République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université : Dr. Yahia Fares de Médéa

Institut des sciences de l'ingénieur

Faculté des sciences et de la technologie



Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme de master

En : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Sous le Thème de :

Etude des effets combinés d'un système micellaire sur quelques propriétés physicochimique et rhéologique de ce système

Proposé et dirigé par :

- *Dr: Mohamed.Nedjioui*

Elaboré par :

- *Selami Atika*
- *Toubal Farida*

Promotion 2011-2012

Dédicaces

Avec les sentiments

d'amour et de gratitude les plus sincères

je dédie ce modeste travail

A ma très chère mère pour son amour, ses prières, ses sacrifices et pour m'avoir supportée et m'avoir laissée libre de faire mes choix au cours de mes études.

A mon très cher père Qui m'a toujours soutenu dans mes choix d'orientation, qui m'a donné les moyens de parvenir jusqu'ici, et ainsi acquis l'autonomie et l'expérience nécessaire pour envisager l'avenir avec confiance.

A mes sœurs : hizia, salima, aida, faiza, f.zohra, karim. Vous avez toujours à côté de moi pendant les moments difficiles, merci pour votre soutien.

A mes frères : abdennour, ilyes, mohamed. Je vous aime beaucoup.

A mon binôme et sœur soheir, pour son amitié sa loyauté et sa franchise, et toute sa famille.

A mes amies: amina, mouna, f/z, amel, hadjer, meriem.

A tous ce qui me sont chers.

A toute la promotion 2012.

Farida

Dédicaces

Grâce à ma foi en l'Islam, et la bénédiction de notre prophète Mohamed « صلى الله عليه وسلم », et l'amour de mon beau pays l'Algérie ma mère patrie,

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à :

A mes très chers parents qui m'ont soutenu et encouragé durant toute la période de mes études et à qui je leur souhaite une longue et heureuse vie, que dieu les protège et me donne la force pour que je puisse leur rendre un petit peu de leur bienfait et leur bonté.

A mes très chers frères Nounou et Sino.

A ma très chère grande mère Fatouma.

A mes très chères tantes et leurs époux.

A mes très chers oncles et leurs épouses.

A toute la famille SELAMI.

Une spéciale dédicace à mes voisins et amis d'enfance : Asma, Brahim.

A ma très chère binôme farida et sa famille

A mes très chers cousins et cousines

A mes très chers amis

A toute ma promotion de G.P.P.

Et enfin, à tous ceux qui m'aiment.

Soheir

Remerciements

Nous tenons à remercie premièrement Dieu le tout puissant pour la santé, la volonté, la patience, l'amour et la générosité qu'il nous a donné durant toutes ces longues années. Merci car sans toi ce travail n'existerait pas.

C'est un plaisir pour nous d'exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur monsieur M.Nedjioui qui a guidé ce travail. Son enthousiasme, ses nombreux conseils, sa patience et son aide éfficace pour la réalisation de ce mémoire.

Nos remerciements vont également aux responsables des laboratoires du hall technologique de l'université de Médéa sous la direction de Mr.

Nos sincères remerciements s'adressent à touts enseignants et au chef de département génie des procèdes pharmaceutiques.

Nous tenons aussi à adresser nos remerciements aux membres de jury Pour nous avoir fait l'honneur et le plaisir d'accepter et juger notre travail.

En fin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de prés ou de loin, au bon déroulement de notre travail et de nos études.

الملخص

لقد تمت دراسة التفاعلات بين شنيظ و مفاعل سطحي منذ عدة أعوام. وقد جلبت اهتماما واسعا بسبب استعمالاتها في عدة مجالات صناعية (صناعة المواد الغذائية, الصناعة الصيدلانية, صناعة مواد التجميل وبالخصوص في ميدان استرجاع البترول).

خصص هذا العمل لدراسة التفاعل بين أنظمة متكونة من ثلاث بيـــو شنائظ و مفاعل سطحي انيوني وتأثيره على الخصائص الفيزيوكيميائية والريولوجية لهذه الأنظمة.

الكلمات الجوهرية : تفاعل, بيو شنيظ, مفاعل سطحي.

