Cependant, nous remarquons une légère diminution de l'intensité relative par rapport à une solution de Rh 6G et un très léger déplacement de la longueur d'onde d'émission (de 3 à 4 nm). Ainsi, l'ajout d'acide ne modifie pas la structure de la Rhodamine 6G qui reste sous sa forme cationique car le site de protonation initialement présent sur la Rhodamine B est bloqué par un groupement éthyl ( $-C_2H_5$ ) [7, 8].



(Rh<sup>+</sup> 6G)

#### II-2-2-2- Essais d'extraction du SDS par la Rhodamine 6G

En confirmant que la présence d'acide avec la Rhodamine 6G n'a pas d'effet sur sa structure, nous avons procédé à des essais d'extraction des tensioactifs anioniques avec la Rhodamine 6G. Sachant que la rhodamine 6G présente la même masse moléculaire que la Rhodamine B, nous avons voulu garder les mêmes conditions d'extraction déjà fixées précédemment, à savoir :

- [Rh 6G] =  $1,08 \cdot 10^{-6}$  M
- Volume d'échantillon à extraire = 10 mL.
- Volume de solvant (Benzène ou Chloroforme) = 4 mL.
- Temps d'extraction = 2 min.

Les essais d'extraction réalisés avec différentes teneurs en SDS, montrent en effet que la Rhodamine 6G peut effectivement extraire les tensioactifs anioniques, comme le montrent les spectres suivants (figures 46 et 47).

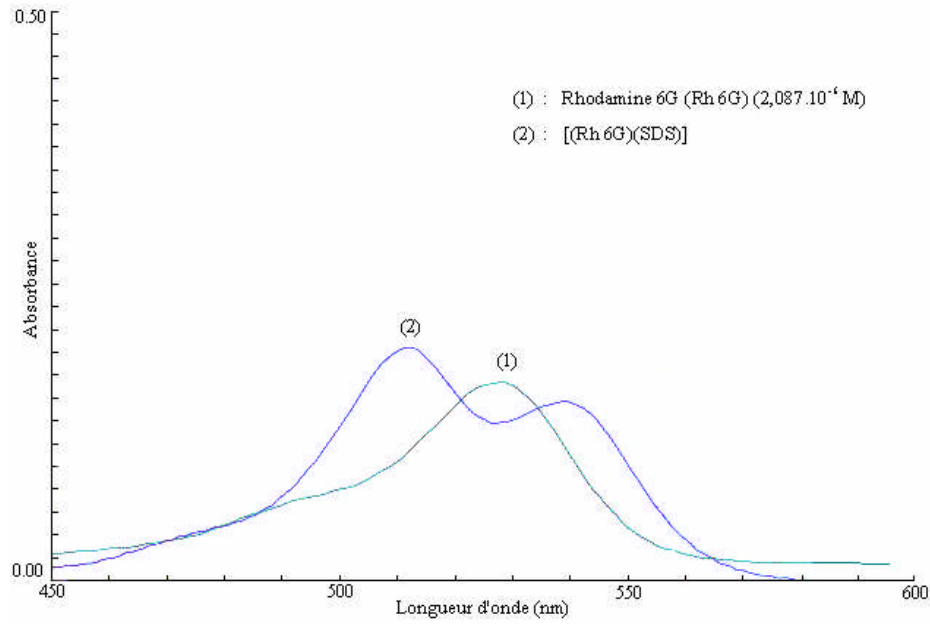


Figure 46: Spectres d'absorption de :

(1) : Solution aqueuse de Rhodamine 6G ( $1,08 \cdot 10^{-6}$  M).

(2) : Paire d'ions [(Rh 6G)(SDS)] dans le benzène ( $[\text{Rh 6G}] = 1,08 \cdot 10^{-6}$  M,  $[\text{SDS}] = 1,81 \cdot 10^{-6}$  M).

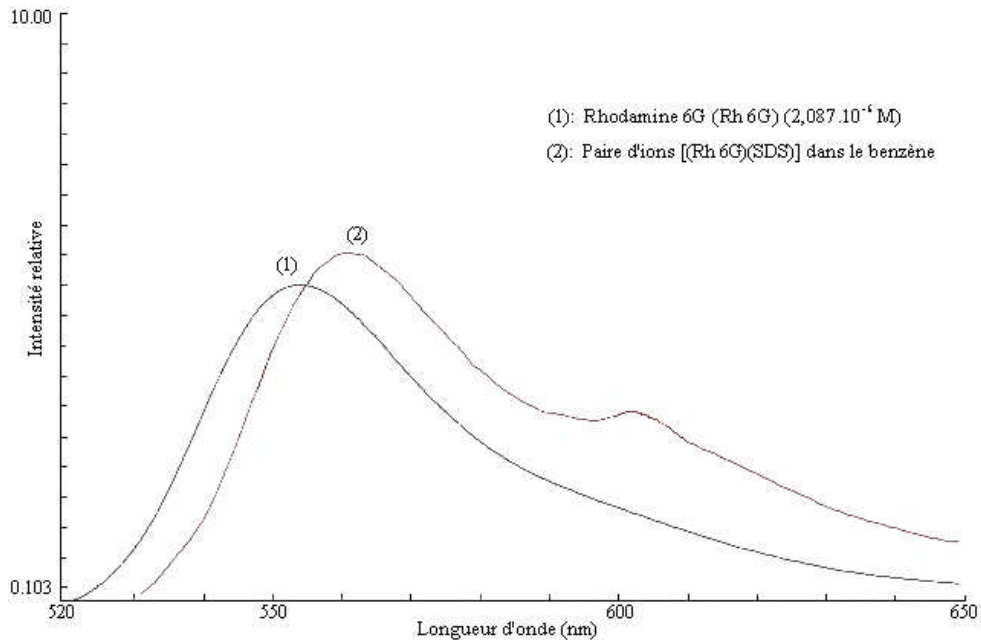


Figure 47: Spectres d'émission de:

(1): Solution aqueuse de Rhodamine 6G ( $1,08 \cdot 10^{-6}$  M).

(2): Paire d'ions [(Rh 6G)(SDS)] dans le benzène ( $[\text{Rh 6G}] = 1,08 \cdot 10^{-6}$  M,  $[\text{SDS}] = 1,81 \cdot 10^{-6}$  M).

A partir des figures 46 et 47, nous pouvons dire que la combinaison Rh 6G-SDS est présente en phase organique, vu que son spectre totalement différent de celui de la Rhodamine toute seule. L'apparition de nouvelles bandes intenses montre que l'espèce présente en phase organique correspond effectivement à la paire d'ions, comme cela apparaît sur le spectre d'absorption et sur le spectre d'émission.

Une autre justification importante peut expliquer la présence de la paire d'ions en phase organique. En traçant la variation de l'intensité relative de fluorescence de la phase aqueuse après extraction en fonction de la concentration en SDS (figure 48), nous remarquons que cette variation est linéaire et décroissante, ce qui montre que la quantité de Rhodamine 6G diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en SDS qui se lie avec son équivalent en Rh 6G.

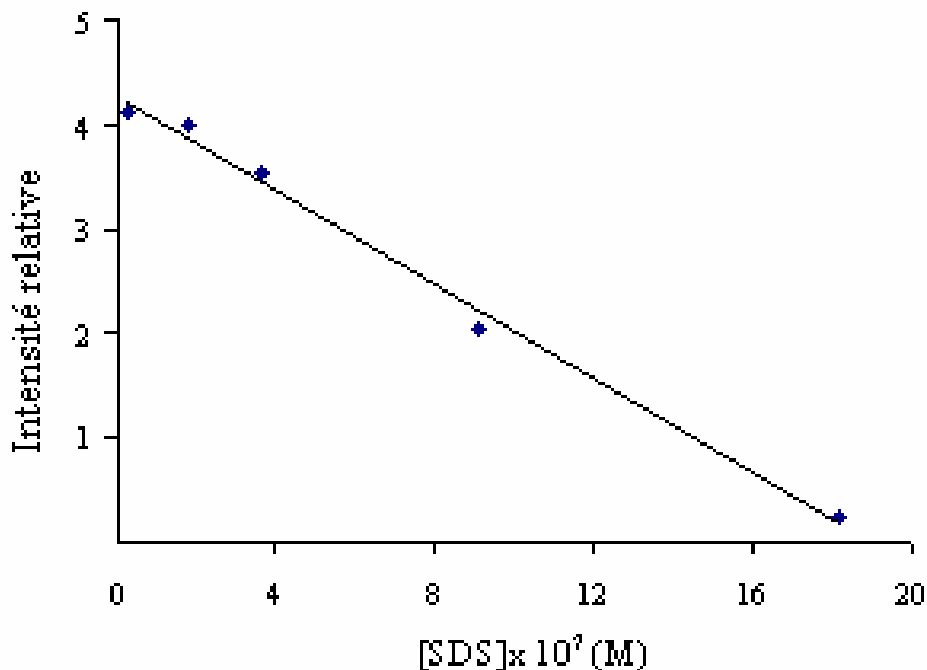


Figure 48: Variation de l'intensité relative de fluorescence de la phase aqueuse après extraction en fonction de la concentration en SDS. ( $[Rh\ 6G] = 1,08 \cdot 10^{-6}\ M$ ).

Les premiers essais d'utilisation de la Rhodamine 6G en tant qu'agent fluorescent capable d'extraire les composés tensioactifs anioniques, montrent en effet que cet agent pourrait se substituer à la Rhodamine B. Afin de mettre au point la procédure d'extraction et de dosage spécifique à la Rhodamine 6G, nous avons procédé à une étude d'optimisation de la méthode, et plus précisément de tester la Rh 6G comme agent d'extraction des tensioactifs anioniques. La procédure utilisée est complétée par l'étude de l'effet de solvant et l'établissement de la courbe d'étalonnage et les calculs d'erreurs et de limite de détection.

#### *II-2-2-3- Effet du solvant:*

Les premiers essais ont été réalisés avec le benzène comme solvant d'extraction, et les résultats obtenus sont satisfaisants. Néanmoins, nous avons testé le chloroforme comme deuxième solvant et nous avons reconduit les mêmes essais d'extraction et de dosage avec la même quantité de solvant en chloroforme (4 mL).

Les phases organiques recueillies ont été comparées entre elles. Les spectres d'absorption et d'émission des phases organiques présentent les caractéristiques suivantes (tableau 7):

Tableau 7 : caractéristiques des paires d'ions obtenues dans le benzène et dans le chloroforme

Echantillon	Solvant	$\lambda_{\text{absorption max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{excitation}}$ (nm)	$\lambda_{\text{émission max}}$ (nm)
1 : [SDS]= $3,63 \cdot 10^{-7}$ M	Benzène	537,9	535	560
2 : [SDS]= $3,63 \cdot 10^{-7}$ M	Chloroforme	530,1	525	551

A partir des longueurs d'onde d'absorption maximales des deux phases organiques, nous avons déduit les longueurs d'onde d'excitation qui serviront à l'obtention des spectres d'émission. Nous remarquons que les spectres obtenus avec les deux solvants présentent des différences dans les bandes maximales d'absorption et d'émission ; ceci est en relation avec la sélectivité de l'extraction de la paire d'ions et la différence de polarité entre les deux solvants. Ces essais réalisés en parallèle entre les deux solvants montrent que le chloroforme peut aussi extraire la paire d'ions (Rh 6G)(SDS).

Une confirmation sur le choix du solvant pour Rh 6G est apportée par l'établissement des étalonnages pour une série de solutions en SDS avec le même protocole expérimental pour les deux solvants. La procédure d'extraction et de dosage pour une série de solutions allant de  $7,27 \cdot 10^{-8}$  à  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M en SDS, a donné les étalonnages suivants (figure 49).

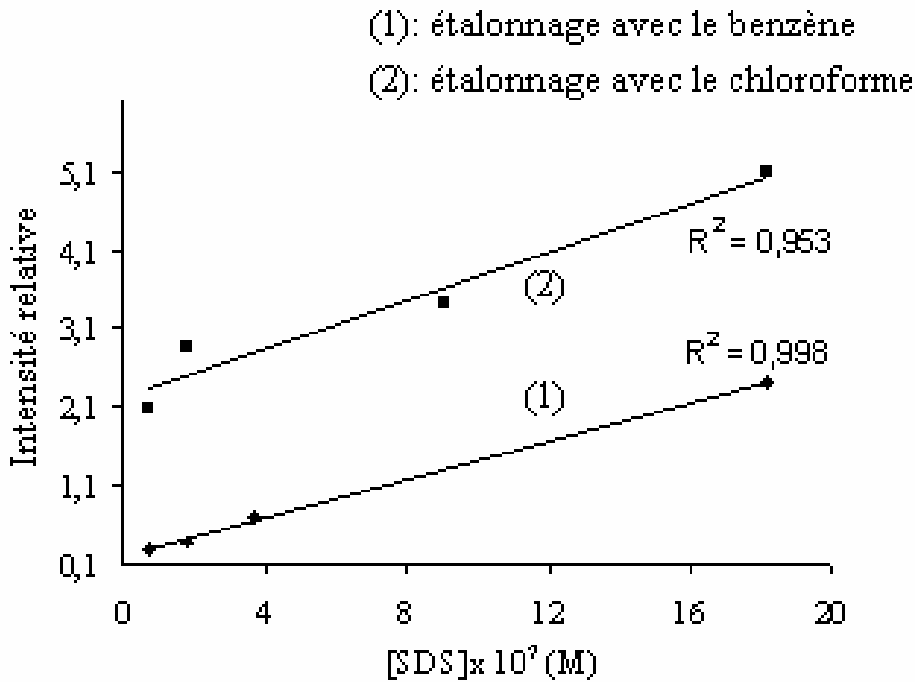


Figure 49: Etalonnages réalisés avec  
(1)- le benzène, (2)- le chloroforme.

Par comparaison simple entre les deux réponses obtenues, nous notons que la réponse avec le benzène est plus linéaire et plus reproductible, par rapport à celle donnée par le chloroforme. Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que le benzène convient bien à ce type d'extraction.

*II-2-2-4- Etalonnage, précision et limite de détection:*

Pour le système représenté par la Rhodamine 6G- SDS- Benzène, la procédure d'extraction et de dosage appliquée à une série de solutions étalons en SDS allant de  $3,63 \cdot 10^{-8}$  M à  $2,9 \cdot 10^{-6}$  M

, a donné la droite d'étalonnage d'équation

$$I_R = 1,12 \cdot 10^6 C + 0,191. \quad (\text{Equation 6})$$

avec un coefficient de corrélation  $r = 0,9989$ .

Les calculs de l'erreur relative standard donnent une précision de l'ordre de 6% pour  $7,2 \cdot 10^{-8}$  M et 1,8% pour  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M en dodécylsulfate de sodium. La limite de détection atteinte est du même ordre de grandeur que celle déduite pour la Rhodamine B ( $3,98 \cdot 10^{-8}$  M en SDS).

Nous avons montré que la Rh 6G peut réellement remplacer la Rh B comme agent fluorescent capable d'extraire et doser les TAA en milieu aqueux très dilué. Les performances atteintes par la Rh 6G sont comparables à celles obtenues avec la Rh B.

L'avantage dans l'utilisation de la Rh 6G est l'absence d'acide dans la procédure d'extraction, ce qui simplifie énormément la méthode. Dans le but d'optimiser encore plus, et rendre plus simple la procédure, nous avons testé également une troisième Rhodamine représentée par la Rhodamine 800.

### II-3-RHODAMINE 800

Nous avons introduit une deuxième Rhodamine représentée par la Rhodamine 800, qui pourrait aussi servir à l'extraction et au dosage des tensioactifs anioniques. La littérature ne signale qu'une seule référence [9] sur la possibilité d'extraction et de dosage des TAA par la Rhodamine 800.

Il nous a paru intéressant de tester la Rhodamine 800 comme agent fluorescent capable d'extraire et doser les TAA par fluorimétrie. Le protocole utilisé pour cette Rhodamine est basé sur les protocoles expérimentaux précédents.

#### II-3-1-PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons dans ce cas aussi utilisé le même type d'appareillage que précédemment.

##### *II-3-1-1- Réactifs :*

- Colorant fluorescent: une solution mère de Rhodamine 800 (Rh 800) ( $C_{28}H_{30}N_2O$ ,  $Cl^-$ , 98% pureté, Fluka) à  $1,87 \cdot 10^{-3}$  M est préparée en dissolvant 0,89 g dans un litre d'eau distillée.

Les différentes solutions de Rh 800 sont préparées par dilution à partir de la solution mère.

- Tensioactif anionique de référence: Pour l'étude, nous avons considéré un tensioactif anionique standard représenté par le dodécylsulfate de sodium (SDS) ( $C_{12}H_{25}OSO_3$ ,  $Na^+$ , 99% pureté, Fluka). Une solution mère de SDS à  $2,18 \cdot 10^{-3}$  M est préparée en dissolvant 0,6 g dans un litre d'eau distillée pure, les solutions étalons seront préparées à partir de la solution mère par dilution appropriée.

- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) (pur Merck): une solution mère à 2,5 M est utilisée pour l'étude.

- Les solvants d'extraction choisis sont le Benzène (89% pureté, Merck) et le Chloroforme (98% pureté, Fluka) utilisés sans purification au préalable. Dans toutes les mesures, de l'eau distillée (ultra pure, millipore) a été utilisée.

##### *II-3-1-2- Procédure d'extraction et de dosage:*

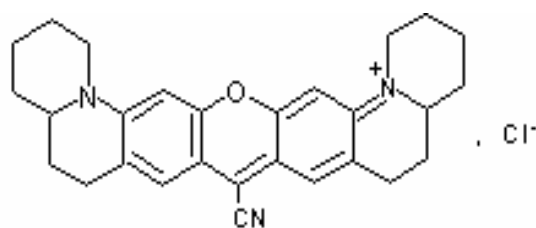
Les essais d'extraction et de dosage reposent sur le même mode opératoire utilisé pour la Rhodamine B:

Prélever une prise d'essai de 10 mL de solution à  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M de tensioactif anionique de référence, ajouter 4 mL de Rhodamine 800 à  $2,08 \cdot 10^{-5}$  M. Extraire avec un volume de 4 mL de Benzène pendant 2 minutes. Laisser reposer et recueillir la phase organique sur un tampon de laine de verre. Prendre le spectre d'absorption de la phase organique, déduire la longueur d'onde d'excitation, et mesurer l'intensité relative de fluorescence de la phase organique à la longueur d'onde d'émission maximale de la Rhodamine 800 ( $\lambda_{exc} = 525$  nm).

### II-3-2- RESULTATS ET DISCUSSION

#### II-3-2-1- Caractéristique de la Rhodamine 800:

La Rhodamine 800 est un colorant fluorescent sous forme de sel chloré de structure :



Rhodamine 800 (Rh 800)

Le spectre d'absorption de la Rhodamine 800 présente deux bandes d'absorption maximale la première à 629 nm et la seconde qui est la plus intense se situe à 687 nm (figure 50).

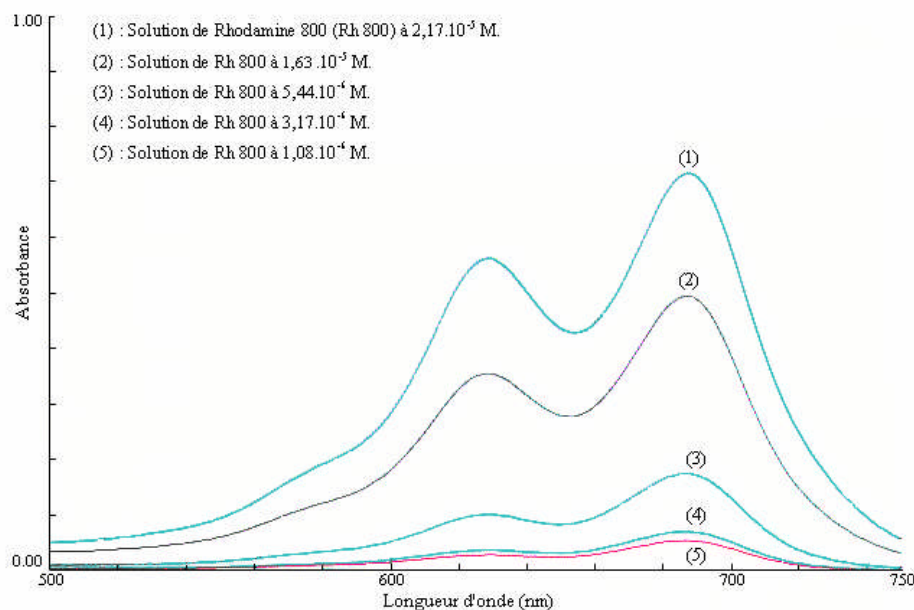


Figure 50: Spectres d'absorption de solutions aqueuses de Rhodamine 800.

[Rh 800]=  $2,17 \cdot 10^{-5}$  M (1),  $1,63 \cdot 10^{-5}$  M (2),  $5,44 \cdot 10^{-6}$  M (3),  $2,17 \cdot 10^{-6}$  M (4),  $1,08 \cdot 10^{-6}$  M (5).

### II-3-2-2- Spectre d'émission de la Rhodamine 800

Afin d'obtenir le spectre d'émission de Rh 800, nous avons considéré les deux longueurs d'onde d'absorption maximales.

En excitant la solution aqueuse de Rh 800 juste avant 687 nm, la réponse du spectrofluorimètre n'était plus fiable en raison de la sensibilité qui était très mauvaise aux grandes longueurs d'onde ( $> 750$  nm).

En excitant avant la première bande à 620 nm avec les corrections apportées sur l'appareil de mesure, nous avons obtenu le spectre d'émission (figure 51).

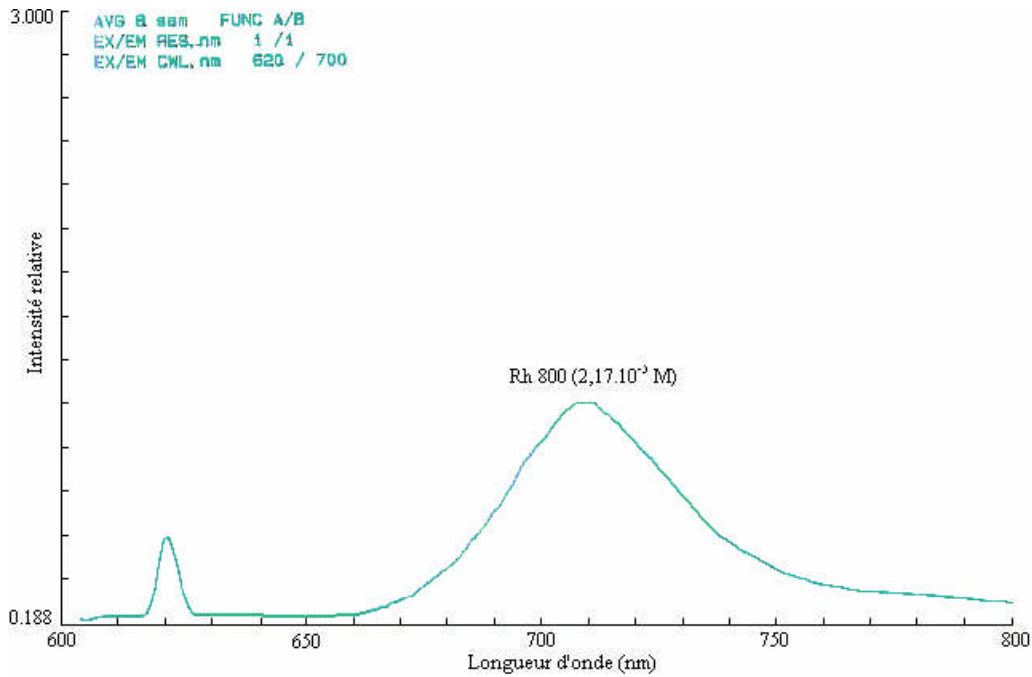


Figure 51: Spectre d'émission d'une solution aqueuse de Rhodamine 800 à  $2,17.10^{-5}$  M.

*II-3-2-3- Effet de l'ajout d'acide sur la Rhodamine 800:*

Afin de voir si l'ajout d'acide peut modifier le comportement du colorant, nous avons ajouté un volume de HCl à 2,5 M à une solution de  $2,17.10^{-6}$  M de Rh 800 et nous avons pris les spectres d'absorption et d'émission du mélange (figures 52 et 53).

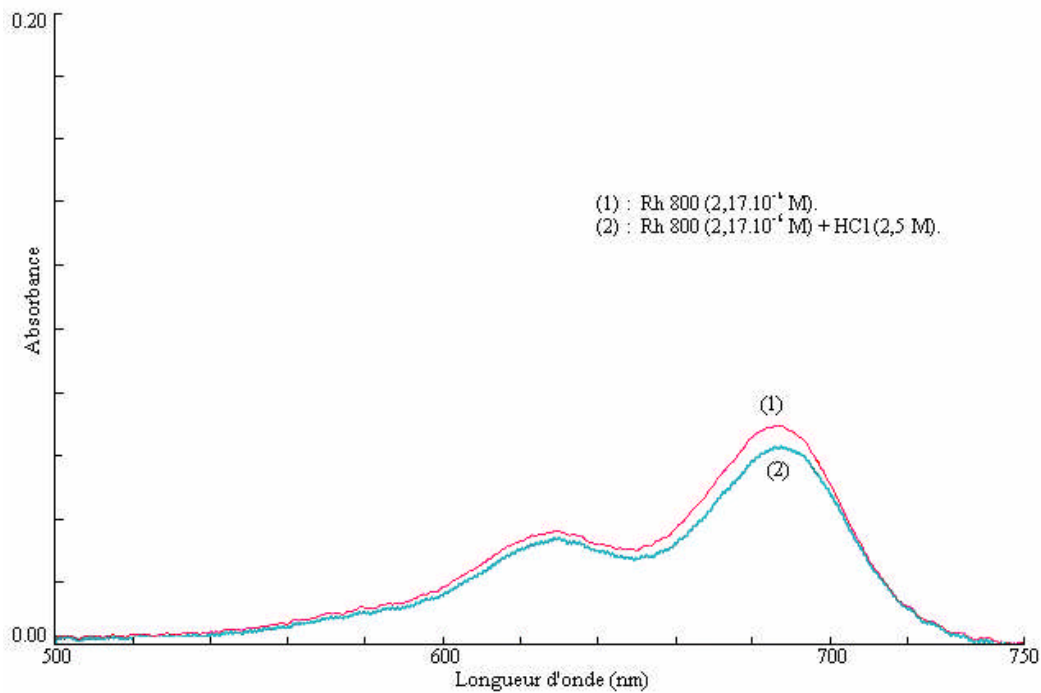


Figure 52: Spectres d'absorption de Rh 800 ( $2,17.10^{-6}$  M) (1); Rh 800 ( $2,17.10^{-6}$  M) + HCl (2,5 M) (2).