Résumé

Les interactions entre un polymère et un tensioactif ont été étudiées depuis plusieurs années, ces études font apparaitre une grande attention à cause de leur applications dans plusieurs domaines industriels : agro-alimentaire, cosmétique, pharmaceutique et en récupération assisté du pétrole).

Ce travail a été consacré à l'étude d'éventuelles interactions entre des systèmes polymère/tensioactif. A cet effet, nous avons choisi trois polymères (l'amidon, la gomme arabique, le cétomacrogol) et un tensioactif anionique (LABSNa) et avons étudié les effets sur les propriétés physico-chimiques et viscosimétrique de ces systèmes.

Mots clés : interaction, biopolymère, tensioactif,

Summary

The interaction between a polymer and surfactant were studied during several years, these studies do appear much attention because of their applications in various industrials fields: food industry, cosmetic industry, pharmaceutical industry and especially in enhanced oil recovery.

This work was devoted to the study of the eventual interactions between systems polymer/surfactant. At this fact, three polymers (starch, Arabic gum and cetomacrogol) and one anionic surfactant (SDBS) are chosen and we have study the effect on the physico-chemical and rheological properties of these systems.

Keys words: interactions, biopolymer, surfactant.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLAUX……i
LISTE DES FIGURES……ii
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATION……..……..v
INTRODUCTION GENERELE.....1
CHAPITRE I : LES AGENTS DE SURFACE
I. Les agents de surface……...…….03
I.1.Introduction…….03
I.2. Définition…….03
I.3.Structure……..03
I.4.Classification des tensioactifs…….....04
I.4.1.Les tensioactifs anioniques…….04
I.4.2.Les tensioactifs cationiques……05
I.4.3.Les tensioactifs amphotères ou ampholytes (zwitterioniques)……...05
I.4.4.Les tensioactifs non ioniques……..05
I.5.Caractérisations physico–chimiques des agents de surface……06
I.5.1.Phénomène d'adsorption…….06
a- Tension superficielle……...06
b- Tension interfaciale……07
c– Adsorption des tensioactifs aux interfaces……07
I.5.2. Autoagrégation en solution ou micellisation……...……..08
A- La concentration micellaire critique (cmc)……....09
B- Point de KRAFT……10
C- Point de trouble……..10
I.6.Propriétés physico–chimiques des tensioactifs……...11
II. Les émulsions et microémulsions……...12
II.1. Les émulsions ……..12
II.1.1.Introduction……..12
II.1.2. Définition……12
II.1.3.Classification des émulsions……12
II.1.3.1.Selon la nature de la phase dispersante et la phase dispersée……...13

II.1.3.2.Selon la taille des gouttelettes dispersées……13
II.1.4.Propriétés des émulsions……...13
II.1.5.Stabilité des émulsions……14
A- Crémage et sédimentation……14
B- La floculation……...14
C- La coalescence……..15
D- L'inversion de phase……15
II.1.6.Les émulsions multiples……...16
II.1.7.Application des émulsions……16
II.2.Les microémulsions……...18
II.2.1.Définition……..18
II.2.2.Propriétés des microémulsions……18
II.2.3.Paramètres influençant la formation et la stabilité des microémulsions……...19
A- Influence du tensioactif……..19
B- Influence du cotensioactif……...20
C- Influence de la température……...20
D- Influence de la quantité d'hydrocarbure à disperser……..20
E- Influence des composés organiques……21
F- Effet des sels minéraux……...21
G- Influence de la salinité……21
III.Conclusion……...22
CHAPITRE II : POLYMERES ET GOMMES
II.1. Les polymères et les biopolymères……...23
II.1.1. Introduction……..23
II.1.2. Définition……23
II.1.3. Différentes familles de biopolymères et leurs propriétés ……..23
A-Polysaccharides……...23
B-Protéines……..……24
C-Polynucléotides……..……...25
D-Polyesters de bactérie……..25
II.1.4. Applications……...26
II.1.5. Définition du polymère……...26
II.1.6. Synthèse des Polymères……..27