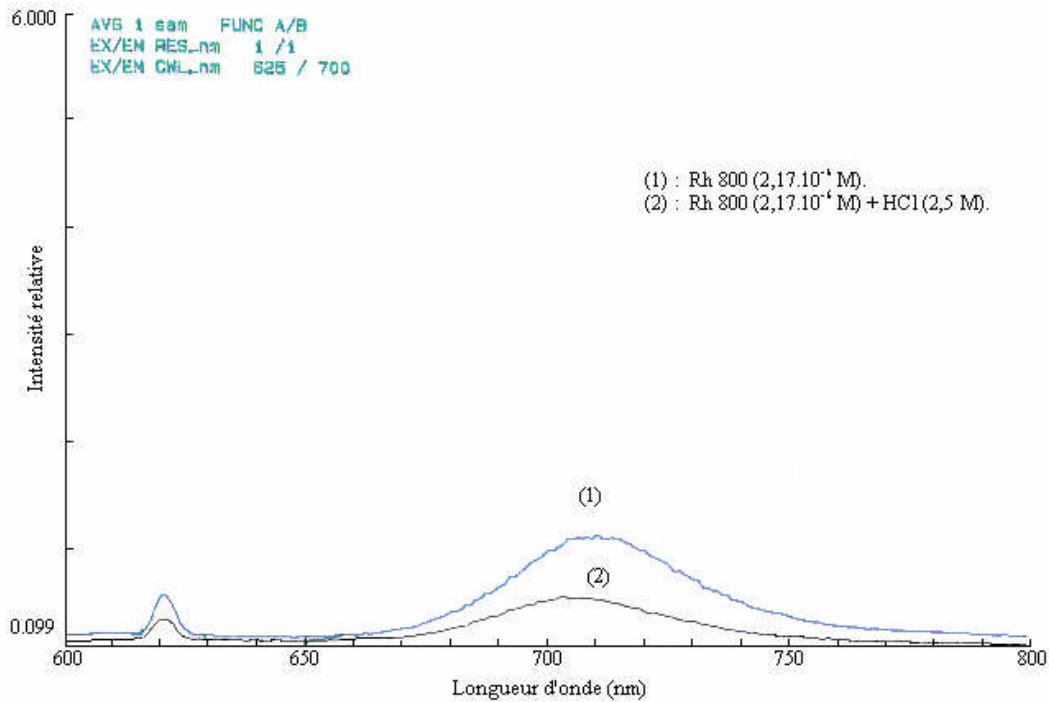


Figure 53: Spectres d'émission de: (1): Rh 800 ( $2,17 \cdot 10^{-6}$  M).  
(2): Rh 800 ( $2,17 \cdot 10^{-6}$  M) + HCl (2,5 M).

Nous remarquons que l'ajout d'acide ne déplace pas les longueurs d'onde maximales aussi bien d'absorption que d'émission et la différence d'absorbance ou d'intensité relative de fluorescence entre les deux spectres est très faible. Il peut être conclu que l'ajout d'acide n'a aucun effet sur la structure de la Rhodamine 800.

#### II-3-2-4- Essais d'extraction du SDS par la Rhodamine 800:

En se basant sur les essais réalisés dans la littérature [9], nous avons aussi tenté de faire des essais d'extraction du SDS par la Rhodamine 800. Pour cela, nous avons initialement repris la même procédure que celle utilisée précédemment pour les autres Rhodamines à savoir :

[SDS]=  $1,81 \cdot 10^{-6}$  M.

[Rh 800]=  $2,17 \cdot 10^{-6}$  M.

Volume d'échantillon= 10 mL.

Volume de solvant= 4 mL.

Temps d'extraction= 2 minutes.

Cette fois ci, nous avons utilisé le chloroforme comme solvant d'extraction en s'appuyant sur la bibliographie [9]. Une fois l'extraction terminée, nous avons recueilli les phases organiques et aqueuses afin de déterminer les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission maximales (figure 54).

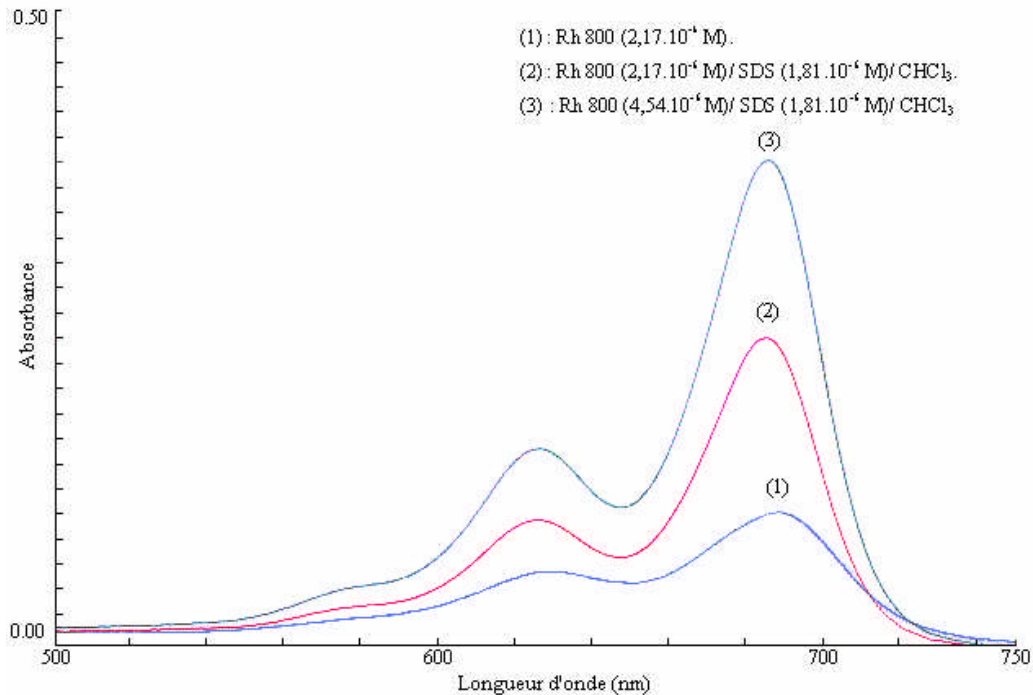


Figure 54: Spectres d'absorption de :

- (1) Solution aqueuse de Rhodamine 800 à  $2,17 \cdot 10^{-6}$  M.
- (2) Paire d'ions extraite dans le Chloroforme avec  $2,17 \cdot 10^{-6}$  M en Rh 800.
- (3) Paire d'ions extraite dans le Chloroforme avec  $4,54 \cdot 10^{-6}$  M en Rh 800.

La figure 54 montre bien que la combinaison SDS- Rh 800 est effectivement obtenue dans le chloroforme avec un déplacement de la longueur d'onde maximale de la paire d'ions par rapport à celle de la Rhodamine toute seule, et ce pour deux concentrations différentes en Rh 800.

Ces premiers essais nous permettent de montrer que la Rh 800 peut également extraire et doser les TAA en milieu aqueux dilué.

Une des méthodes qui reste simple et courante dans le dosage des TAA est la titration à deux phases. Dans la suite de ce travail, nous avons utilisé cette technique avec une mise au point de la méthode et son adaptation au dosage de teneurs plus importantes en TAA.

**BIBLIOGRAPHIE**

1. Bubio-Barroso S. ; Gomez –Rodriguez M. ; Polo-Diez L.M., *Microchem. Journal*, 37, 1988, 93-98.
2. Argauer R.J.; White C.E., *Anal. Chim. Acta*, 32, 1965, 596-599.
3. White C.E., *Fluorescence and phosphorescence analysis*, Chapitre 7, D.M Hercules ed., Intersciences Co, 1966, New York.
4. Bubio-Barroso S. ; Gomez –Rodriguez M. ; Polo-Diez L.M., *Anal. Chim. Acta*, 206, 1988, 351-355.
5. Arbeloa I.L.; Ojeda P.R., *Chem. Phys. Letters*, 79, 2, 1981, 347-350.
6. Selwyn J.E.; Steinfeld J.I., *The J. Phys. Chem.*, 76, 5, 1972, 762-773.
7. Arbeloa F.L.; Gonzalez I.L.; Ojeda P.R.; Arbeloa I.L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 78, 1982, 989-994.
8. Sadkowski P.J.; Fleming G.R., *Chem. Phys. Letters*, 57, 4, 1978, 526-529.
9. Hindocha R.K.; Miller J.N; Seare N.J., *Anal. Proceedings*, 30, 1993, 129-131.

# CHAPITRE III:

# TITRATION A DEUX PHASES

La titration à deux phases est une méthode de dosage destinée pour les milieux moyennement concentrés. Elle repose sur le principe d'extraction des composés TAA sous forme de paire d'ions avec un colorant cationique dans un solvant organique et le dosage se fait par titration ou titrage avec une solution aqueuse de composé tensioactif cationique. La titration à deux phases utilisant le Bleu de méthylène a été initialement proposée par WEATHERBURN en 1950 [1]. Dans cette méthode, le tensioactif anionique est traité en premier lieu avec une solution de Bleu de Méthylène et de chloroforme. Après extraction, la couleur bleue de la combinaison tensioactif- colorant apparaît dans la phase chloroformique. L'échantillon traité est alors titré avec une solution de chlorure d'Alkyltriméthylammonium avec une forte agitation jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse de la phase chloroformique. La méthode de WEATHERBURN a été rejetée par les auteurs, car il est difficile de détecter le point final à cause du reflet de la couleur bleue au fond de la phase chloroformique.

En 1954, EDWARDS [2] a proposé une méthode modifiée de la titration à deux phases utilisée dans les effluents. Afin d'éliminer les interférences dues aux protéines et au savon, il substitua le Bleu de Méthylène par l'Azophloxine et le Benzène remplaça le chlorofome et la solution titrante par le bromure du cetyltriméthylammonium. Le point final de la titration est atteint quand la couleur disparaît de la phase organique. Le retour à la méthode d'EDWARDS nécessite une centrifugation pour faciliter la séparation des deux phases.

En 1965, TURNEY a suggéré une titration à deux phases avec une solution alcaline de Bleu de Méthylène, le chloroforme comme solvant et l'Hyamine 1622 comme titrant [3].

REID adopta l'Hyamine 1622 comme titrant cationique pour sa méthode de dosage, en utilisant un mélange d'indicateurs (bromure de dimidium et le bleu de disulphine) [4, 5].

L'Azure A a été suggéré par STEVENINCK, REISMERSMA [6] et WANG pour remplacer le bleu de méthylène dans la méthode originale [7].

Comme la titration à deux phases reste une technique intéressante et simple à utiliser, nous l'avons envisagée pour essayer de la développer par l'introduction d'autres variantes. Dans cette optique, nous nous proposons d'introduire de nouveaux couples colorant cationique/ tensioactif cationique dans le dosage par titration à deux phases.

Dans un premier temps, un tensioactif cationique différent de celui utilisé dans la méthode originale est introduit. Par la suite, des essais de dosage par l'utilisation d'un nouveau colorant cationique utilisé avec deux solutions titrantes de tensioactif cationique sont réalisés.

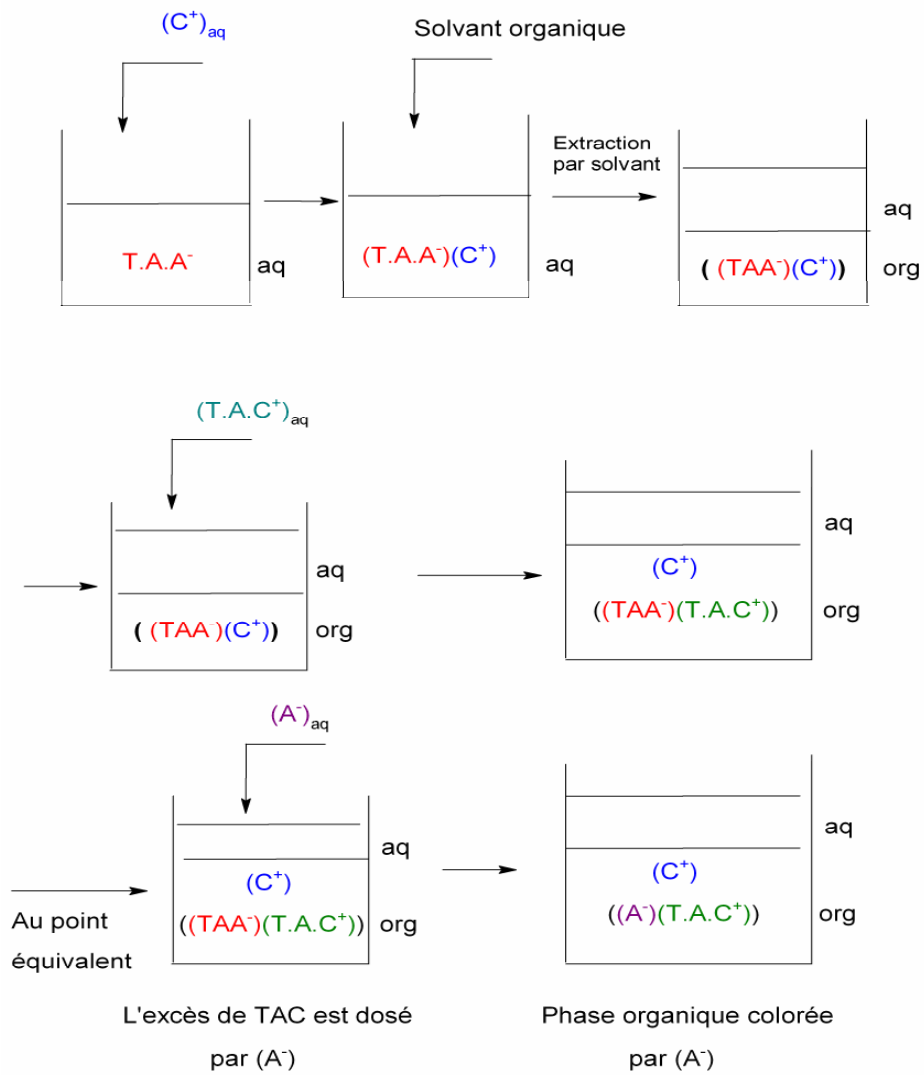
*Principe de la titration à deux phases:*

Il s'agit de prendre un composé tensioactif anionique (TAA) soluble en phase aqueuse à laquelle on ajoute une solution aqueuse de colorant cationique organique. La combinaison (T.A.A)(C<sup>+</sup>) insoluble en phase aqueuse est extraite par un solvant organique, la paire d'ions formée est colorée. Pour doser la quantité en tensioactif anionique présente dans le complexe ou dans l'échantillon, on utilise une solution aqueuse de tensioactif cationique. Dans ce cas, on met à profit l'avantage qu'ont les molécules lourdes de s'associer entre elles pour former des combinaisons plus stables. L'introduction du tensioactif cationique (TAC) a pour effet de déplacer le colorant cationique (C<sup>+</sup>) en phase aqueuse, car ce dernier donne une combinaison plus stable avec le TAA. Donc, il s'agit d'une substitution d'une charge par une autre.

La réaction (TAA)(TAC) étant stœchiométrique, la fin de la titration est détectée par un changement de couleur de la phase organique par ajout d'une solution de colorant anionique qui servira à doser l'excès de TAC.

Le principe est illustré par le schéma suivant : (schéma 4)

**PRINCIPE DE DOSAGE PAR TITRATION A DEUX PHASES**



- C<sup>+</sup> : Colorant organique cationique
- T.A.A. : Tensioactif anionique
- T.A.C. : Tensioactif cationique
- A<sup>-</sup> : Colorant organique anionique.

Schéma 4 : Principe de la titration à deux phases

### III-1- INTRODUCTION D'UNE AUTRE SOLUTION TITRANTE DE TENSIOACTIF CATIONIQUE

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressé à l'introduction d'un autre tensioactif cationique pour le dosage des tensioactifs anioniques en solution aqueuse.

Le travail sera conduit de la même façon pour les deux solutions titrantes de tensioactif cationique (Hyamine 1622 et le Bromure de Cétyltriméthylammonium) et des tests de comparaison seront établis afin de rendre compte si le deuxième tensioactif cationique introduit pourrait être utilisé comme solution titrante.

#### III-1-1- PARTIE EXPERIMENTALE

##### III-1-1-1- Appareillage:

Spectrophotomètre UV- Visible: Un Spectrophotomètre UV- Visible de type VARIAN Cary 50 Conc. a été utilisé avec des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique.

##### III-1-1-2- Réactifs :

- Tensioactif anionique standard : pour cette étude, nous avons considéré le dioctylsulfosuccinate de sodium (Manoxol OT) habituellement choisi comme référence (pureté 98%, FLUKA Chemie, AG). La solution mère de Manoxol à  $2,25 \cdot 10^{-3}$  M est préparée par dissolution de 1 g dans un litre d'eau distillée, et stockée à froid pour éviter la dégradation. La préparation des étalons à faibles teneurs se fera par dilution à partir de la solution mère.

Une solution mère du colorant cationique, le Bleu de Méthylène (pureté 98%, Merck) à  $9,40 \cdot 10^{-2}$  M est préparée en dissolvant 0.6g de B.M dans 20 mL d'eau distillée. Les solutions étalons de B.M à utiliser dans le dosage sont obtenues à partir de la dilution de 10 mL de la solution mère dans 300 mL d'eau distillée, en ajoutant 3.6 mL d'acide sulfurique concentré (5N) et 50 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (solution tampon) avec agitation rigoureuse jusqu'à dissolution du sel. Le Méthyle Orange est un colorant anionique organique qui permet de contrôler la fin de la titration. Une solution de Méthyle Orange (pureté pour spectroscopie, Fluka) à  $3,05 \cdot 10^{-3}$  M est préparée en dissolvant 0.1 g dans 100 mL d'eau distillée.

- Solutions titrantes de tensioactif cationique:

1- Solution titrante d'Hyamine 1622 (pureté 98%, Fluka) : La concentration de la solution de tensioactif cationique à utiliser doit être équivalente à  $4.10^{-3}$  M. Elle est préparée en dissolvant 1.795 g d'Hyamine 1622 dans un litre d'eau distillée.

2- Solution titrante de CTAB (pureté 98%, Fluka) : Pour obtenir une concentration de  $4.10^{-3}$  M, 1,457 g de CTAB sont dissous dans un litre d'eau distillée.

#### *III-1-1-3- Procédure d'extraction et de dosage*

Ce mode opératoire est valable pour les deux solutions titrantes.

Dans un bêcher de 150 mL, mettre une prise d'essai de :

- 20 mL de la solution T.A.A.
- 25 mL de la solution B.M.
- 15 mL de chloroforme.

Agiter rigoureusement pendant 2 minutes, laisser reposer jusqu'à séparation des deux phases.

Ajouter 5 mL de la solution titrante de tensioactif cationique et agiter pendant 30 secondes.

Laisser les deux phases se séparer, la phase inférieure sera bleue (pour les faibles teneurs en TAA, faire attention à ne pas ajouter directement les 5 mL à la fois de la solution de TAC, mais procéder au dosage goutte à goutte). Continuer à doser avec la solution d'Hyamine par ajout d'un (1) mL à la fois. Après chaque addition, agiter vigoureusement et laisser les deux phases se séparer. Continuer à doser goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur bleue de la phase organique disparaisse et devient incolore. Pour contrôler la fin de la titration ajouter 10 gouttes de la solution de M.O. (0,1%), avec un excès de la solution titrante, la phase chloroformique (phase inférieure) devient vert jaunâtre.

#### **III-1-2- RESULTATS**

Les figures 55 et 56 montrent la variation de l'absorbance (l'étude a été faite avec un Spectrophotomètre UV- Visible de type VARIAN Cary 50 Conc.) de la phase organique en fonction du volume de la solution titrante.

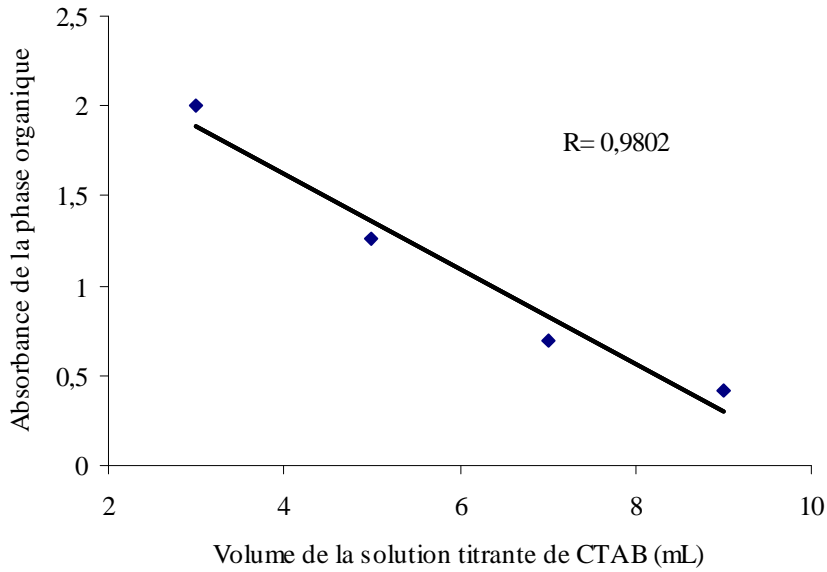


Figure 55: Variation de l'absorbance de la phase organique en fonction du volume de la solution titrante de CTAB.

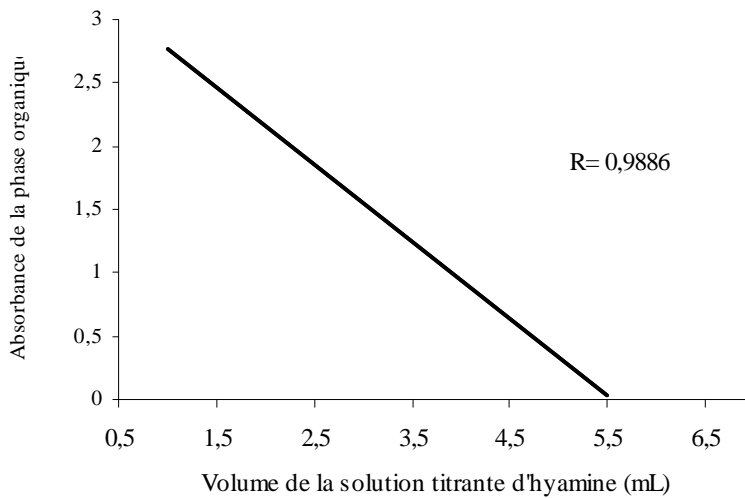


Figure 56: Variation de l'absorbance de la phase organique en fonction du volume de la solution titrante d'Hyamine.

Les courbes montrent une décroissance nette de l'absorbance de la phase organique en fonction du volume de la solution titrante. En fait, l'ajout de tensioactif cationique fait déplacer la couleur de la phase organique vers la phase aqueuse (le TAC se substitue au colorant organique dans la phase organique) et confirme bien que la combinaison

[(TAA)(TAC)] est obtenue pour les deux TAC. La procédure de dosage utilisée avec les deux solutions titrantes de tensioactif cationique sera suivie par l'établissement de courbes d'étalonnage et le calcul de certains paramètres qui rendront compte de la fiabilité et de la sensibilité de la technique pour les deux tensioactifs cationiques.

III-1-2-1- Etalonnage

La courbe d'étalonnage représente par la variation du volume de la solution titrante de TAC ajouté en fonction de la concentration en TAA. La procédure de dosage est répétée trois fois pour chaque concentration. Les calculs de la régression linéaire et les droites d'étalonnage sont présentés respectivement pour la solution titrante d'Hyamine (figure 57) et pour la solution titrante de CTAB (figure 58).

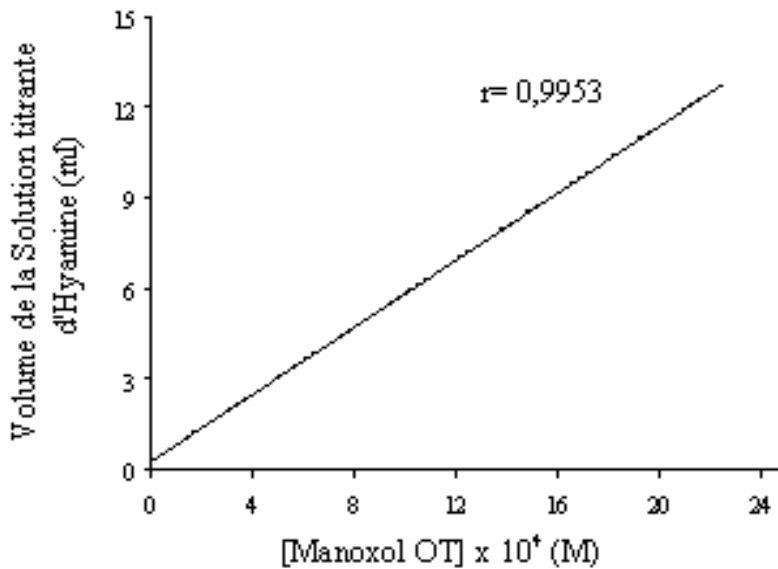


Figure 57: Courbe d'étalonnage pour le couple BM / Hyamine.

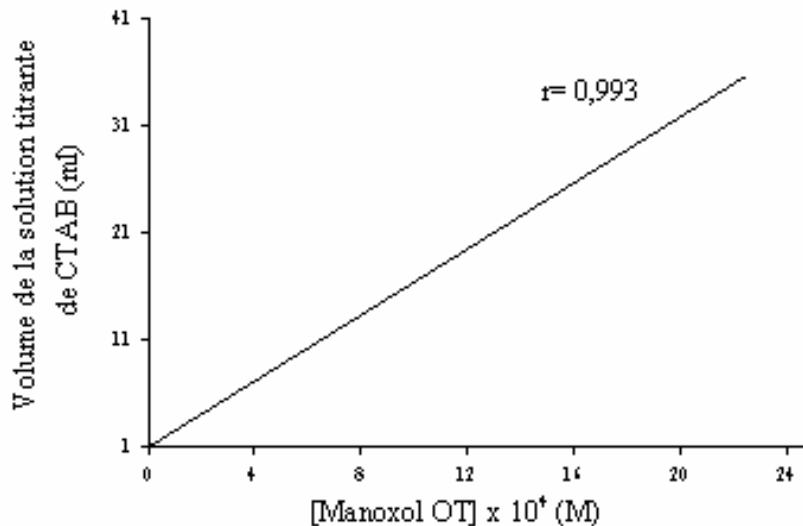


Figure 58: Courbe d'étalonnage pour le couple BM / CTAB.

Régressions linéaires obtenues pour les deux droites :

- Couple BM/ Hyamine:  $Y = 12.57 X + 0,202$ ,  $r = 0.995$ .
- Couple BM/ CTAB:  $Y = 34.62 X + 0,939$ ,  $r = 0.993$ .

Y : représente volume de la solution titrante.

X : représente la concentration du tensioactif anionique.

Le dosage par titration à deux phases est caractérisé par un certain nombre de données relatives à son application. En effet, les calculs de précision, de sensibilité et de limite de détection sont le plus souvent les paramètres influents quant au choix de la méthode de dosage à considérer.

#### III-1-2-2- Calculs de précision :

Le calcul de précision a été fait en procédant au dosage de deux teneurs afin de couvrir tout le domaine de concentration avec un ensemble de 10 essais pour chaque teneur. La précision est évaluée par le calcul de certains paramètres tels que la variance et l'écart type donnés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Calculs de précision pour la titration à deux phases avec l'Hyamine et le CTAB.

Couple BM/ Hyamine			Couple BM/ CTAB		
Teneur (M)	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	Teneur (M)	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
V <sub>moy</sub> ( mL)	1.49	8.65	V <sub>moy</sub> (mL)	9,47	23,88
Variance	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$12,7 \cdot 10^{-3}$	Variance	0,21	1,09
Ecart type	$8,43 \cdot 10^{-2}$	$11,3 \cdot 10^{-2}$	Ecart type	0,46	1,04
Précision (%)	12,61	2,36	Précision (%)	8,82	7,93

Le calcul fait ressortir qu'aux concentrations faibles la précision est moins grande du fait des faibles volumes. Par contre, pour les teneurs plus élevées elle est meilleure, ce qui est logique.

*III-1-2-3- Limite de détection :*

La limite de détection est relative au dosage de l'essai à blanc. Les valeurs déduites pour les deux couples sont respectivement de  $2,59 \cdot 10^{-5}$  M en Manoxol OT pour le couple BM/ Hyamine et  $1,52 \cdot 10^{-5}$  M en Manoxol OT pour le couple BM/ CTAB.

*III-1-2-4- Test bilatéral F de comparaison des droites d'étalonnage*

Afin de montrer si l'introduction du CTAB comme solution titrante est justifié, nous avons réalisé une étude de comparaison entre les droites d'étalonnage établies pour les couples BM/ Hyamine et BM/ CTAB. Pour cela, le test bilatéral F permettra une comparaison entre les pentes des droites et les ordonnées à l'origine.

Les valeurs déduites à partir du calcul des facteurs  $F_1$  et  $F_2$  sont les suivantes :

$$F_1 \quad (1, 21) = 65,97, F_{1(\text{the})} (1,21) = 4,23.$$

$$F_2 \quad (1, 23) = 4,04, F_{2(\text{the})} (1, 23) = 4,28.$$

La comparaison de la valeur de F calculé par rapport à celle donnée par les tables, montre bien que les deux droites sont différentes entre elles, ce qui suggère que les deux TAC utilisés

sont différents entre eux et ne donnent pas la même réponse et qu'il faudra donc considérer chaque TAC tout seul. Au vu des résultats obtenus pour les essais de dosage par l'introduction d'une autre solution titrante de tensioactif cationique, il en ressort que le CTAB peut être utilisé pour doser les TAA, vu qu'il donne des résultats comparables à ceux obtenus avec l'utilisation de l'Hyamine 1622.

### **III-2-INTRODUCTION D'UN NOUVEAU COLORANT DANS LA TITRATION A DEUX PHASES (VIOLET DE METHYLE)**

D'après les données de la littérature [8, 9, 10], le Violet de Méthyle a été utilisé pour l'extraction et le dosage de faibles teneurs en TAA. Il nous a semblé intéressant de l'introduire comme nouveau colorant dans la titration à deux phases. Cette partie est consacrée à la substitution du BM par le Violet de Méthyle (VM) comme nouveau colorant d'extraction avec la même procédure de dosage déjà utilisée, pour le dosage de fortes teneurs.

Les essais de dosage à réaliser seront conduits avec les deux solutions titrantes précédemment utilisées à savoir l'Hyamine et le CTAB.

#### **III-2-1- PARTIE EXPERIMENTALE**

##### *III-2-1-1- Réactifs:*

- Colorant organique: le Violet de Méthyle est un colorant cationique (pureté 98%, Fluka Chemie AG) de formule brute  $C_{25}H_{30}ClN_3$ .
- Solution tampon: l'extraction nécessite l'utilisation d'un milieu tampon de pH = 8,2, le tampon utilisé est un tampon ammoniacal  $NH_3/NH_4^+$ .
- Solvant d'extraction : le toluène est utilisé comme solvant d'extraction de la combinaison [(TAA)(VM)].
- Solution de sulfate de sodium : une solution de concentration égale à 0,5 M est utilisée afin d'accélérer la séparation des deux phases après extraction.

##### *III-2-1-2- Premiers essais d'extraction et de dosage avec le chloroforme:*

La même procédure de dosage a été appliquée pour le VM en gardant les mêmes concentrations et volumes des différents réactifs intervenant dans le dosage.

Les essais faits avec le chloroforme ne donnent pratiquement aucun résultat, c'est à dire que les observations faites au cours de ces essais de dosage, ont montré que lors de la titration par la solution titrante cationique, il n'y a jamais eu de décoloration de la phase organique après l'extraction et ceci quelque soit le volume de TAC ajouté. Néanmoins, une observation nous a paru intéressante à relever, c'est le phénomène d'émulsion d'aspect laiteux qu'on obtenait pour certains essais (une fois le TAC ajouté) et ce malgré le temps important laissé au mélange qui gardait toujours l'aspect d'un mélange homogène. Pour cela, le chloroforme sera remplacé par le toluène qui semble être le solvant adéquat pour l'extraction des TAA par le VM, en gardant le même volume que celui du chloroforme.

### **III-2-2-RESULTATS ET DISCUSSION**

#### *III-2-2-1- Essais de dosage avec le toluène:*

Les essais de dosage pour la titration des TAA, ont été conduits avec les deux solutions titrantes à savoir l'Hyamine et le CTAB. Tous les essais ont été réalisés pour une teneur en TAA équivalente à  $2,25 \cdot 10^{-3}$  M. Le premier essai était basé sur les quantités de réactifs suivantes (les mêmes quantités utilisées dans la partie précédente) :

Prise d'essai de solution de TAA à  $2,25 \cdot 10^{-3}$  M = 20 mL.

Solution de VM à  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M = 25 mL

Volume de solvant = 15 mL.

Volume de la solution tampon = 5 mL.

Volume de la solution de sulfate de sodium = 5 mL.

Solutions titrantes de TAC :

- solution titrante d'Hyamine à  $4 \cdot 10^{-3}$  M.

- solution titrante de CTAB à  $4 \cdot 10^{-3}$  M.

Observations : lors de la titration de la phase organique colorée par les deux solutions de tensioactif cationique faites en parallèle, il était impossible d'atteindre le point équivalent malgré le nombre d'essais réalisés. Afin de résoudre ce problème, nous avons procédé à des variations dans les quantités de réactifs et de solvant, en ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois.

*III-2-2-2- Variation du volume de colorant:*

En faisant varier uniquement la quantité de colorant, tous les essais de dosage réalisés avec les deux solutions titrantes n'ont pas donné le résultat attendu. Le point équivalent n'a pas été atteint, c'est à dire avoir une phase organique décolorée.

*III-2-2-3- Variation du volume de solvant:*

Cette variable est aussi importante à étudier, car tout le dosage repose essentiellement sur l'extraction de la combinaison [(TAA)(VM)] par le toluène. En fixant le volume de colorant comme précédemment, la variation de celui-ci montre que les dosages pourraient aboutir au point équivalent pour des grands volumes de solvant ( $\geq 40$  mL).

*III-2-2-4- Conclusion:*

Il en ressort que la procédure de dosage adoptée pour le BM ne convient pas lorsqu'on utilise le VM et le toluène. Il serait donc intéressant de trouver les conditions optimales d'utilisation du VM dans la titration à deux phases.

**III-3- UTILISATION DES COUPLES VM/TOLUENE/HYAMINE, VM/TOLUENE/CTAB DANS LA TITRATION A DEUX PHASES**

Suite aux essais de dosage avec le VM dans une gamme de concentration allant jusqu'à  $2,25 \cdot 10^{-3}$  M en TAA, on a pensé à utiliser cette fois-ci le VM dans la titration à deux phases, mais pour des teneurs moins élevées. Cette possibilité repose sur le fait que le VM est un colorant utilisé essentiellement en colorimétrie pour l'extraction et le dosage de faibles teneurs en TAA.

Pour cela, on adoptera le même mode opératoire que celui utilisé en colorimétrie pour l'obtention de la paire d'ions [(TAA)<sup>-</sup>(VM)<sup>+</sup>]. La deuxième partie de la titration à deux phases qui concerne le dosage de TAA par le TAC, sera faite avec des solutions titrantes dont les concentrations seront différentes des précédentes, puisqu'il s'agit de doser des teneurs faibles.

### III-3-1- DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

#### III-3-1-1- Réactifs:

- Solution de tensioactif anionique de référence: la préparation de la solution mère de TAA à  $2,25 \cdot 10^{-3}$  M se fera en dissolvant 1 g de Manoxol OT dans un litre d'eau distillée, cette solution doit être stockée à froid pour éviter la dégradation. La préparation des solutions à faibles teneurs, se fera à partir de la solution mère par dilution.

- Colorant organique: la préparation de la solution de Violet de Méthyle se fera en dissolvant 1,457 g de V.M dans un litre d'eau distillée pour donner  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M.

- Solution de Sulfate de Sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) : la préparation de la solution de sulfate de sodium à 0,5 M se fera en dissolvant 35,54 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans 500 mL d'eau distillée.

- Solution tampon: la préparation de la solution tampon se fera en dissolvant 26,75 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans un litre d'eau distillée et en ajoutant 3,6 mL de  $\text{NH}_3$  pour un pH de 8,2.

- Solutions titrantes de tensioactif cationique

1- CTAB: la concentration de la solution de CTAB à utiliser doit être équivalente à  $10^{-3}$  M., elle est préparée en dissolvant 0,364 g de CTAB dans un litre d'eau distillée.

2- Hyamine 1622: la concentration de la solution d'Hyamine à utiliser doit être équivalente à  $10^{-3}$  M, elle est préparée en dissolvant 0,425 g d'Hyamine 1622 dans un litre d'eau distillée.

#### III-3-1-2- Procédure d'extraction et de dosage :

Effectuer une prise d'essai de 100 mL d'échantillon et l'introduire dans une bêche, ajouter:

5 mL de solution tampon.

5 mL de solution de sulfate de sodium.

2,5 mL de solution de Violet de Méthyle.

10 mL de toluène.

Agiter pendant 15 minutes, laisser reposer jusqu'à une bonne séparation des deux phases et puis doser avec la solution titrante de TAC jusqu'à décoloration de la phase organique.

III-3-2- RESULTATS

Les procédures de dosage réalisées avec les deux solutions titrantes de TAC, nous ont permis d'établir des étalonnages pour une gamme de concentration allant de 0 à  $4,5 \cdot 10^{-5}$  M (figures 59 et 60)

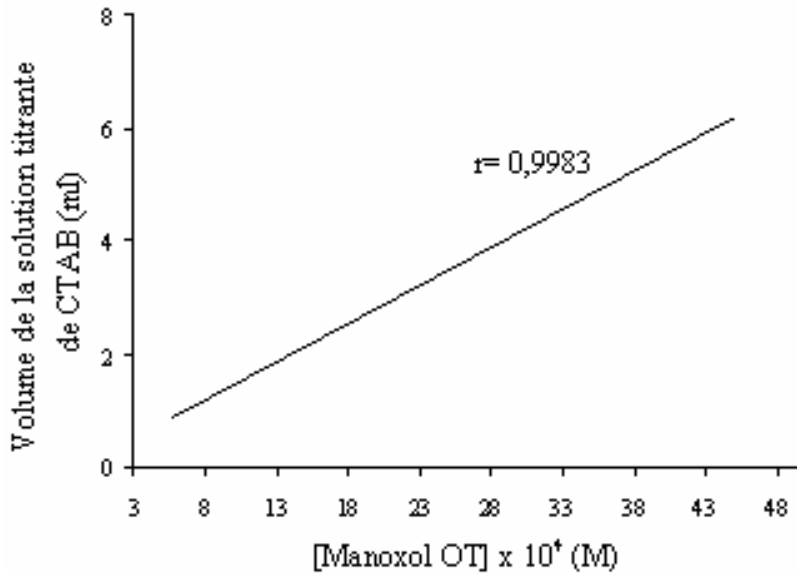


Figure 59: Courbe d'étalonnage pour le couple VM/ CTAB.

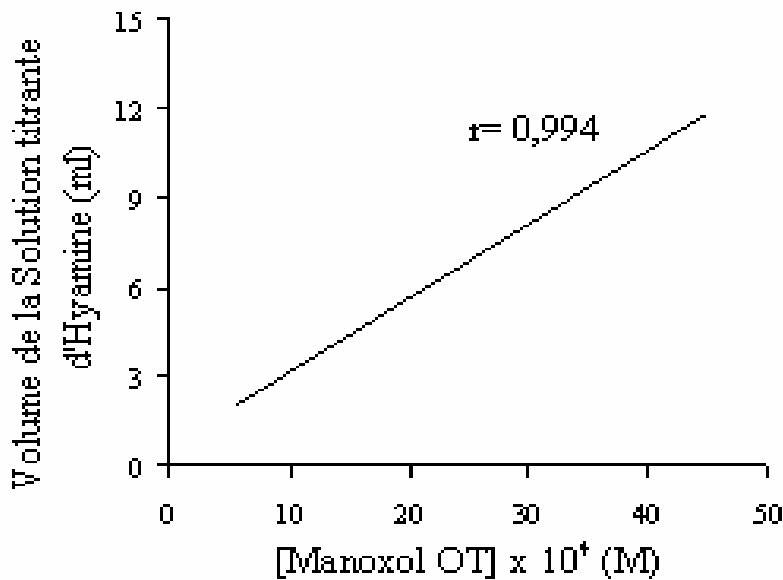


Figure 60: courbe d'étalonnage pour le couple VM/ Hyamine 1622.

Les calculs de régression donnent des coefficients de corrélation  $r = 0,998$  pour le couple VM/ CTAB et  $r = 0,994$  pour le couple VM/ Hyamine 1622.

*III-3-2-1- Calculs de précision:*

Les calculs de précision ont été obtenus en procédant au dosage de teneurs extrêmes afin de couvrir tout le domaine de concentration.

- Couple VM/Hyamine: les résultats obtenus montrent que l'erreur relative standard est inférieure à 29% pour  $5,63 \cdot 10^{-7}$  M et elle est de l'ordre de 4% pour  $9 \cdot 10^{-6}$  M en Manoxol OT.
- Couple VM/CTAB: les résultats montrent que la précision est de l'ordre de 35% pour  $5,63 \cdot 10^{-7}$  M et égale à 13% pour  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M en Manoxol OT.

Le calcul fait ressortir qu'aux concentrations très faibles la précision est mauvaise du fait de l'utilisation de très faibles teneurs en tensioactif anionique. Par contre pour les teneurs plus élevées elle est sensiblement meilleure.

*III-3-2-2- Limite de détection:*

Les valeurs des limites de détection déduites sont respectivement de  $9,54 \cdot 10^{-7}$  M en Manoxol OT pour le couple VM/Hyamine et de  $1,26 \cdot 10^{-6}$  M pour le couple VM/CTAB.

*III-3-2-3- Conclusion:*

D'après les résultats obtenus (étalonnages, calculs de précision et limites de détection) pour les deux couples, on remarque que l'utilisation du Violet de Méthyle dans la titration à deux phases donne des résultats encourageants. L'essai d'extension dans la gamme d'étalonnage a été envisagé pour essayer d'atteindre le dosage de teneurs plus élevées avec le VM. A cet effet, deux autres courbes d'étalonnage ont été obtenues en élargissant le domaine de concentration jusqu'à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  M. Les droites obtenues donnent des coefficients de corrélation égaux à  $r_1 = 0,993$  et  $r_2 = 0,994$  respectivement pour le couple VM /Hyamine et le couple VM /CTAB.

Une fois l'étalonnage établi jusqu'à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  M, il nous a paru important d'établir une comparaison entre la première droite d'étalonnage et celle obtenue jusqu'à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  M. Le but de cette comparaison est de voir s'il est possible d'assimiler les deux étalonnages dans une seule droite, ce qui permettrait de s'approcher au maximum du domaine des fortes teneurs. Cette comparaison se fera en utilisant le test F de comparaison des droites. La comparaison se fera entre les droites établies entre 0 et  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M (droite 1) et les droites obtenues entre 0 et  $2,25 \cdot 10^{-5}$  M (droite 2). Le calcul de  $F_1$  et  $F_2$  pour les deux couples donnent les valeurs suivantes:

Couple VM/Hyamine: droite 1 : de 0 à  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M, droite 2 : de 0 à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  M.

$$F_1(1,7) = 5,0565 \quad F_{1(\text{the})}(1,7) = 5,59.$$

$$F_2(1,8) = 47,0384 \quad F_{2(\text{the})}(1,8) = 5,32.$$

Couple VM/CTAB: droite 1 : de 0 à  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M, droite 2 : de 0 à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  M.

$$F_1(1,8) = 0,0768 \quad F_{1(\text{the})}(1,8) = 5,32.$$

$$F_2(1,9) = -5,534 \quad F_{2(\text{the})}(1,9) = 5,12.$$

Les valeurs obtenues de F sont très différentes de celles données par les tables, et par conséquent les deux droites ne peuvent être assimilées à une seule et doivent être utilisées séparément.

Il en ressort, d'après les résultats obtenus pour la titration à deux phases que le dosage des TAA est très possible en utilisant le Violet de Méthyle aussi bien avec le CTAB qu'avec l'Hyamine 1622, comme solutions titrantes. L'introduction du CTAB a en effet permis de montrer que les dosages des TAA sont aussi performants que ceux réalisés avec l'Hyamine.

En conclusion, le dosage des tensioactifs anioniques par les différentes méthodes a donné des résultats satisfaisants. Néanmoins, la spectrophotométrie UV- Visible reste la technique la plus indiquée pour la détermination de traces de TAA en milieu aqueux par rapport à la titration à deux phases destinée au dosage de fortes teneurs. La spectrofluorimétrie adaptée au dosage des TAA en milieu aqueux très dilué a montré de réelles possibilités dans son utilisation et sa standardisation.

**BIBLIOGRAPHIE**

1. Weatherburn A.S., J .Am.Oil Chem. Soc., 28, 1950, 233-237.
2. Edwards G.R.; Ginn M.E., Sewage and wastes, 26, 1954, 945-948.
3. Turney M.E.; Carnell D.W., J. Am. Oil Chem. Soc., 42, 1965, 544-550.
4. Reid V.W.; Longman G.F.; Heinrth E., Tenside, 4, 9, 1967, 292-298.
5. Reid V.W.; Longman G.F.; Heinrth E., Tenside, 5, 3-4, 1968, 90-98.
6. Stevenink J.V.; Reismersma J.C., Anal. Chem., 8, 1966, 1250-1254.
7. Wang L.K., "Improved colorimetric methods and field test kits for analysing anionic surfactants in water and wastewater", Tec. Rep. N°. ND-5296-M-4, Clasp Corporation, Buffalo, NY, pp 1-51, 1973.
8. Motomizu S.; Fujiwara S.; Fujiwara A.; Tôei K., Anal. Chem., 54, 1982, 392-397.
9. Boudjakdji S. ; Lebbida M., Mémoire d'ingénieur « Dosage et suivi des teneurs en tensioactifs anioniques traceurs de pollution dans la baie d'Alger », U.S.T.H.B, 1998.
10. Higuchi K.; Shimoishi Y.; Miyata H.; Toei K., Analyst, 105, 1980, 768-774.

# PARTIE C

## DOSAGE DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES

CHAPITRE I:

**SPECTROPHOTOMETRIE**

**UV-VISIBLE**

Généralement les composés tensioactifs cationiques sont dosés par spectrophotométrie, le parallèle peut être facilement établi entre les méthodes spectrophotométriques adaptées au dosage des TAA avec celles destinées aux TAC. Elles reposent également sur le même principe, à savoir l'extraction des TAC sous forme de paire d'ions par leur association avec cette fois-ci des colorants organiques anioniques avec ou sans solvant organique. Leur dosage se fait par spectrophotométrie à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant et la détermination d'une teneur inconnue se fera par extrapolation à l'aide d'un étalonnage préalablement établi à cet effet.

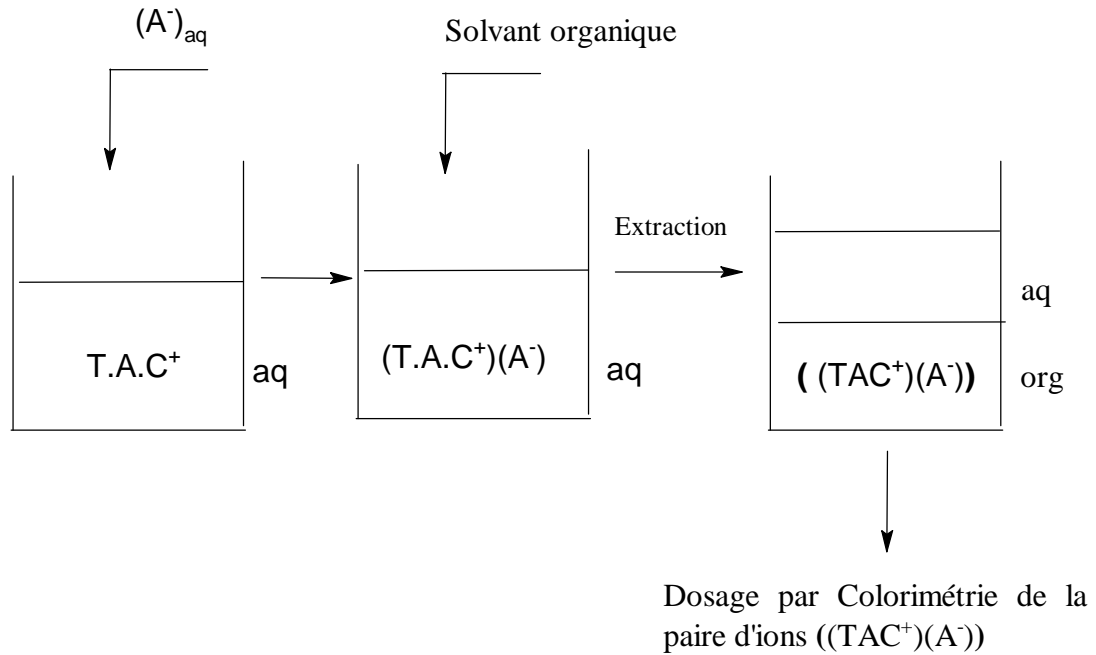
Les premiers travaux cités par la littérature concernent l'extraction des TAC dans le chloroforme en utilisant certains colorants organiques tels que l'Orange de Méthyle (Orange II) [1] et le Bleu de Disulfine VN 150 [2]. D'autres travaux citent des modifications de la technique par l'utilisation de nouvelles variantes. Pour cela, d'autres colorants ont été testés tels que le Bleu de Bromothymol [3], l'Orange d'Éthyle [4] et le p (4- Nitrophenylazo) resorcinol [5].

Dans le présent travail, une procédure d'extraction et de dosage des composés tensioactifs cationiques est décrite avec une étude d'optimisation concernant l'étape d'extraction des TAC avec un nouveau colorant anionique représenté par le Bleu de Disulfine v (Patent Blue v) testé pour la première fois comme colorant d'extraction [6]. Pour cela nous avons dans un premier temps utilisé un colorant anionique préconisé par la littérature, l'Orange de Méthyle, afin de mettre au point la procédure de dosage des TAC.

Une partie application de la procédure de dosage d'échantillons d'eaux de rejets industriels contenant des TAC a été réalisée [6].

***Principe de dosage des tensioactifs cationiques:***

Le principe de dosage des tensioactifs cationiques est le même que celui des tensioactifs anioniques, et il repose sur le schéma suivant (schéma 5):



$A^-$ : Colorant anionique

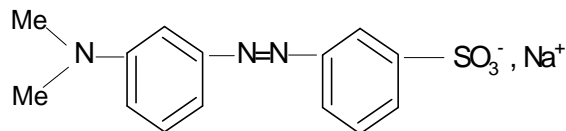
$TAC^+$ : Tensioactif cationique

Schéma 5: Principe de dosage des tensioactifs cationiques

### I-1- INTRODUCTION DU PREMIER COLORANT : L'ORANGE III (ORANGE DE METHYLE)

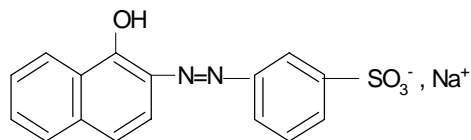
L'Orange III est un colorant organique, de formule brute  $NaO_3SC_{14}H_{14}N_3$ , de longueur maximale d'absorption égale à 466 nm.

Sa formule développée est la suivante:



Ce colorant dérive de l'orange II qui est un colorant organique anionique de formule brute  $C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$  de longueur d'onde maximale d'absorption égale à 483 nm.

Sa formule développée est:



Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse d'Orange III présente une seule bande d'absorption intense à la longueur d'onde d'absorption maximale de 466 nm (figure 61).

Tous les spectres d'absorption et les lectures d'absorbance ont été réalisés sur un Spectrophotomètre UV- Visible de type VARIAN Cary 50 Conc. Les spectres UV- Visible ont été traités avec un logiciel spécialisé, GRAMS 386.

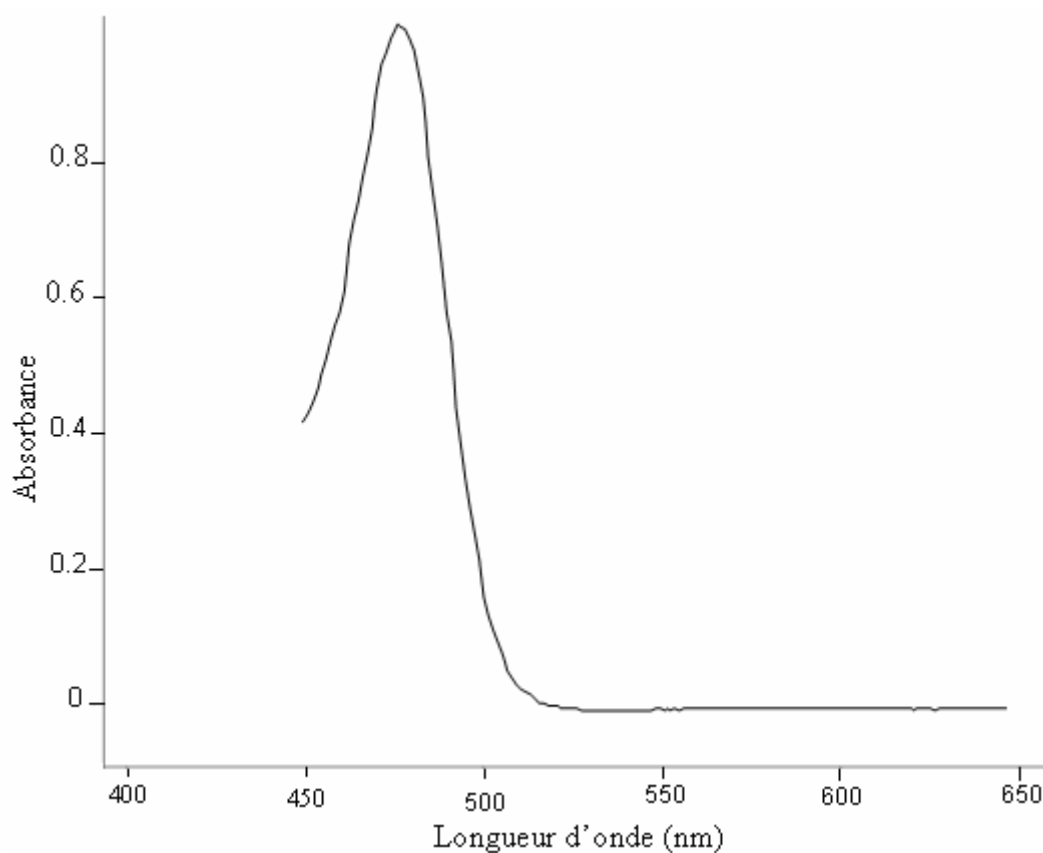


Figure 61: Spectre d'absorption d'une solution aqueuse d'Orange de Méthyle (Orange III) ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  M,  $\epsilon_{\max} = 50131 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

### I-1-1- EXTRACTION DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES PAR L'ORANGE III

#### I-1-1-1- Comportement d'une solution de Méthyle Orange en présence de HCl:

L'ajout d'une solution chlorhydrique à une solution aqueuse d'Orange III montre que la bande d'absorption maximale du colorant se déplace de 466 à 507nm (figure 62).

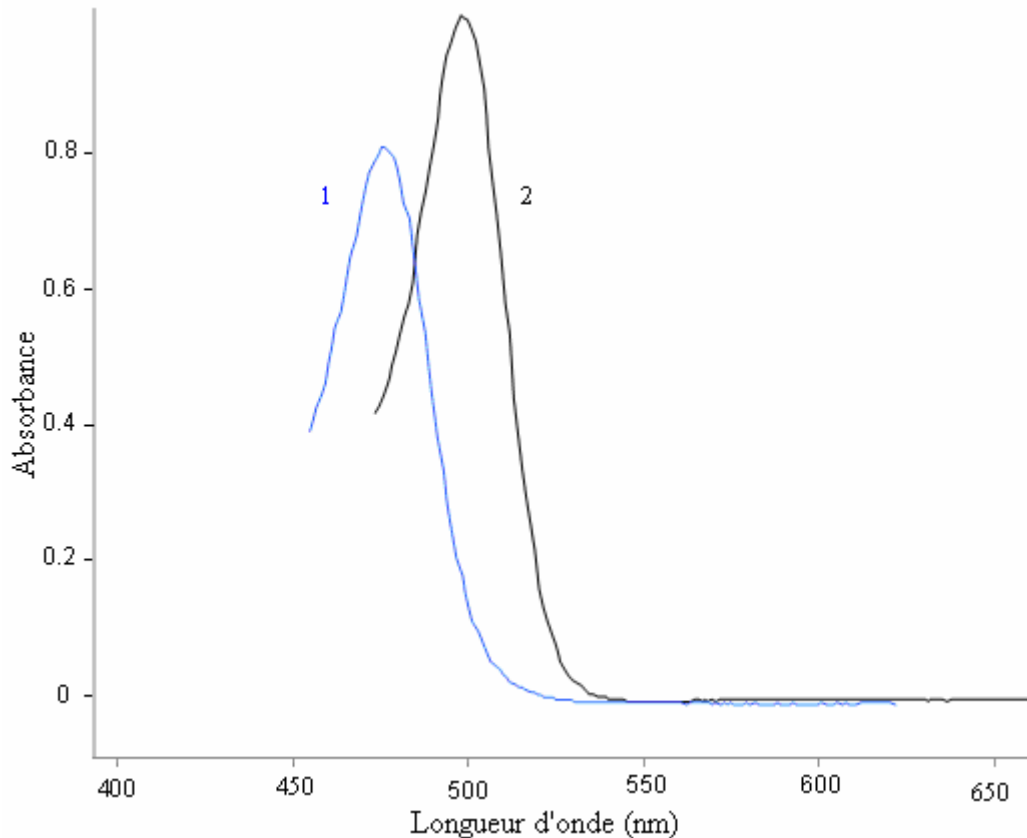


Figure 62: Spectres d'absorption de solutions d'Orange III

(1) seule, (2) en milieu acide.

La procédure adoptée pour le dosage des TAC repose sur le mode opératoire établi pour le dosage des TAA.

#### I-1-1-2- Mode opératoire:

a- Préparation des solutions:

- Colorant organique: la préparation de la solution aqueuse d'Orange III à  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M est obtenue en dissolvant 0,25 g de colorant dans 500 mL d'eau distillée. Cette solution doit être stockée à l'abri de la lumière pour éviter sa dégradation.

- Solution de tensioactif cationique: pour notre étude, nous avons pris le Bromure de Cétyltriméthylammonium (CTAB) comme tensioactif cationique. La préparation d'une solution mère de CTAB à  $2,74.10^{-3}$  M est obtenue en dissolvant 1g dans un litre d'eau distillée, et la solution stockée à froid. La préparation des solutions étalons à faibles teneurs est réalisée à partir de la solution mère par dilution.
- Solution d'acide chlorhydrique (0.5 M): la préparation d'une solution d'acide chlorhydrique est réalisée en dissolvant 7,66 ml de HCl dans 500 mL d'eau distillée.
- Solvant d'extraction: le benzène et le chloroforme ont été choisis comme solvants d'extraction.

b- Procédure de dosage :

- En milieu neutre :

Dans un bécher de 250 mL, mettre une prise d'essai de :

- 100 mL de la solution de CTAB.
- 2,5 mL de la solution d'Orange III.
- 10 mL de solvant.

Agiter pendant 15 minutes, laisser reposer jusqu'à séparation des deux phases.

- En milieu acide : Reprendre la même procédure en ajoutant 5 mL d'une solution de HCl.

A la fin de l'étape d'extraction, on récupère les phases organiques. Il est remarqué que les spectres UV- Visible de la phase organique (aussi bien dans le chloroforme que dans le benzène) différent de celui obtenu pour la phase aqueuse du colorant (figure 63).

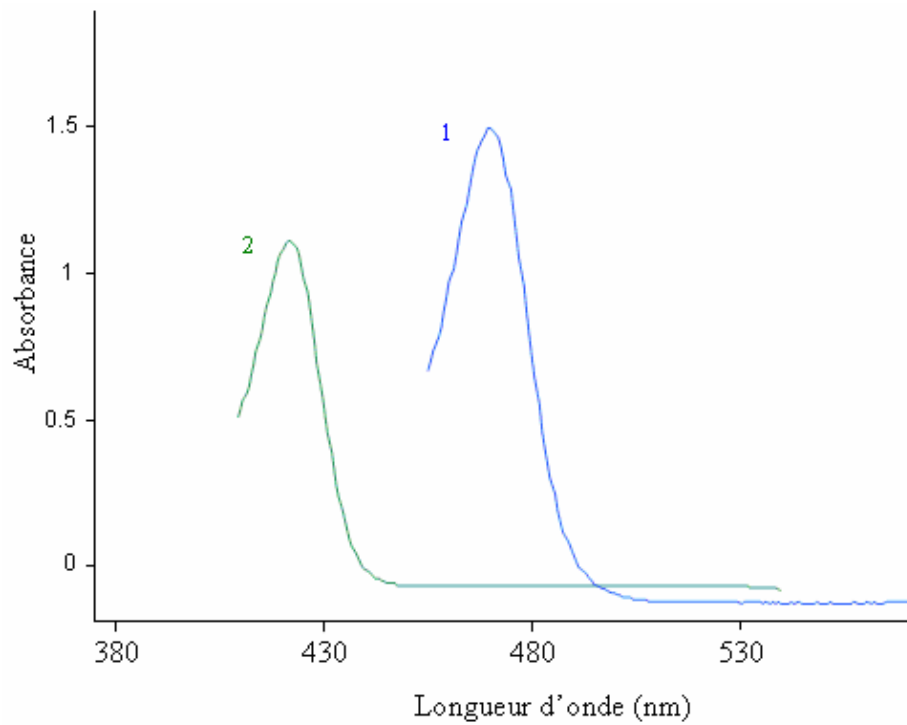


Figure 63: Spectres d'absorption de

(1) : solution de Méthyle Orange ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  M,  $\epsilon_{\max} = 50131 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

(2) : paire d'ions dans le chloroforme en milieu acide ( $[\text{MO}] = 10^{-3}$  M;  $[\text{CTAB}] = 5,48 \cdot 10^{-6}$  M;  $\epsilon_{\max} = 63868 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Effectivement, il y a apparition d'une nouvelle bande, aussi bien en milieu neutre qu'acide, mais celle-ci est nettement plus intense en milieu acide. Ces résultats semblent positifs, néanmoins ils ne sont pas reproductibles, et nécessiteraient une étude plus approfondie sur les conditions d'extraction en fonction des différents paramètres tels que le pH du milieu, le solvant d'extraction, agitation, etc... .

A ce stade et en s'appuyant sur la procédure ainsi mise au point, nous avons introduit un nouveau colorant en l'occurrence le Bleu de Disulfine v.

## I-2- INTRODUCTION DU BLEU DE DISULFINE v DANS LE DOSAGE DES TAC EN MILIEU AQUEUX DILUE

### I-2-1- PARTIE EXPERIMENTALE

#### *I-2-1-1- Appareillage:*

Spectrophotomètre UV- Visible: Un Spectrophotomètre UV- Visible de type VARIAN Cary 50 conc. avec des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique a été utilisé.

- pH mètre : Un pH mètre de type TACUSSEL avec électrode au calomel a été utilisé pour l'ajustement des valeurs de pH.

#### *I-2-1-2- Réactifs:*

Le colorant anionique Bleu de Disulfine v ( $C_{54}H_{62}CaN_4O_{12}S_4$ ), réactif de haute pureté a été utilisé sans aucune purification au préalable (pureté 98%, Fluka, Chemie AG), et une solution à  $10^{-3}$  M a été préparée en dissolvant 0,579 g de colorant dans un litre d'eau distillée.

Tensioactif cationique de référence: Le bromure de Cetyltriméthylammonium (CTAB, pureté 98%, Fluka; Chemie AG) est considéré comme tensioactif cationique standard. Une solution mère à  $5,48 \cdot 10^{-3}$  M est préparée par dissolution de 1 g de CTAB dans un litre d'eau distillée, celle-ci est stockée à froid pour la conservation. Les solutions étalons à faibles teneurs seront préparées par dilution appropriée. Solution tampon : celle-ci est préparée avec un tampon acétate ( $CH_3COOH/CH_3COONa$ ), son pH sera ajusté entre 4 et 4,5 avec un pH-mètre.

Une solution de sulfate de sodium à 0,5 M est utilisée afin d'accélérer la séparation des phases aqueuse et organique après extraction.

Le chloroforme est utilisé comme solvant d'extraction sans purification (pureté pour analyse, Fluka, Chemie AG).

#### *I-2-1-3- Procédure d'extraction et de dosage:*

Transférer un volume de 100 mL d'échantillon contenant le tensioactif cationique dans un erlenmeyer conique, ajouter:

- 5 mL de la solution de sulfate de sodium.
- 5 mL de tampon acetate.
- 2,5 mL de la solution de Bleu de Disulfine v.

Couvrir l'erlenmeyer et agiter vigoureusement avec une agitation magnétique pendant 15 minutes avec 15 mL de chloroforme.

Laisser les phases se séparer dans une ampoule à décanter. Laver la phase organique avec un volume de 100 mL d'eau distillée en agitant vigoureusement. Récupérer la phase organique et mesurer son absorbance à la longueur d'onde maximale de 627 nm par rapport au chloroforme pris comme référence.

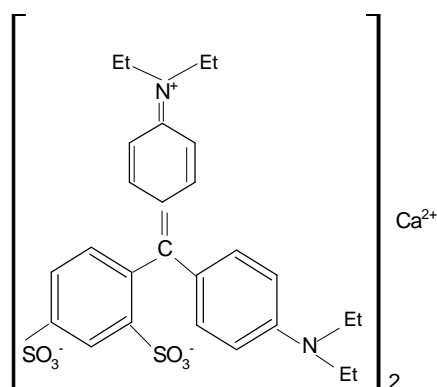
## I-2-2- RESULTATS ET DISCUSSION

### I-2-2-1- Colorant anionique et extraction de la paire d'ions:

a- Caractéristiques du colorant:

Le Bleu de Disulfine v (PB v) est un colorant anionique de formule brute ( $C_{54}H_{62}CaN_4O_{12}S_4$ ) et de masse molaire égale à 1159,45 g/mole. Les solutions aqueuses de ce colorant présentent deux bandes d'absorption, la plus intense se situe à la longueur d'onde d'absorption maximale de 637 nm (figure 64).

Sa formule développée est la suivante :



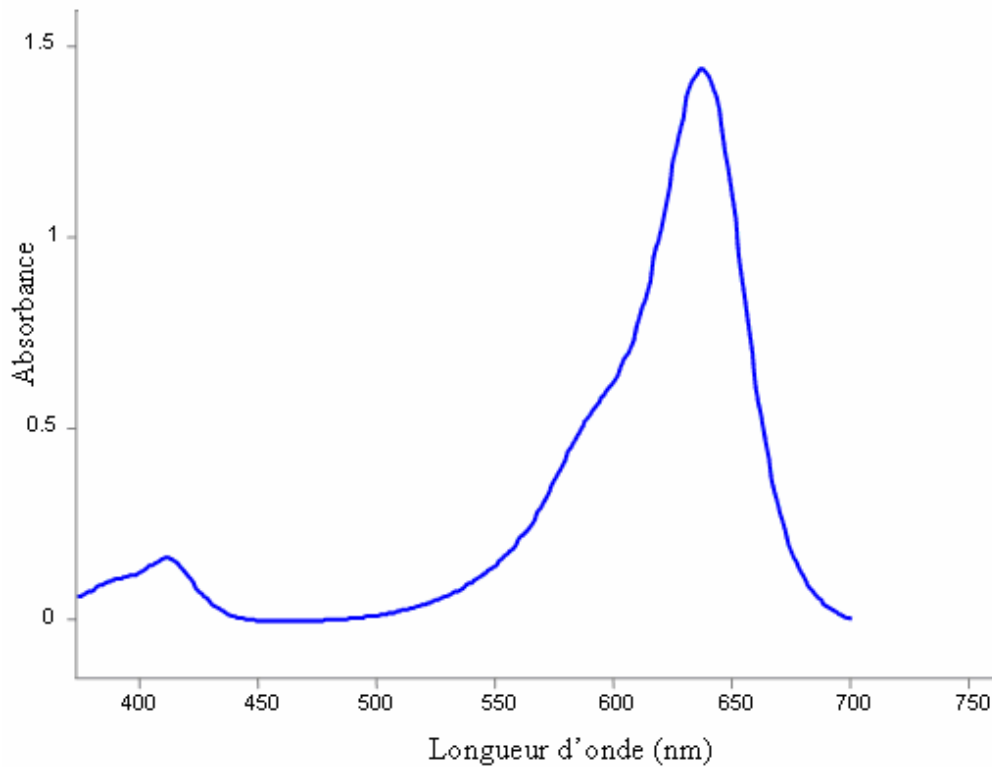


Figure 64: Spectre d'absorption d'une solution de Bleu de Disulfine v ( $10^{-3}$  M,  $\epsilon_{\max} = 46913 \text{ mol}^{-1} \text{ l.cm}^{-1}$ ).

b- Comportement du colorant dans différents milieux et essais d'extraction de TAC:

Afin de voir le comportement du PB v en solution aqueuse, nous avons enregistré les spectres d'absorption d'une solution aqueuse de colorant dans deux milieux, neutre et acide.

Les spectres obtenus (figure 65) montrent que le colorant présente toujours deux bandes d'absorption; la plus intense se situe toujours à 637 nm et une deuxième à 410 nm.

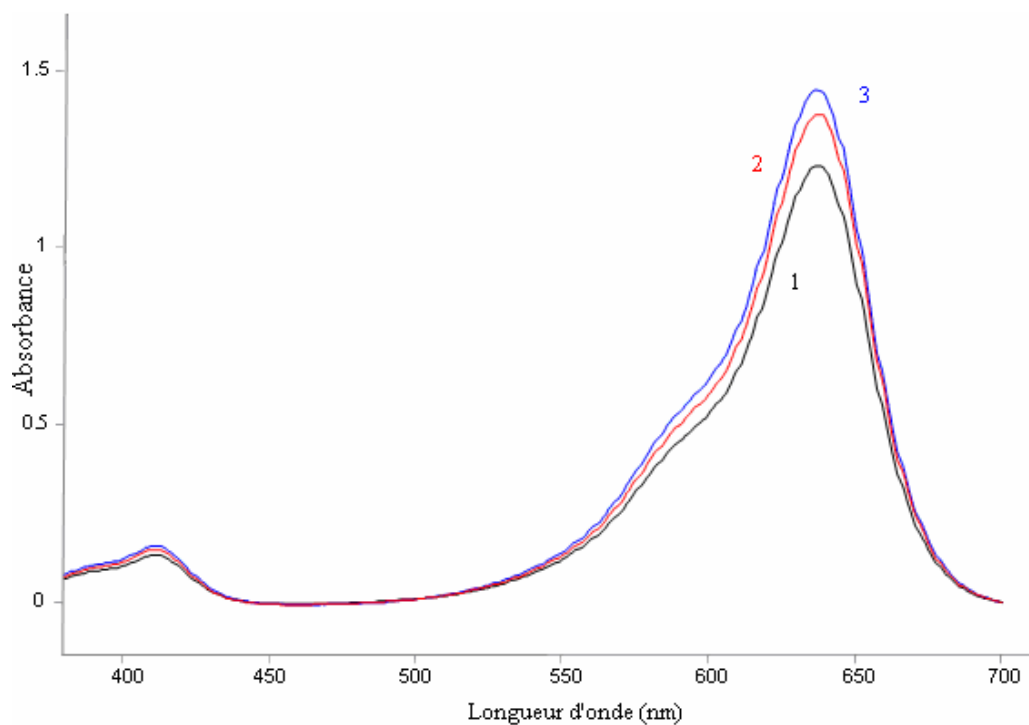


Figure 65: Spectres d'absorption de solutions de Bleu Disulfine v à  $10^{-3}$  M

- (1) Seule.
- (2) En milieu tampon neutre.
- (3) En milieu acide.

Par ailleurs, le PB v en solution aqueuse ( $pK_a = 2,7$ ) présente deux formes qui sont en équilibre (schéma 6):

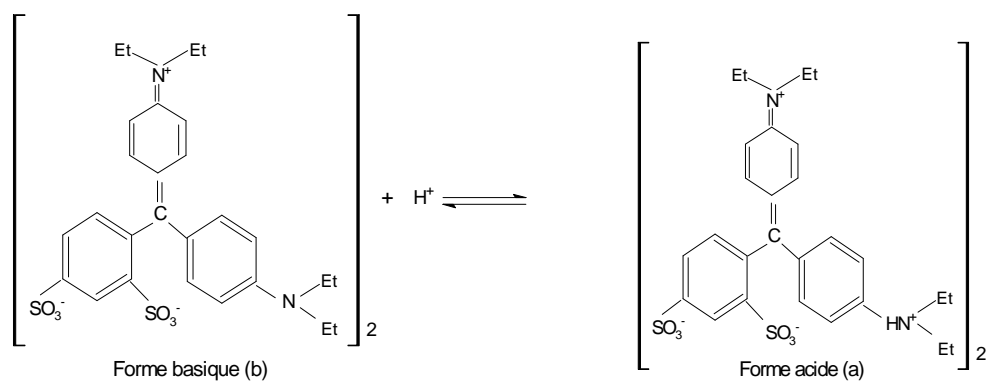


Schéma 6: Equilibre entre les deux formes du colorant (acide (a) et basique (b))

La forme basique qui prédomine généralement, présente toujours deux bandes à 637 et 410 nm. Par contre, quand il s'agit de la forme acide il n'y a que la bande à 410 qui apparaît.

Partant de là, le colorant anionique sous sa forme basique pourrait extraire les tensioactifs cationiques. Ceci est confirmé en procédant à des essais d'extraction de la paire d'ions [(PB v)(TAC)] en utilisant un solvant organique approprié.

c- Extraction de la paire d'ions

L'extraction du CTAB par le colorant, en présence d'un tampon acide ou neutre dans le chloroforme, montre que le spectre d'absorption de la phase organique présente deux bandes caractéristiques (figure 66), la première à 627 nm qui est la plus intense et une deuxième à 407 nm moins importante.

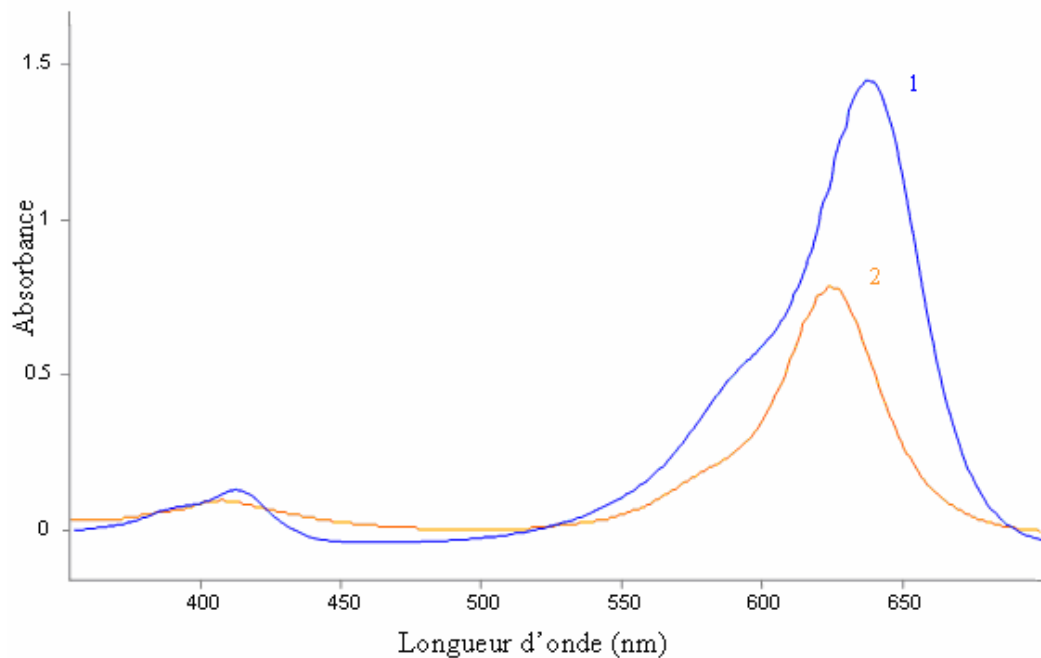


Figure 66: Spectres d'absorption de

(1) : solution de Bleu de Disulfine v ( $10^{-3}$  M,  $\epsilon_{\max} = 46913 \text{ mol}^{-1} \text{ l.cm}^{-1}$ ).

(2) : Paire d'ions extraite dans le chloroforme en milieu acide ( $[\text{PB v}] = 10^{-3}$  M,  $[\text{CTAB}] = 5,48 \cdot 10^{-6}$  M,  $\epsilon_{\max} = 360967 \text{ mol}^{-1} \text{ l.cm}^{-1}$ ).

Le déplacement des deux bandes (lorsqu'on passe de la phase aqueuse à la phase organique) est dû à l'interaction entre les deux charges et leur association dans le chloroforme. Si la première bande à 627 nm n'apparaissait pas, ceci confirmerait que c'est la forme acide du colorant qui prédominerait. Mais comme le montrent les spectres d'absorption, c'est effectivement la forme basique qui est responsable de l'extraction des tensioactifs cationiques.

En réalisant des essais d'extraction selon la même procédure, et en utilisant le benzène comme solvant, les résultats obtenus sont négatifs, car les spectres obtenus pour la phase organique se confondent avec celui du benzène pris comme référence (absence de la bande caractéristique) (figure 67).

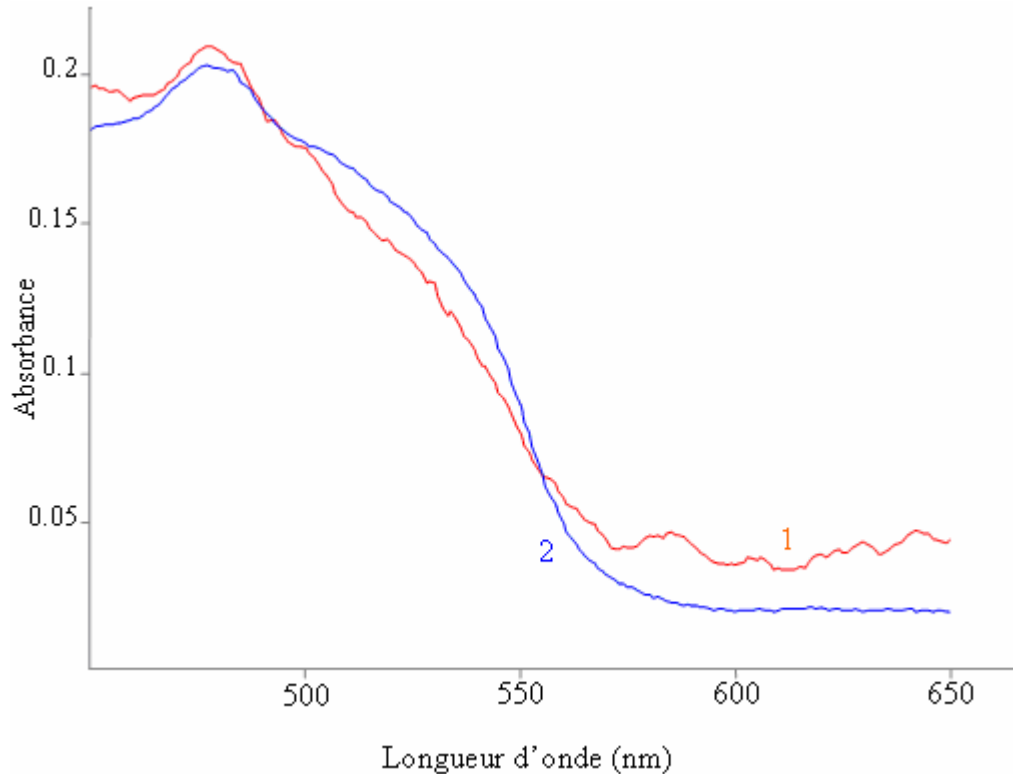


Figure 67: Spectres d'absorption de :

- (1) Benzène.
- (2) Phase organique.

Au vu des premiers résultats obtenus, il est conclu que le colorant anionique le PB v, peut servir à extraire et doser les tensioactifs cationiques à des concentrations plus faibles que leur cmc en milieu aqueux, avec une recherche des conditions optimales d'extraction de la paire d'ions.

#### *1-2-2-2- Effet du pH sur l'extraction:*

Nous avons étudié l'effet du pH en utilisant la procédure standard d'extraction, en faisant varier le pH du milieu tampon entre 3 et 6. Comme le montre la figure 68, l'absorbance est maximale entre un pH de 3 et 4,5, et le maximum est obtenu à pH= 4 (courbe n°1). Ce résultat est complété par la mesure de l'absorbance correspondante à la phase aqueuse après extraction qui se trouve être la plus faible (courbe n° 2).

En tenant compte de ce premier résultat, toutes les extractions de tensioactifs cationiques avec le Bleu de Disulfine v seront réalisées à pH = 4, en utilisant un tampon acétate.

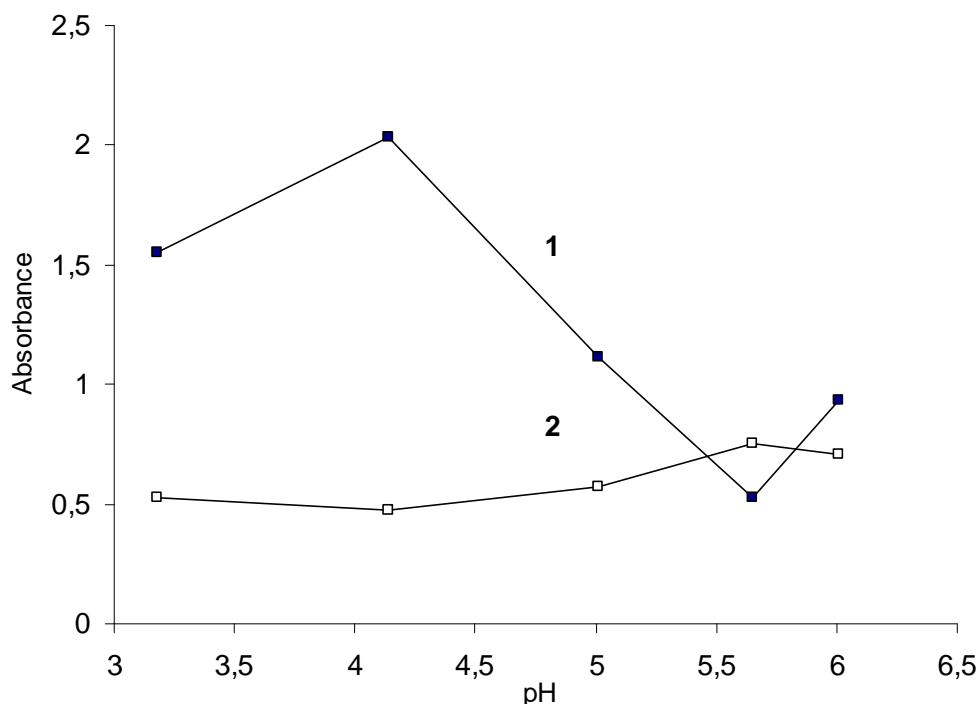


Figure 68: Effet du pH sur l'extraction de la paire d'ions:

(1) Absorbance de la phase organique, [PB v] =  $10^{-3}$  M, [CTAB] =  $2,74 \cdot 10^{-6}$  M.

(2) Absorbance de la phase aqueuse après extraction.

### I-2-2-3- Effet du temps d'agitation:

Le temps d'agitation est un facteur important dans l'estimation du rendement d'extraction. Afin de mener à bien cette étude, nous avons introduit un autre paramètre relatif au nombre d'extractions qui pourrait être réalisé sur le même échantillon. Nous avons considéré dans ce cas, un ensemble de trois extractions successives définies comme suit (tableau 9) :

Tableau 9: Conditions des extractions successives

	Temps d'agitation (min)	Volume de solvant (mL)
1 <sup>ère</sup> extraction	15	10
2 <sup>ème</sup> extraction	5	5
3 <sup>ème</sup> extraction	5	5

La première extraction est réalisée en faisant varier le temps d'agitation de 5 à 20 min. Pour la deuxième et la troisième extraction, le temps d'agitation est moins important, ainsi que les volumes de solvant utilisés. En fixant les temps d'agitation de la deuxième et troisième extraction, nous avons appliqué la procédure d'extraction pour une teneur en CTAB égale à  $5,48 \times 10^{-6}$  M. Après la récupération des trois phases organiques relatives à la triple extraction, la lecture des valeurs d'absorbance nous a permis de suivre leur variation en fonction du temps d'agitation.

A partir de la figure 69 (courbe 1), il en ressort que le maximum d'absorbance dans la première extraction est obtenu pour un temps d'agitation de 15 minutes. Pour des temps d'agitation fixés à 5 min relatifs à la deuxième et troisième extraction, nous remarquons que l'absorbance reste pratiquement constante avec de faibles valeurs (courbes 2 et 3) comparées à celle obtenue pour la première extraction. Ceci suggère qu'une seule extraction est suffisante.

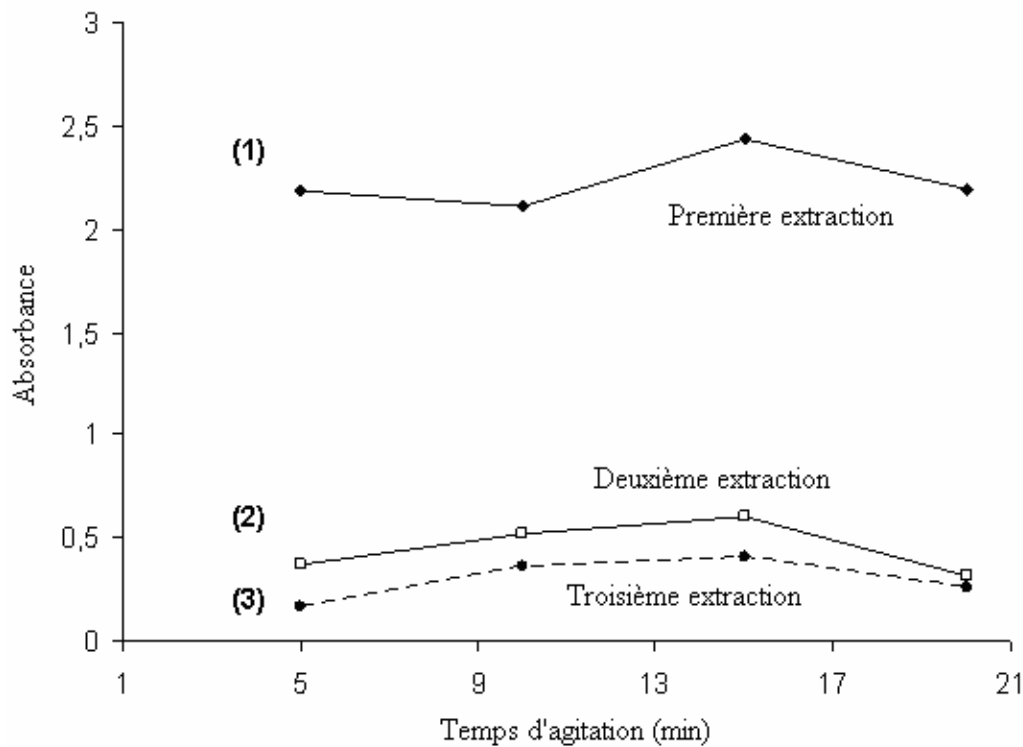


Figure 69: Variation de l'absorbance de la phase organique en fonction du temps d'agitation:

(1) Première extraction.

(2) Seconde extraction, (3) Troisième extraction (temps d'agitation fixé à 5 min)

$[PB v] = 10^{-3}$  M,  $[CTAB] = 2,74 \cdot 10^{-6}$  M.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons procédé au dosage d'une série de concentrations en CTAB selon deux manières:

- La première correspond au dosage des trois phases organiques récupérées séparément.
- La seconde correspond au dosage des trois phases organiques rassemblées.

La figure 70 qui donne la variation de l'absorbance des phases organiques en fonction de la concentration en CTAB, montre que la courbe d'étalonnage obtenue avec les phases organiques rassemblées présente un coefficient de corrélation très important  $r = 0,997$  (courbe 2), en comparaison à celui obtenu avec la phase organique de la première extraction et qui est de  $0,993$  (courbe 1). Nous notons que les réponses des phases organiques issues respectivement de la deuxième et troisième extraction, sont pratiquement constantes dans tout l'intervalle de concentration choisi, ce qui montre simplement que la deuxième et troisième extraction sont sans effet sur le dosage des tensioactifs cationiques.

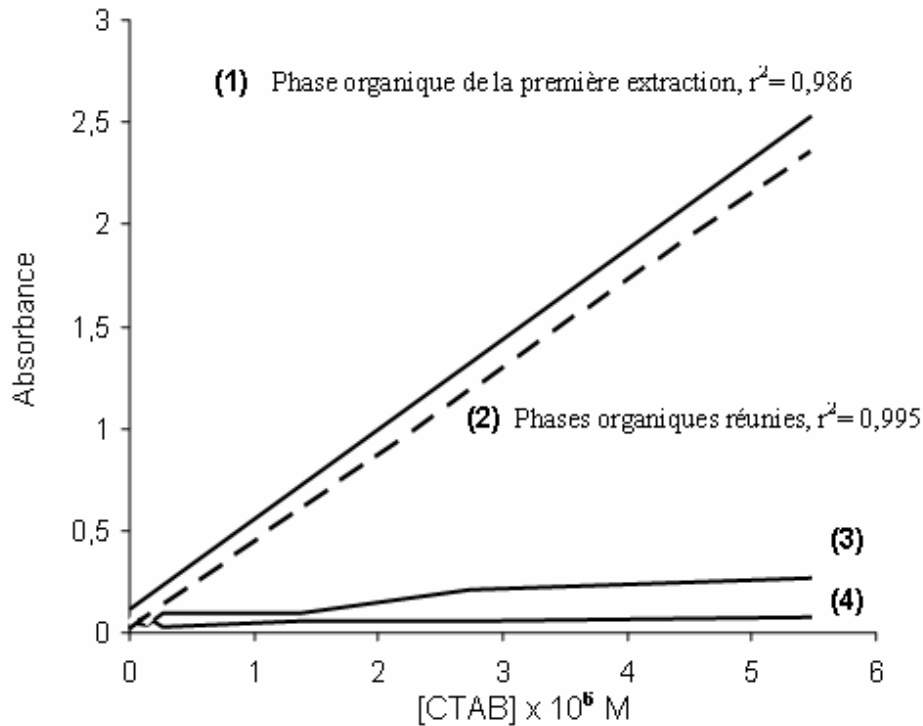


Figure 70: Variation de l'absorbance des phases organiques en fonction de la concentration en CTAB. (1) Phase organique de la première extraction, (3) et (4) phases organiques de la seconde et troisième extraction, (2) Phases organiques réunies.

*I-2-2-4- Effet du volume de solvant:*

En considérant qu'une seule extraction est suffisante, nous avons étudié l'effet de la variation du volume de chloroforme. Comme le montre la figure 71, l'absorbance est maximale pour un volume de 15 mL en chloroforme, et décroît en dessous de 10 mL et au dessus de 20 mL.

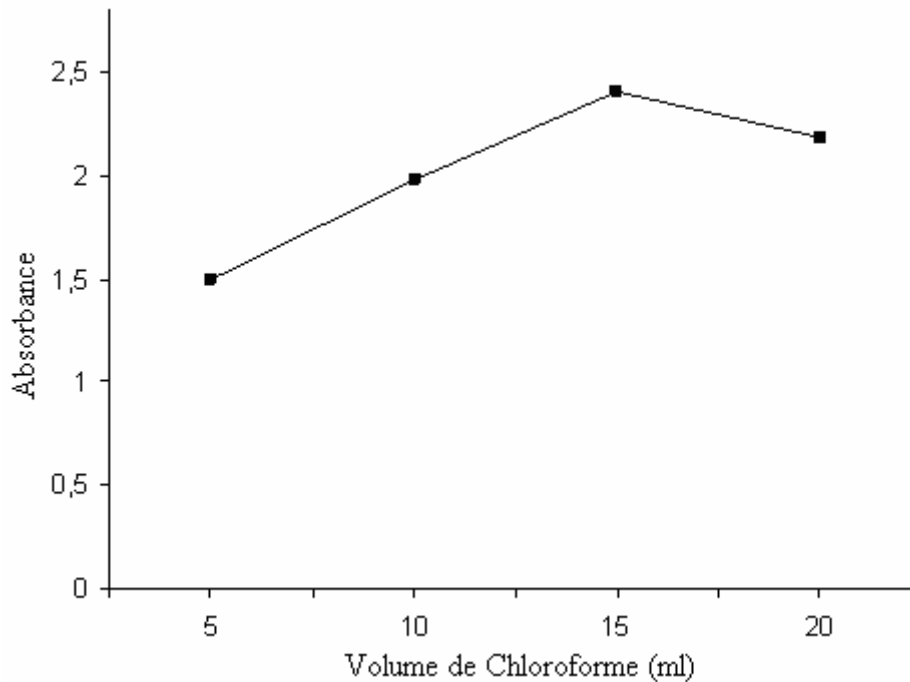


Figure 71: Effet du volume de chloroforme sur l'extraction.

$$[\text{PB v}] = 10^{-3} \text{ M}, [\text{CTAB}] = 2,74 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

Au terme de cette étude d'optimisation, les conditions d'extraction des TAC par le Bleu de Disulfine v sont:

- pH du tampon= 4.
- Volume de solvant (chloroforme)= 15 mL.
- Temps d'agitation= 15 min.

I-2-2-5- Interférences:

Une interférence est une possibilité de réaction entre des ions étrangers et l'association ionique (PB v- TAC). Une schématisation du phénomène permet de montrer clairement les combinaisons possibles lors de l'extraction de la paire d'ions [(PB v- TAC)] (schéma 7).

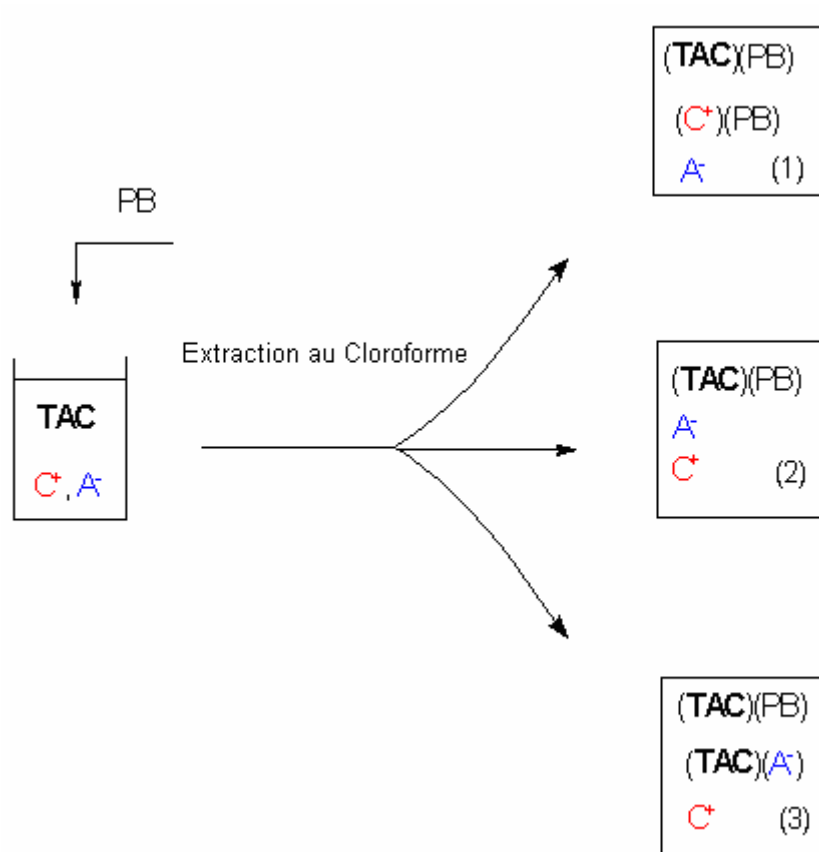


Schéma 7: Principe d'interférences.

Nous avons étudié l'effet de différents ions (ce sont généralement les sels minéraux existant dans un échantillon d'eau qui sont considérés comme espèces gênantes), tels que les ions Calcium (Ca<sup>2+</sup>), les carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), les ions zinc (Zn<sup>2+</sup>), les chlorures (Cl<sup>-</sup>) sur l'extraction de deux concentrations respectives en CTAB à savoir 2,74.10<sup>-6</sup> et 5,48.10<sup>-6</sup> M. En considérant qu'une erreur maximale de lecture est tolérée à ± 5%, pour qu'il n'y ait pas d'interférences causée par l'espèce étudiée, toutes les espèces minérales testées interfèrent avec l'extraction des composés tensioactifs cationiques, comme indiqué dans le tableau suivant (tableau 10):

Tableau 10: Etude des Interférences

Espèce	Concentration (M)
Ca <sup>2+</sup>	7,20.10 <sup>-4</sup>
Mg <sup>2+</sup>	2,10.10 <sup>-4</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,29.10 <sup>-2</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,43.10 <sup>-3</sup>
I <sup>-</sup>	1,20.10 <sup>-2</sup>
Cl <sup>-</sup>	6,84.10 <sup>-2</sup>
Zn <sup>2+</sup>	1,46.10 <sup>-4</sup>
DBSS	1,43.10 <sup>-6</sup>

DBSS : Dodécylbenzènesulfonate de sodium

Afin d'éliminer ces d'interférences, nous avons ajouté une étape dans la procédure de dosage qui consiste à laver la phase organique avec un volume défini d'eau distillée.

*I-2-2-6- Lavage de la phase organique avec l'eau distillée*

L'étape de lavage est très importante dans la mesure où elle permet de séparer l'extrait contenant la paire d'ions [(TAC)(PB)] de toutes les autres associations ioniques possibles qui peuvent être présentes dans la phase organique et ceci par entraînement à l'eau distillée. Nous avons repris une série de solutions étalons de CTAB de 0 à 5,48.10<sup>-6</sup> M pour lesquelles nous avons appliqué la procédure d'extraction suivie d'une étape de lavage de la phase organique. Nous avons pour cela considéré deux volumes d'eau distillée destinés à l'étape de lavage, un premier volume maximum d'eau distillée équivalent au volume d'échantillon de départ puis un second volume réduit de moitié. Les courbes d'étalonnage obtenues avec ces deux volumes après extraction, montrent que l'étalonnage correspondant au lavage avec 50 mL d'eau distillée présente un mauvais lien linéaire ( $r < 0,95$ ) comparativement à celui obtenu avec 100 mL ( $r = 0,998$ ). Ceci suppose que certaines interférences persistent et ne sont pas éliminées quand on lave la phase organique avec un volume de 50 mL d'eau distillée. La comparaison entre la droite d'étalonnage (a) (courbe établie avec lavage) et la droite (b) (sans lavage), montre que l'étape de lavage est importante vu la valeur du coefficient de corrélation important obtenu dans le cas où la phase organique est lavée (figure 72).

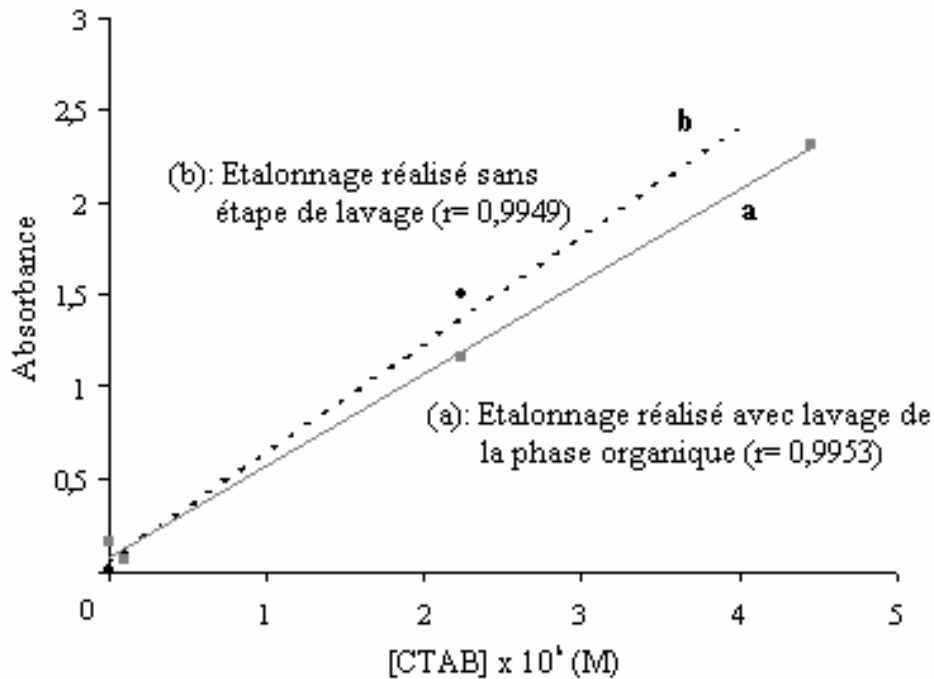


Figure 72: Effet de l'étape de lavage de la phase organique sur la courbe d'étalonnage.

Dans le but de confirmer la nécessité de l'étape de lavage, le test F de comparaison entre les deux droites est utilisé afin de comparer entre les deux droites d'étalonnage établies avec et sans lavage de la phase organique. Une fois les calculs faits, les valeurs obtenues pour  $F_1$  et  $F_2$  sont comparées à celles données par les tables.

$$F_1 \quad (1, 11) = -2,70, \quad F_{1 \text{ (the)}}(1, 11) = 4,84.$$

$$F_2 \quad (1, 12) = 3,537, \quad F_{2 \text{ (the)}}(1, 12) = 4,75.$$

Si la différence entre les deux droites est insignifiante, les valeurs calculées de F seront en accord et peuvent être comparées à celles données par les tables.

En comparant les valeurs de F trouvées à celles données par les tables, il est clair que les deux droites sont différentes entre elles et montrent la nécessité du lavage de la phase organique avec un volume égal au volume d'échantillon de tensioactif considéré.

*I-2-2-7- Etalonnage:*

L'optimisation des différents paramètres relatifs à l'extraction et au dosage des composés tensioactifs cationiques par le Bleu de Disulfine v, nous a permis d'établir un étalonnage pour une série de concentrations en CTAB allant de 0 -  $5,48.10^{-6}$  M. L'équation de régression linéaire correspondante est la suivante:

$$A = 3,1.10^6 C + 0,048 \quad \text{(Equation 7)}$$

avec un coefficient de corrélation  $r = 0,999$ .

*I-2-2-8- Calculs de précision et limite de détection:*

La précision de la technique est estimée par la détermination de l'erreur relative standard (ERS %). Les résultats obtenus montrent que l'erreur relative standard est inférieure à 6,08 % pour  $4,5. 10^{-8}$  M et de l'ordre de 1,36 % pour  $4.110^{-6}$  M en CTAB.

La limite de détection est déterminée par rapport à l'essai à blanc. La valeur déduite est de  $3,3.10^{-8}$  M en CTAB. Cette valeur est très significative comparée à celle donnée par la littérature et qui est de l'ordre de ( $2,19.10^{-7}$  M) [7].

Une fois que la méthode de dosage des composés tensioactifs cationiques par le Bleu de Disulfine v est mise au point, elle est utilisée en vue du dosage d'échantillons d'eaux de rejets industriels censés contenir des composés tensioactifs cationiques.

### **I-2-3- APPLICATIONS**

Le choix des cibles a été fait en fonction de l'utilisation des TAC, en particulier dans l'industrie. Initialement notre choix s'est porté sur trois (3) industries qui utilisent ce type de composés:

Unité 1 : ENAD (Entreprise nationale de détergents) Henkel de Réghaia (Détergents, produits de nettoyage).

Unité 2 : ENAD de Rouiba (Produits cosmétiques).

Unité 3 : FITAL de Bab Ezzouar (Textiles).

Les tentatives de récupération d'échantillons d'eaux de rejets à partir des unités 1 et 2 (ENAD) n'a pas été possible. De ce fait, notre choix s'est limité à l'unité FITAL de Bab Ezzouar. Il s'agit d'une entreprise spécialisée dans la confection de couvertures, située dans la partie est d'Alger (Bab Ezzouar) dans une zone industrielle, à coté d'une agglomération qui

compte pas moins de 300 000 habitants. Le procédé de confection passe par une étape importante relative au procédé de teinturerie des fibres textiles. Dans ce procédé, l'unité utilise une solution à base de tensioactif cationique destiné à l'adoucissement des fibres textiles et en tant qu'antistatique. Une fois l'opération de teinturerie terminée, les eaux usées provenant de cette unité vont tout d'abord être collectées dans un bac ; c'est ce qu'on appelle les Eaux de Teinturerie. Elles sont par la suite déversées dans des canalisations qui les acheminent vers le collecteur final de l'entreprise, où toutes les eaux usées provenant des différentes unités de l'entreprise sont réunies.

*I-2-3-1- Echantillonnage:*

Nous avons procédé à un échantillonnage sur une période d'une semaine, à raison de deux échantillons par jour. Le premier échantillon est récupéré à partir des eaux de teinturerie (Echantillon de type A) et le deuxième échantillon à partir des eaux de rejet final distant d'au moins 100 mètres du premier point de prélèvement où toutes les eaux usées de l'unité de fabrication sont réunies avant le déversement dans l'égout municipal d'eaux usées (Echantillon de type B).

*I-2-3-2- Traitement et dosage des échantillons :*

Tous les échantillons sont collectés dans des fioles propres et sont d'abord filtrés sur membrane et traités ensuite par une solution d'eau oxygénée. Nous avons procédé à trois (3) essais d'extraction et de dosage pour chaque échantillon de type A et B. Une fois les phases organiques lavées, le Spectrophotomètre UV- Visible, nous a permis de visualiser tous les spectres d'absorption des phases organiques et des phases aqueuses après extraction, ainsi que de lire les absorbances des phases organiques à la longueur d'onde maximale d'absorption de la paire d'ions.

*I-2-3-3- Résultats:*

En prenant le spectre d'absorption de toutes les phases organiques dosées, nous avons noté une même valeur de  $\lambda_{\max}$  égale à 627 nm, qui correspond en fait à celle de la paire d'ions [(CTAB)(PB v)]. La même remarque est notée pour les phases aqueuses après extraction où  $\lambda_{\max}$  reste égale à 637 nm, ce qui correspond en fait à l'absorption d'une solution aqueuse de Bleu Disulfine v seul. D'après les valeurs déduites des absorbances nous notons de très grandes valeurs pour tous les échantillons de type A (Abs.> 3), ceci semble indiquer que les échantillons contiennent des concentrations plus importantes que celles étudiées. Afin de

déduire les teneurs respectives dans chaque échantillon de type A, nous avons eu recours à l'opération de dilution de l'extrait dans le chloroforme (1mL d'extrait organique dilué dans 10 mL de chloroforme). Les dilutions ont donné de nouvelles valeurs d'absorbances qui nous ont permis de déduire les valeurs de concentrations réelles ( $C_A$ ) des échantillons de type A (tableau 11).

Tableau 11: Concentrations en tensioactif cationique dans les différents échantillons de type A.

Jour	$A_{\text{moy}}$	Concentration déduite ( $C_1$ ) (M)	Concentration initiale ( $C_A$ ) (M)	$C_A$ (g/l)
1	2,10	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-2}$
2	0,75	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$8,74 \cdot 10^{-3}$
3	2,87	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$
4	0,98	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$
5	1,61	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$9,84 \cdot 10^{-3}$

Il en ressort une différence assez notable entre les différentes teneurs déduites durant la période d'échantillonnage qui oscille entre 1,2 et  $9,5 \cdot 10^{-5}$  M. Ceci est en fait dû à la présence de quantités initiales irrégulières de composés tensioactifs cationiques injectées quotidiennement dans le processus de teinturerie. S'agissant des échantillons de type B, le même travail d'extrapolation sur la droite d'étalonnage a été réalisé afin de déduire directement les valeurs des concentrations présentes et qui sont rassemblées dans le tableau 12.

Tableau 12: Concentrations dans les échantillons de type B

Jour	A <sub>moy</sub>	Concentration initiale (C <sub>B</sub> ) (M)	C <sub>B</sub> (g/l)
2	0,056	$8.10^{-8}$	$2,91.10^{-5}$
3	0,060	$8,2.10^{-8}$	$2,98.10^{-5}$
4	0,082	$8,3.10^{-8}$	$3,02.10^{-5}$
5	0,081	$8.10^{-8}$	$2,91.10^{-5}$

Nous remarquons dans ce cas que les valeurs déduites dans les échantillons de type B rendent compte de la sensibilité de la technique avec de très faibles teneurs de l'ordre de  $8.10^{-8}$  M en tensioactifs cationiques, enregistrées dans le collecteur final de l'unité avant le déversement des eaux dans le rejet municipal.

Au terme de ce travail, nous pouvons conclure que le but du travail projeté a été atteint. L'introduction du Bleu de Disulfine v comme nouveau colorant anionique, testé pour la première fois dans l'extraction et le dosage des TAC par spectrophotométrie UV- Visible, a donné des résultats satisfaisants. Une optimisation des conditions d'extraction et de dosage nous a permis de réaliser des applications de la procédure sur des échantillons d'eaux de rejets contenant des composés tensioactifs cationiques, et a rendu compte de la sensibilité de la méthode.

Dans la suite du travail, nous avons mis au point une nouvelle méthode spectrophotométrique d'extraction et de dosage de composés tensioactifs cationiques, basée sur l'extraction de la paire d'ions en phase aqueuse sans solvant organique et sa mise au point.

**BIBLIOGRAPHIE**

1. Lunar L.; Rubio S.; Prez-Bendito D., J. Chroma. A, 1031, 2004, 17-25.
2. Scott G. V., Anal. Chem., 40, 4, 1968, 768-773.
3. Meizhi W., JingxiHuagong Zhongjianti, 32, 6, 2002, 55-57.
4. Longman G.F., The Analysis of detergents and detergent products, John Wiley and Sons, London, 1975, p. 252.
5. Shuting L., Anal. Chim. Acta, 501, 2004, 99-102.
6. Idouhar M; Tazerouti A., JSD, sous presse, 2008.
7. Nemcova I., Talanta, 52, 2000, 111-121.

# CHAPITRE II:

**EXTRACTION SANS SOLYANT**

**DOSAGE PAR COLORIMETRIE**

La chimie verte fait son entrée dans le monde actuel et en particulier dans l'utilisation de certains produits organiques jugés dangereux et toxiques pour l'être humain et la nature. Ce nouveau créneau incite les chercheurs à trouver d'autres techniques en utilisant des composés moins nocifs et plus écologiques.

Du fait de la présence des TAC dans les rejets, plusieurs techniques de suivi et de dosage de ces composés ont été élaborées. En effet les mêmes techniques de dosages utilisées pour les anioniques ont été adaptées pour les tensioactifs cationiques avec le même principe d'extraction et de dosage.

La tendance actuelle montre que les tensioactifs cationiques peuvent être dosés par colorimétrie en phase aqueuse, sans extraction au solvant. Beaucoup de travaux ont été réalisés dans ce sens où beaucoup de colorants ont été testés et utilisés dans ce type de dosage, à l'exemple du Bleu et du Rouge de Bromophénol [1, 2] l'Orange II et III [3], Chromazurol (cas) et  $[\text{Fe(III)-SCN}^-]$  [4].

Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de cette nouvelle technique pour essayer de doser les composés tensioactifs cationiques. A cet effet, nous nous proposons dans ce présent travail de tester des systèmes d'extraction (colorant anionique/milieu tampon) en utilisant le Bleu de Bromophénol et le Rouge de Bromophénol afin de déterminer différentes teneurs en tensioactifs cationiques dans divers milieux aqueux.

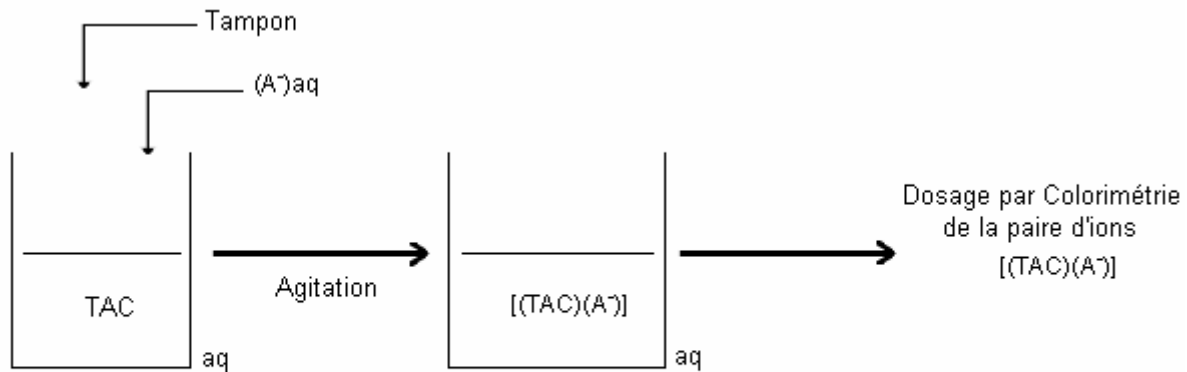
## **II-1- PRINCIPE DU DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS CATIONIQUES SANS EXTRACTION**

Dans ce travail, nous nous sommes intéressé à l'application de la nouvelle technique basée sur le dosage des paires d'ions formées entre un tensioactif cationique et un colorant organique anionique en phase aqueuse. Pour cela, nous avons utilisé deux colorants anioniques spécifiques et qui sont le Bleu de Bromophénol (BBr $\Phi$ ) et le Rouge de Bromophénol (RBr $\Phi$ ).

### ***Principe :***

La colorimétrie en phase aqueuse repose sur le même principe que celle qui utilise un solvant organique pour l'extraction des TAC. En effet, il s'agit de prendre une solution aqueuse de TAC à laquelle on ajoute une solution de colorant anionique dans un milieu tampon. L'association ionique en phase aqueuse obtenue (paire d'ions) entre le TAC et le colorant

anionique est dosée par Colorimétrie à la longueur d'onde maximale d'absorption de la paire d'ions, comme le montre le schéma 8 qui illustre ce principe :



(A<sup>-</sup>) : Colorant Organique Anionique  
TAC : Tensioactif Cationique

Schéma 8: Principe de dosage de TAC par colorimétrie en phase aqueuse

## II-2- ESSAIS PRELIMINAIRES DE DOSAGE DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES EN PHASE AQUEUSE

Afin de mettre au point cette technique de dosage de TAC en phase aqueuse, nous avons en premier lieu essayé de doser simplement une solution aqueuse censée contenir la paire d'ions. Pour cela, en se basant sur des travaux cités par la littérature [8, 9], des solutions aqueuses de TAC et de colorant anionique. Leur mélange en présence d'un milieu tampon donnera naissance à la formation de la paire d'ions qui sera dosée par colorimétrie à la longueur d'onde maximum de l'association. Dans notre cas, les premiers essais ont été réalisés par utilisation de différents colorants anioniques et TAC. Dans le tableau suivant (tableau 13) nous donnons les différents couples TAC/ colorants anioniques testés.

Tableau 13: Différents systèmes (TAC/Colorant organique anionique/milieu tampon)

Système	Essai (TAC/Colorant organique/Tampon)	Observation
1	Bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB) / Rouge de Bromophénol /Tampon Acétate	Dosage possible
2	CTAB/RBrΦ/ Tampon Ammoniacal	Dosage impossible
3	CTAB/RBrΦ/ Tampon Robinson	Dosage possible
4	CTAB/Bleu de Bromophénol/ Tampon Acétate	Dosage possible
5	CTAB/BBrΦ/ Tampon Ammoniacal	Dosage impossible
6	CTAB/BBrΦ/Tampon Robinson	Dosage possible
7	Hyamine 1622/ BBrΦ/ Tampon Robinson	Dosage possible
8	Hyamine 1622/ RBrΦ/ Tampon Acétate	Dosage possible

CTAB: Bromure de cethyltriméthylammonium, BBrφ: Bleu de Bromophénol.

RBrφ: Rouge de Bromophénol.

Tampon acétate: (pH acide) pH=4,  $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Tampon ammoniacal: (pH basique) pH=7.5,  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ .

Tampon de Robinson: pH=5.8,  $(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_3\text{BO}_3) + \text{NaOH}$ .

D'après les résultats préliminaires, il semblerait qu'il soit possible de doser par colorimétrie les TAC avec des colorants anioniques. Le dosage pourrait être possible avec deux colorants, à savoir le Rouge et le Bleu de Bromophénol et qui sont utilisés pour la première fois.

Pour la suite du travail, les systèmes TAC/ colorant suivants sont retenus pour le dosage (tableau 14).

Tableau 14: Systèmes choisis (TAC/Colorant organique/milieu tampon)

Système	TAC	Colorant	Tampon
1	CTAB	BBrΦ	Robinson
2	CTAB	RBrΦ	Robinson
3	Hyamine1622	BBrΦ	Robinson
4	Hyamine1622	RBrΦ	Robinson

## II-3-ESSAIS DE DOSAGE DES TAC PAR LE BLEU DE BROMOPHENOL (BBRΦ) ET LE ROUGE DE BROMOPHENOL (RBRΦ)

Deux TAC, à savoir le CTAB et l'Hyamine 1622 ont été utilisés lors de ce travail avec les deux colorants de Bromophénol.

### II-3-1- PARTIE EXPERIMENTALE

Les premiers essais de dosage ont été réalisés en se basant sur les travaux de Huang [8]. La procédure de dosage adoptée est valable aussi bien pour le Bleu de Bromophénol que pour le Rouge de Bromophénol.

#### II-3-1-1- Préparation des solutions:

- Préparation de la solution aqueuse de Bleu de Bromophénol à  $1.2 \cdot 10^{-5}$  M est réalisée en dissolvant 0,307 mg de colorant dans 50 mL d'eau distillée. Cette solution doit être stockée à l'abri de la lumière pour éviter sa dégradation.

- Préparation de la solution aqueuse de Rouge de Bromophénol à  $1.2 \cdot 10^{-5}$  M est obtenue en dissolvant 6.146 mg de colorant dans 50 mL d'eau distillée.

- Tensioactifs cationiques :

- Solution d'Hyamine: La préparation de la solution mère d'Hyamine à  $10^{-3}$  M est réalisée par dissolution de 0,448 g dans 1 litre d'eau distillée.

- Solution de CTAB: La préparation de la solution mère de CTAB à  $10^{-3}$  M est réalisée par dissolution de 0.364 g dans 1 litre d'eau distillée.

La préparation des solutions étalons à faibles teneurs se fait à partir de la solution mère par la dilution.

- Préparation de la solution tampon de BRITTON – ROBINSON: La préparation d'une solution tampon se fera en mélangeant 9,95 mL de  $H_3PO_4$  + 2,29 mL de  $CH_3COOH$  + 2,47 mL de  $H_3BO_3$  on ajuste avec NaOH (0.2 M) jusqu'à pH= 5.8.

#### II-3-1-2- Mode opératoire

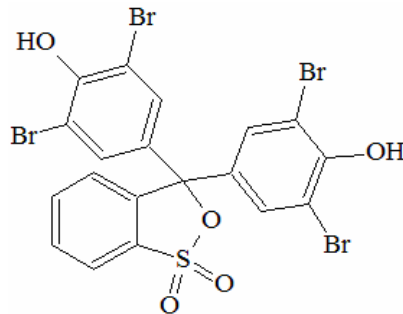
Dans un bécher de 25 mL, mettre: 1 mL Tampon de BRITTON-ROBINSON (pH 5.8), 5 mL de solution de Bleu de colorant à  $1.2 \cdot 10^{-5}$  M. Agiter le mélange durant 10 minutes. Ajouter

ensuite 10 mL de la solution de TAC à  $10^{-4}$  M et agiter pendant 5 minutes. Laisser reposer et mesurer l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'absorption maximale.

### II-3-2- RESULTATS ET INTERPRETATIONS

#### II-3-2-1- Bleu de Bromophénol

Le Bleu de Bromophénol est un colorant anionique, sa formule développée est la suivante :



Le spectre d'absorption UV- Visible d'une solution aqueuse de Bleu de Bromophénol (figure 73) présente une bande d'absorption maximale à la longueur d'onde de 590 nm.

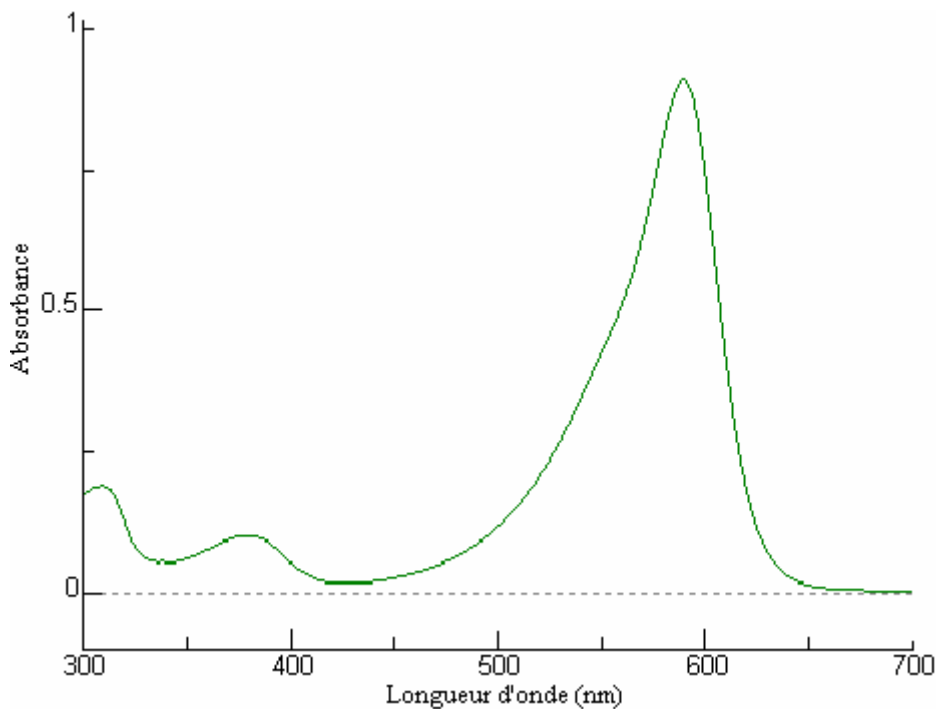


Figure 73: Spectre d'absorption UV- Visible d'une solution de Bleu de Bromophénol ( $[BBr\Phi]=1.2 \cdot 10^{-5}$  M,  $\epsilon_{\max}=76666 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

a- Dosage de l'Hyamine 1622 par le BBrΦ :

La procédure d'association entre l'Hyamine et le Bleu de Bromophénol nous a permis d'obtenir le spectre UV- Visible de cette solution, (figure 74).

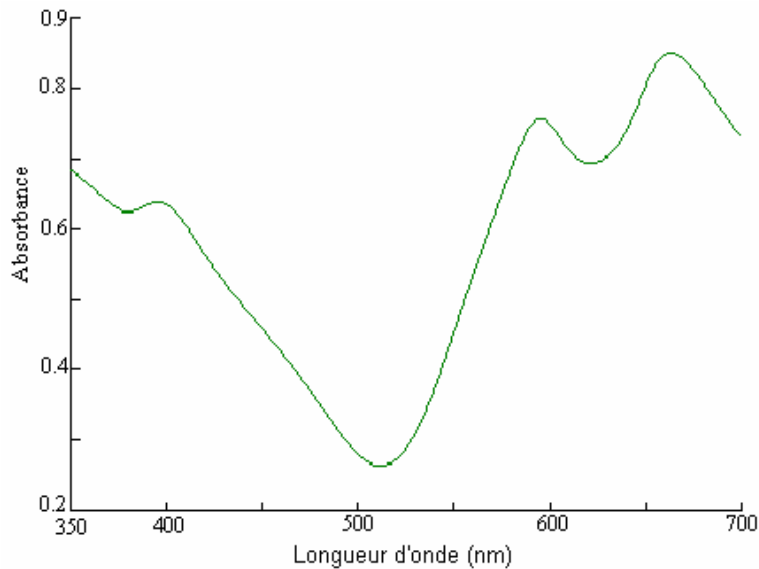


Figure 74 : Spectre d'absorption UV- Visible de l'association Hyamine 1622-Bleu de Bromophénol ( $[Hyamine]= 10^{-4}$  M,  $[BBr\Phi]= 1,2.10^{-5}$  M).

Le spectre montre en effet une différence par rapport à celui du colorant tout seul, où la bande caractéristique du BBrΦ diminue et laisse apparaître une nouvelle bande à 650 nm, preuve que le colorant s'est comporté différemment dans cette solution en s'associant avec la molécule de TAC sous forme de paire d'ions.

b-Dosage du CTAB par le BBrΦ:

La figure 75 représente le spectre de la paire d'ions obtenue entre le CTAB et le BBrΦ.

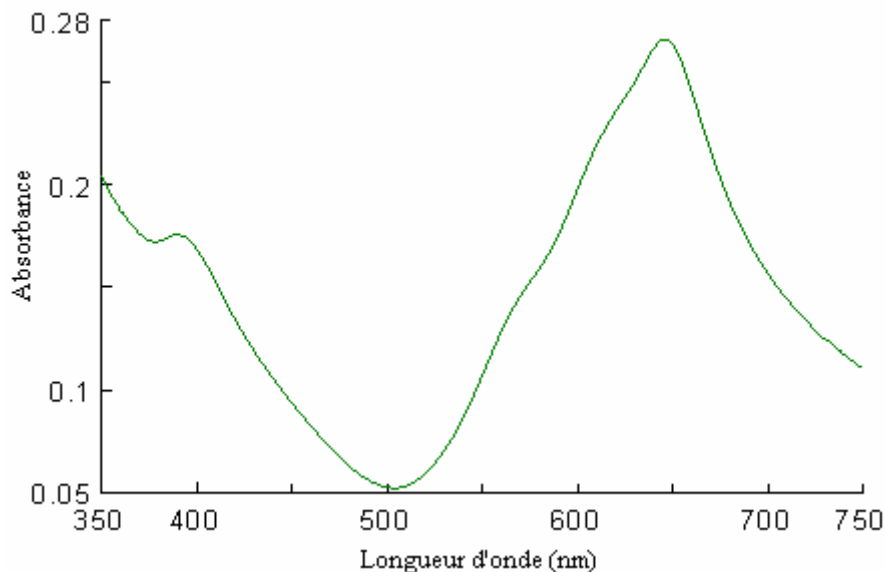
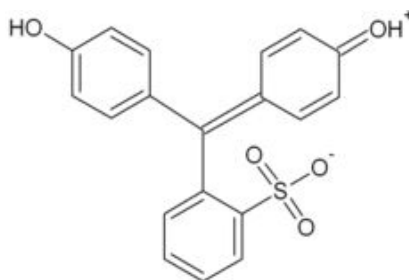


Figure 75 : Spectre d'absorption UV- Visible de l'association CTAB -Bleu de BromophénoI ([CTAB]=  $10^{-4}$  M, [BBr $\Phi$ ]=  $1,2 \cdot 10^{-5}$  M).

Le spectre montre en effet une différence par rapport à celui du colorant tous seul, ou la bande caractéristique du BBr $\Phi$  diminue et laisse apparaître une nouvelle bande à 650 nm, preuve que le colorant s'est comporté différemment dans cette solution en s'associant avec la molécule de CTAB sous forme de paire d'ions.

#### II-3-2-2- Rouge de BromophénoI



La figure 76 représente le spectre UV- Visible d'une solution aqueuse de Rouge de BromophénoI. Le spectre présente deux bandes d'absorption, la première la plus intense se situe à 432 nm et la deuxième moins importante à 558nm.

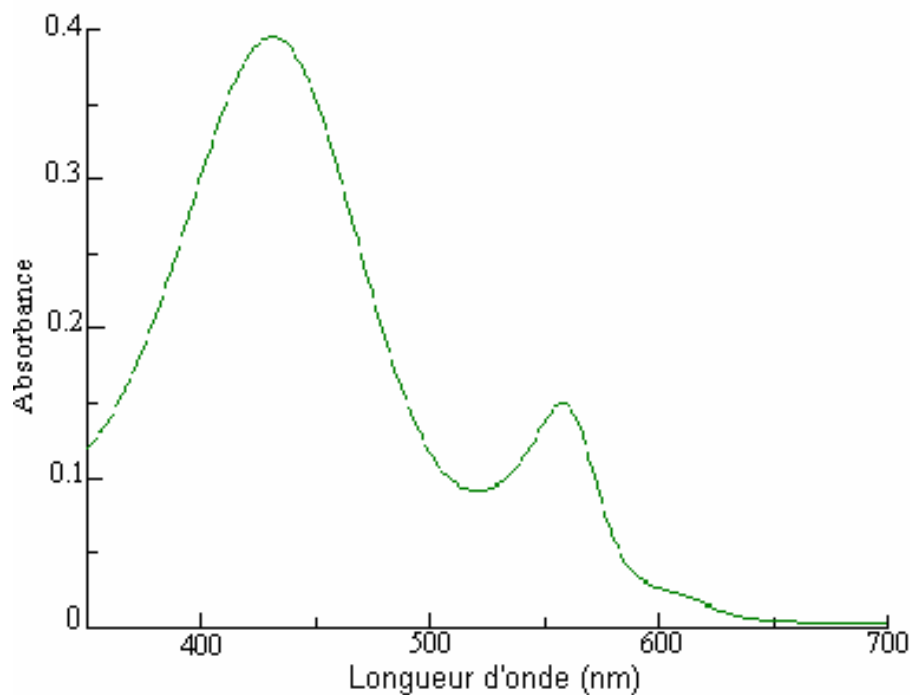


Figure 76 : Spectre d'absorption UV- Visible de la solution de Rouge de Bromophérol ( $[RBr\Phi]=1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\epsilon_{\text{max}}= 33250 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

a- Dosage de l'Hyamine 1622 par le RBr $\Phi$ :

L'association entre l'Hyamine et le Rouge de Bromophérol nous a permis d'obtenir le spectre UV- Visible de cette solution (figure 77).

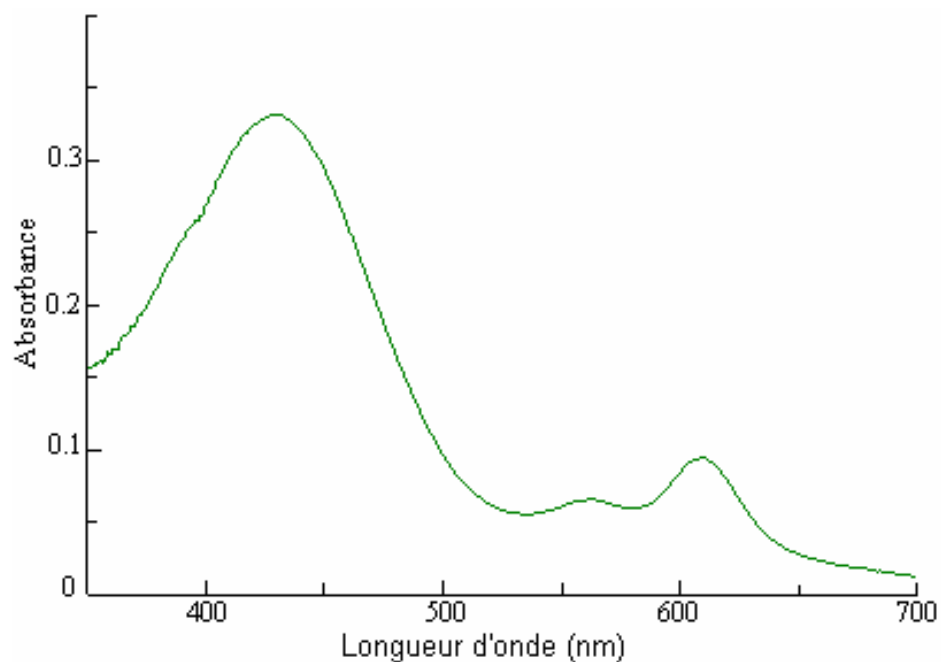


Figure 77 : Spectre d'absorption UV- Visible de la l'association Hyamine1622-Rouge de Bromophérol, ( $[Hyamine]=10^{-4} \text{ M}$ ,  $[RBr\Phi]= 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ).

Dans ce cas aussi, nous observons que la bande caractéristique du colorant disparaît pratiquement pour laisser place à une nouvelle bande à 618 nm qui reflète le comportement différent du colorant en présence du TAC ce qui donne lieu à une nouvelle association entre le Rouge de Bromophénol et l'Hyamine 1622.

b- Dosage du CTAB par le RBrΦ:

Le spectre d'absorption en phase aqueuse de l'association CTAB- Rouge de Bromophénol est représenté dans la figure 78.

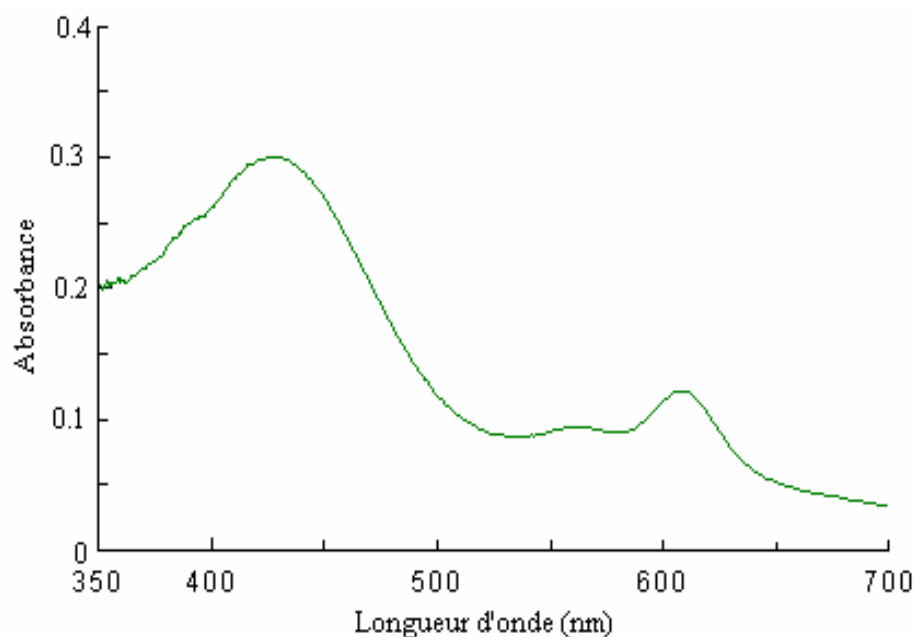


Figure 78 : Spectre d'absorption UV- Visible de la l'association CTAB- Rouge de Bromophénol, ( $[CTAB]=10^{-4}$  M,  $[RBr\Phi]= 1.2 \cdot 10^{-5}$  M).

Dans ce cas, nous observons que la bande caractéristique du colorant disparaît presque totalement pour laisser la place à une nouvelle bande à 620 nm qui reflète le comportement différent du colorant en présence du TAC.

Au vu des premiers résultats obtenus pour le dosage des TAC en phase aqueuse par colorimétrie en utilisant deux colorants différents, il est conclu que ces dosages sont possibles. Avant de mettre au point la technique de dosage des TAC en phase aqueuse sans extraction au solvant, nous avons procédé à l'optimisation de certains paramètres importants relatifs au dosage.

Pour la suite, et vu que les résultats obtenus sont comparables, nous avons choisi l'Hyamine 1622 comme tensioactif cationique.

II-3-2-3- Etude de l'effet de la variation de certains paramètres relatifs au dosage de l'Hyamine par le Bleu de Bromophénol

L'optimisation des conditions de dosage du TAC par le bleu de Bromophénol est réalisée en tenant compte de quelques paramètres jugés importants relatifs à la procédure tels que la variation du pH, de la concentration de l'Hyamine 1622 et la concentration et le volume de la solution de Bleu de Bromophénol.

II-3-2-3-a- pH:

Pour cela, nous avons fait varier le pH du tampon et nous avons conduit nos essais pour une concentration en Hyamine égale à  $10^{-3}$  M et une concentration de Bleu de Bromophénol égale à  $1.2 \cdot 10^{-5}$  M. La figure 79, montre la variation de l'absorbance en fonction du pH.

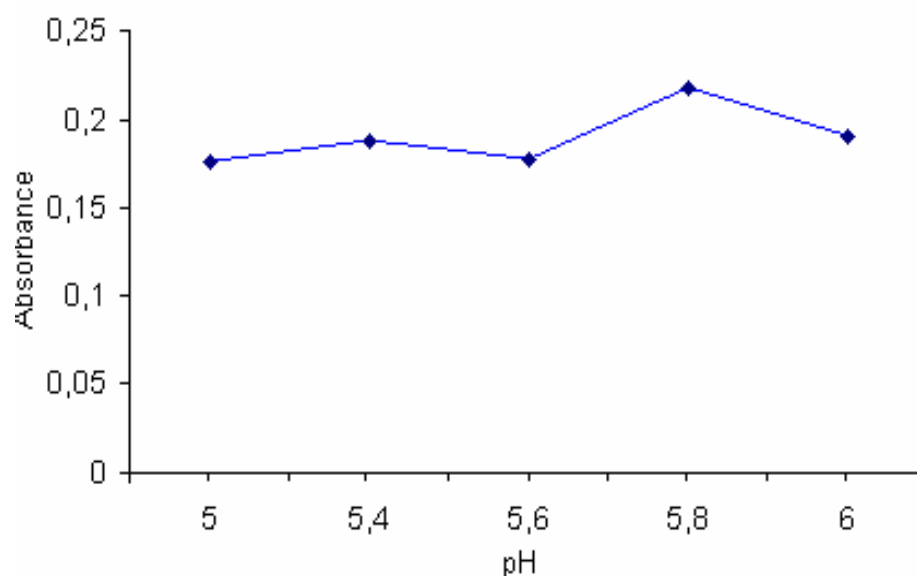


Figure 79: Variation de l'absorbance en fonction du pH

([TAC]=  $10^{-3}$  M, [BBrφ]=  $1.2 \cdot 10^{-5}$  M).

La variation du pH du milieu en présence du tampon reste l'une des variations la plus importantes qui détermine les meilleures conditions. Comme le montre la figure 80, nous remarquons que pour une concentration bien définie en Hyamine et en Bleu de Bromophénol, l'association ionique est obtenue au maximum pour un pH égal à 5.8. Ainsi, tous les essais à réaliser seront effectués à ce pH.

II-3-2-3-b- Concentration en Hyamine 1622:

Comme la concentration en TAC est un facteur important, nous avons fait varier cette concentration pour une teneur en Bleu de Bromophénoï fixe égale à  $1.2 \cdot 10^{-5}$  M et à pH= 5.8 (figure 80).

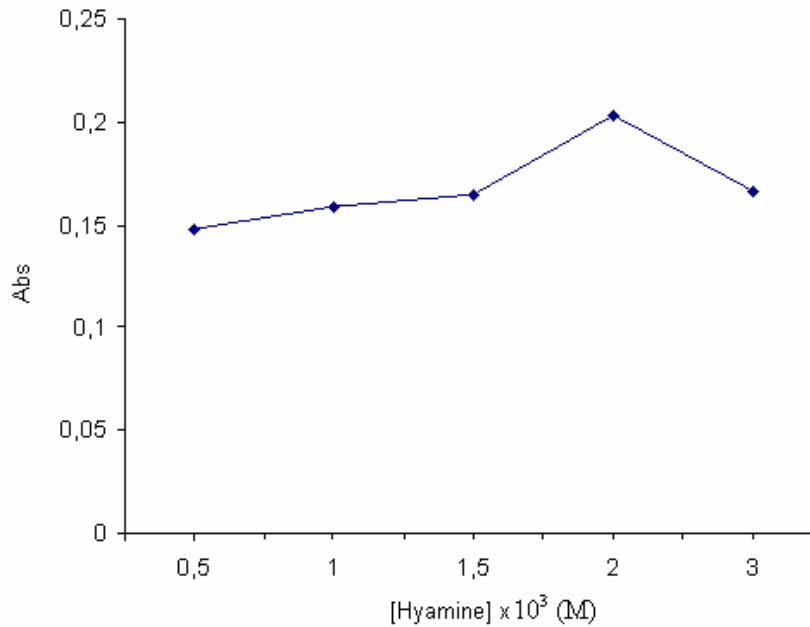


Figure 80: Variation de l'absorbance en fonction la concentration en Hyamine 1622, ([BBrφ]= $1.2 \cdot 10^{-5}$  M, pH=5.8).

Il en ressort que le maximum d'absorption est obtenu pour une concentration équivalente à  $2 \cdot 10^{-4}$  M. Il en ressort également que le dosage reste possible pour une gamme de concentration en Hyamine 1622 assez importante et surtout dans le domaine des faibles teneurs où on enregistre une réponse non nulle jusqu'à  $5 \cdot 10^{-5}$  M.

II-3-2-3-c- Concentration du Bleu de Bromophénoï:

La procédure de dosage est étroitement liée à la présence du colorant qui doit être fixée à une certaine concentration minimale pour laquelle la paire d'ions (TAC)-(BBrφ) serait possible en phase aqueuse. La figure 81 donne la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de Bleu de Bromophénoï pour une teneur de TAC en Hyamine fixée à  $10^{-5}$  M.

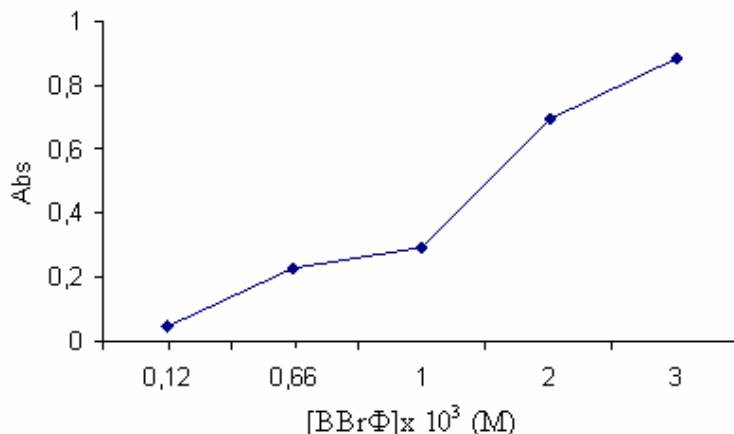


Figure 81: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de Bleu de Bromophénol ([Hyamine]=  $10^{-4}$  M, pH=5.8).

En faisant varier la concentration du colorant pour une teneur en TAC fixée à  $10^{-4}$  M, nous observons que la concentration varie dans le même sens que l'augmentation de l'absorbance de l'association (TAC)-(colorant).

#### II-3-2-3-d- Volume de la solution du Bleu de Bromophénol:

En déduisant la concentration minimale en Bleu de Bromophénol nécessaire à l'association, nous avons jugé utile de procéder à une variation relative à la quantité de colorant qui doit être présente dans l'échantillon pour une concentration en TAC fixe. La variation de l'absorbance de la phase aqueuse après mélange en fonction du volume de colorant est illustrée par la figure 82.

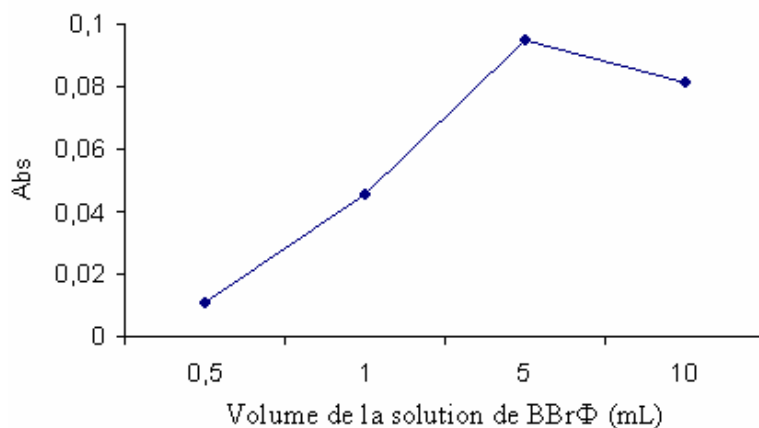


Figure 82 : Variation de l'absorbance en fonction de volume de Bleu de Bromophénol ([BBrφ]=  $1.2 \cdot 10^{-5}$  M, [Hyamine]=  $10^{-4}$  M).

La variation de l'absorbance en fonction de la concentration en Bleu de Bromophérol pour une teneur de TAC en Hyamine fixée à  $10^{-4}$  M, montre que la concentration nécessaire en colorant est proportionnelle à celle du TAC dans un rapport molaire bien défini.

II-3-2-3-e- Rapport molaire [TAC]/ [BBr $\Phi$ ]:

En faisant varier la concentration de Bleu de Bromophérol et celle de l'Hyamine séparément, nous avons remarqué que pour fixer le domaine de concentration en TAC pour lequel la technique pourrait donner des résultats significatifs, nous avons jugé utile d'étudier la variation du rapport molaire [TAC]/[BBr $\Phi$ ]. La technique étant particulièrement destinée aux milieux dilués, nous avons choisi deux teneurs en TAC égales à  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  M pour lesquelles nous faisons varier le rapport [TAC]/ [BBr $\Phi$ ]. Les courbes a et b de la figure 83 montrent la variation du rapport molaire pour les deux concentrations de TAC.

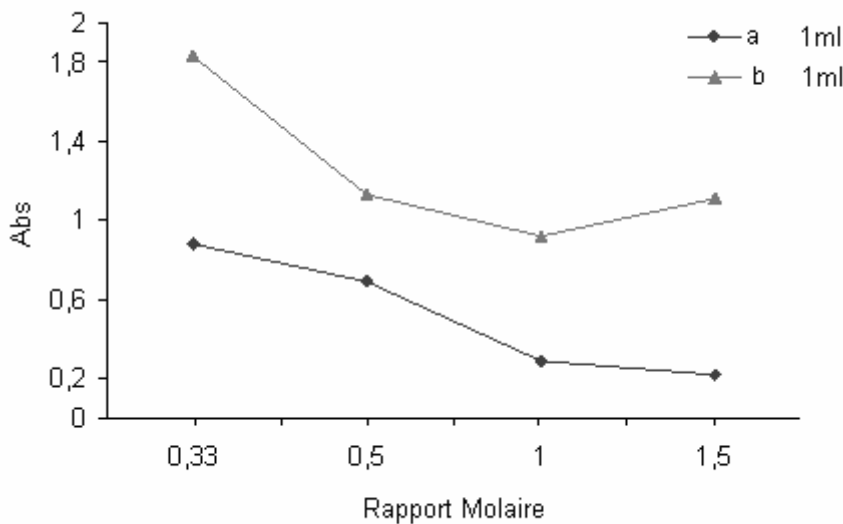


Figure 83: Variation de l'absorbance en fonction du rapport molaire pour deux concentrations en Hyamine égale à  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  M.  
a :  $10^{-4}$  M.  
b :  $10^{-3}$  M.

Nous remarquons que la variation va dans le même sens pour les deux courbes avec un maximum de réponse pour la même valeur du rapport molaire à savoir le 1/3. Ceci semble

indiquer que l'association serait possible quand la concentration en Bleu de Bromophénol est en excès dans la solution.

Pour résumer le travail effectué dans cette partie, nous pouvons dire que la méthode de dosage des TAC en phase aqueuse par colorimétrie, a donné des résultats très encourageants et l'optimisation de la procédure de dosage nous a permis de fixer les conditions optimales d'extraction et de dosage, aussi bien pour le CTAB que pour l'Hyamine.

Dans la suite du travail, nous avons mis au point la technique de titration à deux phases destinée au dosage des TAC dans le domaine des fortes teneurs.

## **BIBLIOGRAPHIE**

1. Huang C., *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*, 20, 2, 2000, 252-255.
2. Suling F.; Xingguo C.; Jing F.; Zhide H., *Inter. J. Env. Anal. Chem.*, 85, 1, 2005, 63-71.
3. Longman G.F., *The Analysis of detergents and detergent products*, John Wiley and Sons, London, 1975, p. 252.
4. Nemcova I., *Talanta*, 52, 2000, 111-121.

# CHAPITRE III:

## TITRATION A DEUX PHASES

La titration à deux phases est une méthode de dosage destinée pour les milieux moyennement concentrés et reste une technique intéressante et simple à utiliser. L'intérêt porté à l'utilisation de la titration à deux phases réside dans sa simplicité de mise en œuvre et la possibilité de dosage de teneurs relativement importantes. Le problème de la présence de composés tensioactifs à des teneurs élevées dans les eaux a poussé plusieurs chercheurs à essayer de trouver des méthodes de suivi et de contrôle de ces teneurs. Parmi ces méthodes, la titration à deux phases revêt un caractère particulier quant à son utilisation.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la mise au point de l'extraction et du dosage des composés tensioactifs cationiques par l'utilisation du système colorant/solvant d'extraction représenté par le Bleu de Disulfine v/chloroforme et l'étude de certains paramètres liés à l'extraction et au dosage par titration à deux phases avec des solutions aqueuses de composés tensioactifs anioniques.

### **III-1-PRINCIPE**

Il s'agit de prendre une solution aqueuse de tensioactif cationique à laquelle on ajoute une solution aqueuse de colorant anionique organique. La combinaison qui doit se former étant insoluble en phase aqueuse, celle-ci doit être extraite par un solvant organique dans lequel elle sera soluble. Pour doser la quantité en tensioactif cationique présente dans la phase organique, on utilise une solution aqueuse de tensioactif cationique. Dans ce cas, on met à profit l'avantage qu'ont les molécules lourdes à s'associer entre elles pour former des combinaisons plus stables. L'introduction du tensioactif anionique a pour effet de déplacer le colorant anionique ( $A^-$ ) en phase aqueuse, car celui-ci donne une combinaison plus stable avec le tensioactif cationique dans la phase organique. Il s'agit donc d'une substitution d'une charge par une autre. L'association (TAC)(TAA) étant stœchiométrique, la fin de la réaction est détectée par un changement de couleur de la phase organique qui devient incolore. Le principe de cette technique est donné dans le schéma suivant (schéma 9).

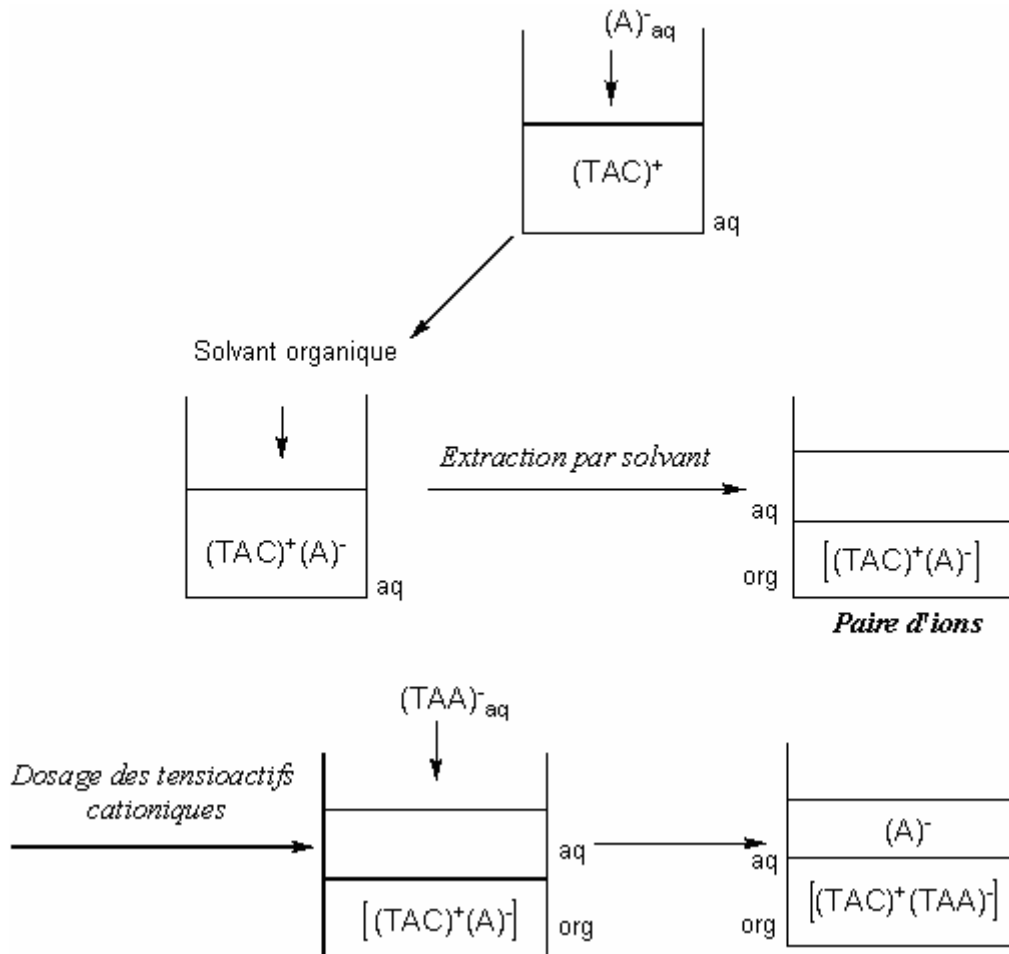


Schéma 9 : Principe de dosage des tensioactifs cationiques par titration à deux phases.

Dans la méthode que nous avons retenue, la paire d'ions formée sera extraite par le chloroforme, puis dosée par titrimétrie.

### III-2- CARACTERISTIQUES DU COLORANT

Le Bleu de Disulfine v (PB v) est un colorant anionique. Une solution aqueuse de ce colorant présente deux bandes d'absorption, la plus intense se situe à la longueur d'onde d'absorption maximale de 637 nm (figure 64).

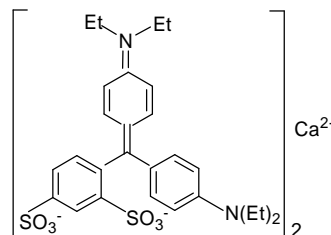
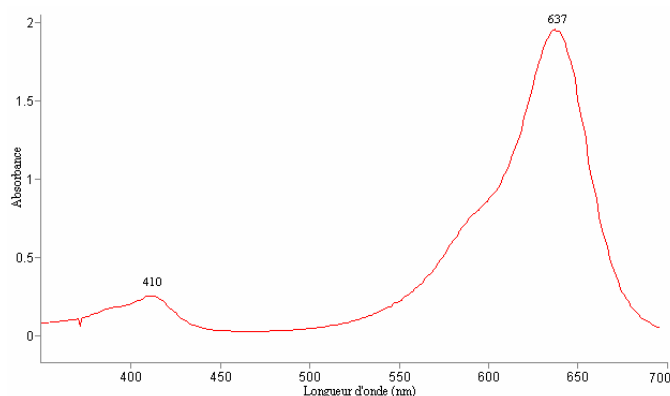


Figure 64 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de Bleu de Disulfine v ( $10^{-3}$  M,  $\epsilon_{\max} = 46912 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

### III-3- PROCEDURE DE DOSAGE PAR TITRATION A DEUX PHASES

En se basant sur le principe du dosage des tensioactifs anioniques par titration à deux phases et sur le principe de dosage des tensioactifs cationiques par colorimétrie, nous proposons d'établir la procédure de dosage des tensioactifs cationiques par titration à deux phases. Il est donc important de rappeler les principes de dosage des tensioactifs anioniques par titration à deux phases et le dosage par colorimétrie des tensioactifs cationiques.

#### *Principe de dosage des tensioactifs anioniques par titration à deux phases :*

Il s'agit donc, de prendre une solution de tensioactif anionique à laquelle on ajoute une solution de colorant organique. La combinaison formée insoluble dans l'eau sera extraite grâce à un solvant organique approprié. Après extraction, le dosage de la quantité en TAA contenue dans le complexe se fera par titration à l'aide d'une solution aqueuse de tensioactif cationique.

#### *Principe de dosage des tensioactifs cationiques par Colorimétrie :*

Il s'agit de prendre une solution aqueuse de tensioactif cationique à laquelle on ajoute une solution aqueuse de colorant anionique organique. La combinaison qui doit se former étant insoluble en phase aqueuse, celle-ci doit être extraite par un solvant organique dans lequel elle sera soluble. Le dosage se fait par colorimétrie à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant.

### III-3-1-PARTIE EXPERIMENTALE

#### III-3-1-1- Réactifs

- Colorant organique anionique: la préparation d'une solution de Bleu de Disulfine v (Fluka, 98%) à  $10^{-3}$  M se fera en dissolvant 0,579 g de PB v dans 50 mL d'eau distillée. Cette solution doit être stockée à l'abri de la lumière pour éviter sa dégradation
- Solution de tensioactif cationique: la préparation d'une solution mère à  $5,48 \cdot 10^{-3}$  M de Bromure de Cétyltriméthylammonium (CTAB) (Fluka, 98%) est réalisée par dissolution de 1 g de CTAB dans un litre d'eau distillée. La préparation des étalons à faibles teneurs est obtenue par dilution à partir de la solution mère.
- Solutions de tensioactif anionique:
  - 1- Solution titrante de dodécylsulfate de sodium (SDS) (Fluka, 99%), la préparation d'une solution à  $4 \cdot 10^{-3}$  M est réalisée en dissolvant 1,165 g de SDS dans un litre d'eau distillée.
  - 2- Solution titrante de dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBSS) (Fluka, 80-85%), la préparation d'une solution à  $4 \cdot 10^{-3}$  M est réalisée en dissolvant 0,409 g de DBSS dans un litre d'eau distillée.
- Solution de sulfate de sodium: l'addition d'une solution à 0,5 M de sulfate de sodium a pour effet d'accélérer la séparation des deux phases après agitation.
- Solution tampon: la préparation de la solution tampon est obtenue en dissolvant 1,47 g d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) et 1,8 mL d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dans 500 mL d'eau distillée.
- Solvant d'extraction: le chloroforme est utilisé sans purification (Fluka, 98%).

#### III-3-1-2- Procédure d'extraction et de dosage

1<sup>ère</sup> étape: Extraction des tensioactifs cationiques:

Effectuer une prise d'essai de 20 mL d'échantillon, transvaser dans un bêcher de 150 mL.

Ajouter: 5 mL de solution tampon.

5 mL de solution de sulfate de sodium.

5 mL de solution de PB v.

15 mL de chloroforme.

Couvrir le bêcher, agiter pendant 2 minutes avec un agitateur magnétique. Laisser reposer jusqu'à séparation des deux phases.

2<sup>ème</sup> étape: Titration par une solution aqueuse de tensioactif anionique:

Commencer à doser avec 5 mL de la solution titrante de dodécylsulfate de sodium (TAA) en agitant pendant 30 secondes. Laisser les deux phases se séparer, la phase inférieure sera encore bleue.

Pour les faible teneurs en TAC, les 5 mL sont additionnés goutte à goutte. Continuer à doser avec la solution titrante de dodécylsulfate de sodium par ajout d'un mL à la fois. Après chaque addition, agiter vigoureusement et laisser les deux phases se séparer. Continuer à doser, goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur bleue de la phase organique disparaisse et devient incolore.

### **III-3-2- RESULTATS**

#### *III-3-2-1- Dosage par le dodécylsulfate de sodium (SDS)*

Les dosages des tensioactifs cationiques par titration à deux phases ont été entrepris en utilisant deux tensioactifs anioniques les plus utilisés dans ce domaine d'analyse et qui sont le dodécylsulfate de sodium et le dodécylbenzènesulfonate de sodium.

Les premiers essais d'extraction et de dosage d'une solution aqueuse de tensioactif cationique, le CTAB, ont été réalisés selon le protocole expérimental déjà utilisé pour le dosage des tensioactifs cationiques par Colorimétrie. Le Bleu de Disulfine v a été utilisé comme colorant d'extraction et le dosage a été entrepris en considérant une solution de dodécylsulfate de sodium comme solution titrante avec une concentration plus élevée que celle du tensioactif cationique. Les premières observations montrent que l'extraction peut se faire selon ces conditions d'extraction. Cependant, il a été noté lors des essais de dosage par la solution de TAA, que le point équivalent du titrage n'a pas pu être atteint facilement. Pour cela, une étude de la variation de certains paramètres relatifs à l'extraction et au dosage a été effectuée pour mettre au point la procédure de dosage de tensioactifs cationiques en utilisant la titration à deux phases comme technique d'analyse.

#### III-3-2-1-a- Effet de la variation du pH du milieu :

Pour déterminer l'effet du pH, nous avons considéré une série d'essais en faisant varier le pH du milieu. Dans le tableau ci-dessous (tableau 15), nous résumons les différentes observations relevées en fonction du pH.

Tableau 15 : Effet du pH

Essai	Nature du milieu	Observation
1	Basique	Pas d'extraction
2	Neutre	Extraction réalisée, mais impossible d'atteindre le point équivalent
3	Acide	Extraction totale mais impossible d'atteindre le point équivalent

D'après les observations déduites du tableau 15, il est noté que l'extraction est totale en milieu acide, ce qui nécessite un milieu tampon acide (pH= 4) lors de l'étape d'extraction.

III-3-2-1-b- Effet de la variation du volume d'échantillon de la solution de tensioactif cationique (CTAB):

Vu la difficulté d'obtention du point équivalent correspondant à la fin de la titration, il semblerait que le volume de la solution de TAC à extraire pourrait être aussi un facteur influant sur la réussite du dosage. Nous avons pour cela considéré deux volumes de la solution de TAC de départ. En appliquant la procédure d'extraction et de dosage à une série de concentrations en CTAB allant de  $2,74.10^{-7}$  à  $2,74.10^{-4}$  M (avec un tampon acide, un volume de chloroforme égal à 15 mL et une concentration de dodécylsulfate de sodium égale à  $10^{-4}$  M), tous les points équivalents ont été atteints. La figure 84 montre que le volume optimal d'extraction est de 20 mL.

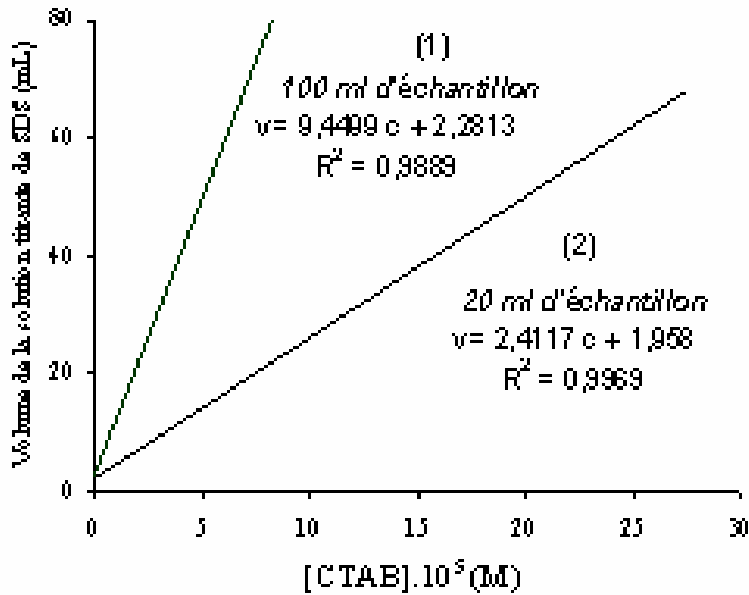


Figure 84 : Etalonnages établis pour deux volumes d'échantillons de la solution de tensioactif cationique, (1) droite obtenue pour 100 mL d'échantillon, (2) pour 20 mL)

III-3-2-1-c- Effet de la variation du volume de chloroforme:

Pour déterminer l'effet du volume de solvant sur le rendement d'extraction, nous faisons varier le volume de chloroforme de 5 à 30 mL pour une concentration en CTAB égale à  $2,74 \cdot 10^{-5}$  M, le volume de la solution de CTAB étant égal à 20 mL et pour une concentration de la solution titrante fixée à  $10^{-4}$  M en SDS. L'application de la procédure de dosage en faisant varier le volume de chloroforme, nous a permis d'obtenir la courbe représentée dans la figure 85. Nous remarquons que le maximum d'extraction est obtenu pour un volume de 15 mL.

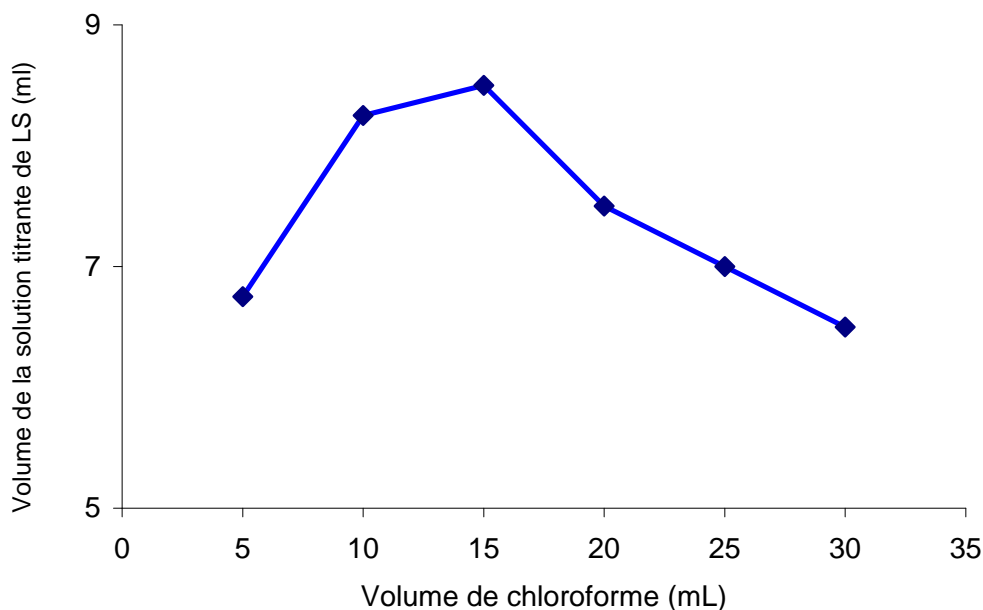


Figure 85: Effet du volume de solvant.

III-3-2-1-d- Effet de la concentration de la solution titrante de dodécylsulfate de sodium (SDS):

Parmi les facteurs pouvant influencer le dosage des TAC, il y a la concentration de la solution titrante qui peut être un paramètre influant sur le dosage. Pour cela, nous avons fait varier cette concentration de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  M en SDS et en fixant les autres paramètres à savoir :

- Volume de la solution de CTAB = 20 mL.
- Domaine de concentration de la solution de CTAB de  $2,74 \cdot 10^{-7}$  M à  $2,74 \cdot 10^{-4}$  M.
- Tampon acide (pH = 4).
- Volume de chloroforme = 15 mL.

Les observations relevées sont rassemblées dans le tableau suivant (tableau 16):

Tableau 16 : Effet de la concentration de dodécylsulfate de sodium (SDS)

Essai	Concentration SDS (M)	Observations
1	$10^{-4}$	Dosages possibles, volumes de SDS importants
2	$5 \cdot 10^{-4}$	Dosages possibles, volumes de SDS importants
3	$10^{-3}$	Dosages possibles, faibles volumes de SDS

D'après ces observations, nous remarquons que les dosages sont plus précis à partir de  $10^{-4}$  M en SDS. Nous avons par la suite établi deux étalonnages pour une série de concentrations en CTAB allant de  $2,74 \cdot 10^{-7}$  à  $2,74 \cdot 10^{-4}$  M et ceci pour les deux teneurs en SDS correspondant à  $10^{-4}$  M et  $5 \cdot 10^{-4}$  M. A partir de la figure 86 et par simple comparaison entre les réponses données par les deux concentrations, nous pouvons confirmer que les résultats sont plus significatifs avec  $5 \cdot 10^{-4}$  M en SDS.

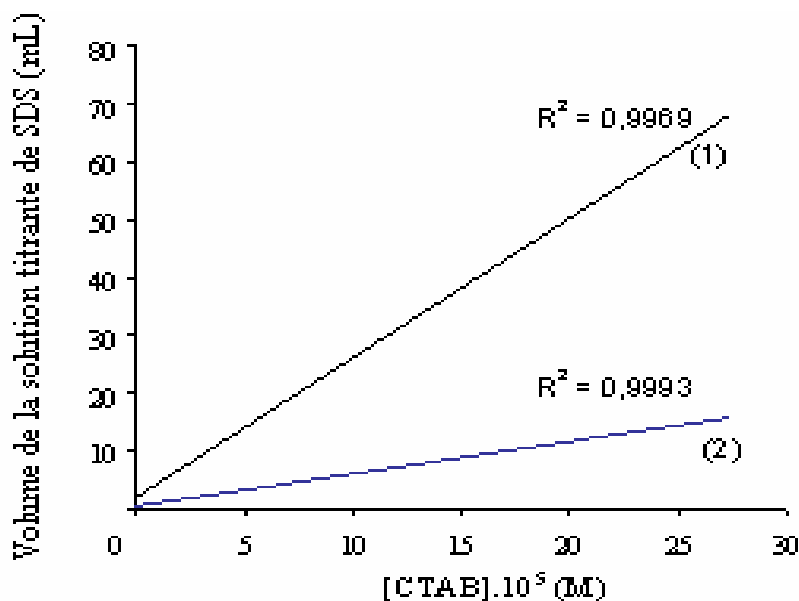


Figure 86 : Etalonnages établis pour deux concentrations de la solution titrante de dodécylsulfate de sodium, (1) droite obtenue avec  $10^{-4}$  M, (2) avec  $5 \cdot 10^{-4}$  M

#### III-3-2-1-e- Gamme de concentration du CTAB:

Pour définir la gamme de concentration, nous avons agrandi le domaine de concentration de CTAB allant jusqu'à  $5,48 \cdot 10^{-4}$  M. En ajoutant de nouvelles teneurs au dessus de  $2,74 \cdot 10^{-4}$  M, à savoir  $4,11$  et  $5,48 \cdot 10^{-4}$  M, l'étalonnage obtenu avec cette nouvelle gamme donne un coefficient de corrélation plus faible ( $r = 0,988$ ) que celui obtenu pour la première gamme ( $r = 0,999$ ). Nous fixons donc la plus grande concentration à doser, et qui sera  $2,74 \cdot 10^{-4}$  M.

#### III-3-2-1-f- Calculs de précision:

Le calcul de précision est réalisé en procédant au dosage de deux teneurs afin de couvrir tout le domaine de concentration avec un ensemble de 10 essais pour chaque teneur. Les résultats obtenus montrent que l'erreur relative standard est de l'ordre de 14,48 % pour  $2,74 \cdot 10^{-6}$  M et

avoisine 2,69 % pour  $2,74.10^{-4}$  M en CTAB. Il en ressort que la précision est toujours moins importante aux faibles teneurs, par contre elle est meilleure pour les fortes teneurs.

#### III-3-2-1-g- Limite de détection:

La limite de détection correspond à la plus faible valeur de concentration à l'état de traces qu'on peut détecter par un procédé analytique. La limite de détection est relative au dosage de l'essai à blanc. La valeur déduite est de  $5,3.10^{-7}$  M en CTAB.

#### Conclusion

Le dosage de solutions aqueuses de TAC par titration à deux phases a été optimisé pour certains paramètres relatifs à l'extraction et au dosage tels que:

La présence d'un tampon acide, le volume de l'échantillon à considérer (20 mL), la gamme de concentration en CTAB allant de  $2,74.10^{-7}$  à  $2,74.10^{-4}$  M, le volume de solvant d'extraction de la paire d'ions (15 mL), et la concentration de la solution titrante de TAA ([SDS]=  $5.10^{-4}$  M).

#### III-3-2-2- Dosage du CTAB par le dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBSS)

L'intégration d'une autre solution titrante de tensioactif anionique pour le dosage du CTAB serait une opportunité et un avantage dans la mesure où on pourrait avoir plus d'une variante pour réaliser le dosage des TAC par titration à deux phases.

L'application de la procédure d'extraction et de dosage selon les paramètres fixés précédemment, nous a permis l'obtention d'un étalonnage avec la solution titrante de DBSS de concentration égale à  $5.10^{-4}$  M. Nous remarquons que la réponse est importante avec un coefficient de corrélation très significatif (figure 87).

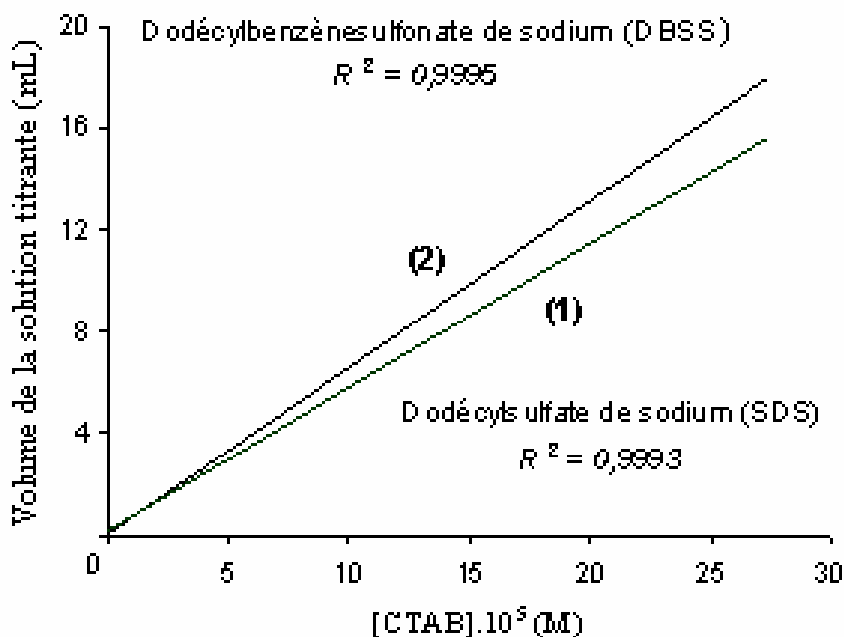


Figure 87 : Etalonnages réalisés avec deux solutions titrantes de tensioactif anionique, (1) dodécylsulfate de sodium, (2) dodécylbenzènesulfonate de sodium.

Ceci nous permet de montrer que le dosage par titration à deux phases du CTAB est possible en utilisant aussi bien le SDS que le DBSS.

Il est donc important d'estimer de la même manière que pour le SDS, les précisions et la limite de détection pour le système CTAB/ PB v/ DBSS. Les précisions sont estimées par le calcul de l'erreur relative standard. Les valeurs déduites montrent que l'erreur est inférieure à 6,45 % pour  $2,74 \cdot 10^{-6}$  M et est égale à 0,95 % pour  $2,74 \cdot 10^{-4}$  M en CTAB. Pour ce qui est de la limite de détection, la valeur déduite est de l'ordre de  $7,58 \cdot 10^{-7}$  M en CTAB. La aussi, nous notons des précisions meilleures que celles obtenues avec le SDS et une limite de détection appréciable.

Suite aux résultats obtenus après optimisation de la méthode, il est conclu que :

- Les limites de détection atteintes sont très significatives, vu la difficulté de réussir les dosages.
- La méthode peut être appliquée au dosage de teneurs en TAC présentes dans différents milieux (eaux de rejets, formulations, etc...).

# CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressé dans ce travail au développement et à l'utilisation de la méthode de dosage des TAA par le Violet de Méthyle et leur dosage par Spectrophotométrie UV-Visible. Les dosages dans l'eau distillée sont réalisés avec de bonnes précisions et une limite de détection significative. Le problème des interférences est éliminé par des dosages dans l'eau de mer obtenus avec de bonnes précisions également. La technique mise au point a été appliquée pour déterminer les teneurs réelles en TAA présentes dans les eaux marines de la baie d'Alger en procédant à deux campagnes d'échantillonnage systématiques. A partir des résultats obtenus sur les deux campagnes, nous pouvons dire que la méthode répond favorablement au dosage de différentes teneurs en TAA avec des précisions satisfaisantes.

Par la suite, nous nous sommes intéressé à l'utilisation des colorants de la famille des Rhodamines dans les mises au point et l'optimisation des méthodes d'extraction et de dosage de composés tensioactifs anioniques par Fluorimétrie. Nous avons utilisé la Rhodamine B, la Rhodamine 6G et la Rhodamine 800 (Rh 800) qui sont testées pour la première fois dans ce type de dosage. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons dire que l'extraction des TAA par la Rh B en présence d'acide montre des résultats encourageants et prometteurs avec des précisions assez importantes et une limite de détection très significative.

La Rhodamine 6G testée pour la première fois comme deuxième agent fluorescent, est introduite afin d'obtenir des extractions quantitatives des TAA. Nous avons montré que la Rhodamine 6G peut réellement remplacer la Rh B comme agent fluorescent capable d'extraire et doser les TAA en milieu aqueux très dilué. Les performances atteintes par la Rh 6G sont comparables à celles obtenues avec la Rh B. L'avantage dans l'utilisation de la Rh 6G est l'absence d'acide dans la procédure d'extraction, ce qui simplifie considérablement la méthode. Les premiers essais réalisés avec la Rhodamine 800 nous ont permis de montrer qu'elle peut également extraire et doser les TAA en milieu aqueux dilué.

La titration à deux phases reste une technique intéressante et simple à utiliser pour le dosage des TAA. Nous l'avons développé par l'introduction de nouveaux couples colorant cationique/ tensioactif cationique dans le dosage par titration à deux phases. Dans un premier temps, un tensioactif cationique représenté par le CTAB différent de celui utilisé dans la méthode originale est introduit comme titrant. Il en ressort que le CTAB peut être utilisé pour doser les TAA, vu qu'il donne des résultats comparables à ceux obtenus avec l'utilisation de l'Hyamine 1622. Par la suite, des essais de dosage par l'utilisation d'un nouveau colorant

cationique utilisé avec deux solutions titrantes de tensioactif cationique sont réalisés. Il en ressort, d'après les résultats obtenus pour la titration à deux phases que le dosage des TAA est très possible en utilisant le Violet de Méthyle aussi bien avec le CTAB qu'avec l'Hyamine 1622, comme solutions titrantes.

Concernant le dosage des tensioactifs cationiques, nous avons développé une procédure d'extraction et de dosage par spectrophotométrie UV- Visible avec un nouveau colorant anionique, le Bleu de Disulfine v testé pour la première fois comme colorant d'extraction. Le but du travail a été atteint par l'introduction du Bleu de Disulfine v comme nouveau colorant anionique et qui a donné des résultats satisfaisants avec une optimisation des conditions d'extraction et de dosage. Des applications de la procédure ont été réalisées sur des échantillons d'eaux de rejets industriels contenant des composés tensioactifs cationiques.

Nous avons introduit une nouvelle méthode spectrophotométrique d'extraction et de dosage de composés tensioactifs cationiques tels que le CTAB et l'Hyamine, basée sur l'extraction de la paire d'ions en phase aqueuse sans solvant organique. Nous avons utilisé deux colorants anioniques spécifiques testés pour la première fois et qui sont le Bleu et le Rouge de Bromophénol.

Cette méthode de dosage des TAC en phase aqueuse par colorimétrie, a donné des résultats très encourageants et l'optimisation de la procédure de dosage nous a permis de fixer les conditions optimales d'extraction et de dosage.

La dernière partie du travail a été consacrée à la mise au point de la technique de titration à deux phases destinée au dosage des TAC dans le domaine des fortes teneurs en utilisant le Bleu de Disulfine v et le chloroforme comme système d'extraction et de dosage. Suite aux résultats obtenus après optimisation de la méthode, nous avons conclu que les limites de détection atteintes sont très significatives, vu la difficulté de réussir les dosages et que la méthode peut être appliquée au dosage de teneurs en TAC présentes dans différents milieux.