II.1.6.1. La polymérisation en chaîne……..27
a-Initiation ou amorçage……27
b-Propagation……...…….28
c-Terminaison……...……..28
II.1.6.2.La polymérisation par addition ou condensation…….....29
II.1.7.Dissolution des polymères……...29
II.1.8.Le comportement en solution……..29
II.2.Les gomme……30
II.2.1.Définition……..30
II.2.2.La gomme arabique…….30
a. Origine……..31
b. Structure chimique……...32
c. Applications technologiques……..33
II.2.3.Amidon……36
a-Composition……..36
b-Caractéristiques……..38
c-Propriétés…….38
II.3. Conclusion……...39
CHAPITRE III : LES INTERACTIONS POLYMERES / TENSIOACTIFS
III.1.Les intéractions polymères/tensioactifs……...40
III.1.1.Introduction……...40
III.1.2.Différents types d'interactions en solution aqueuse……...40
a-Les interactions électrodynamiques……40
b-Les interactions électrostatiques……40
c-Les interactions polaires……..41
d-Mouvement thermique brownien……41
III.1.3.Influence du polymère sur les caractéristiques d'un tensioactif……41
a-La tension superficielle et interfaciale d'un système polymère/tensioactif…41
b-La concentration d'agrégation critique d'un système polymère/ tensioactif...42
c-Viscosité et comportement rhéologique d'un mélange polymère/ tensioactif.43
III.1.4.Structure des complexes polymères–tensioactifs anioniques……...43
III.1.5.Intérêt des interactions polymère/tensioactif…….44
III.1.6.Applications des systèmes polymère/tensioactif……...45

a-Domaine pharmaceutique……45
b-Domaine agro−alimentaire……..45
c-Domaine pétrolier……46
III.1.7.Conclusion……47
III.2.Rhéologie……..47
III.2.1.Introduction……47
III.2.2.La rhéologie……47
III.2.3.Principales grandeurs de la rhéologie……48
1.Contrainte de cisaillement τ 48
2.Déformation et vitesse de cisaillement……48
a)Déformation de cisaillement y 48
b)Vitesse de cisaillement $\dot{y}$……48
III.2.4.Equation rhéologique d'état, rhéogrammes……..49
a)Equation rhéologique d'état……...49
b)Rhéogrammes……49
III.2.5.Viscosités……...49
a)Définition de la viscosité……49
III.2.6.Classification des fluides réels en fonction de leur comportement rhéologique……50
III.2.6.1.Les fluides indépendants de temps……50
a)Les fluides newtoniens……..50
b)Les fluides non newtoniens……51
III.2.6.2.Les fluides dépendants du temps……...54
a)Les fluides thixotropes……...55
b)Les fluides rhéopexes……55
c)Les fluides viscoélastiques……55
III.2.7.Conclusion……56
CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE
IV.1. Introduction……57
IV.2. Produits et matériels utilisés……...57
IV.2.1. Produits utilisé……57
IV.2.2. Matériel utilisé……61
IV.3. Préparations des solutions……...64
IV.3.1. Préparations des solutions système (polymère/ tensioactifs)……..64

IV.3.2. Préparations des solutions système (polymère/ tensioactifs/ huile)……66
IV.4. Résultats et discussions……..67
IV.4.1. Etude des systèmes Polymère/Tensioactif……..67
IV.4.1.1. Etude Conductivimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif……67
IV.4.1.2. Etude turbidimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif……70
IV.4.1.3. Etude réfractométrique des systèmes Polymère/Tensioactif…….73
IV.4.1.4. Etude viscosimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif……76
IV.4.2. Etude des systèmes Polymère/Tensioactif/huile……79
IV.4.2.1. Etude Conductivimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif/huile……79
IV.4.2.2. Etude turbidimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif/huile...84
IV.4.2.3. Etude réfractométrique de la phase aqueuse des systèmes Polymère/Tensioactif/huile……88
IV.5.Conclusion……..…90
CONCLUSION GENERALE……...92

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : LES AGENTS DE SURFACE

Tableau I.1 : Usage des émulsions dans quelques industries…….17

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE

Tableau IV.1 : les différents pourcentages des acides gras d'huiles d'olives…….61

Tableau IV.2 : compostions des solutions des polymères/ tensioactifs……..65

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : LES AGENTS DE SURFACE

Figure I.1 : Représentation schématique d'un tensioactif……...04
Figure I.2 : Représentation des forces résultantes au sein et à la surface du liquide……..06
Figure I.3 : les différents modes d'adsorption des tensioactifs……...08
Figure I.4 : Coupe schématique d'un assemblage micellaire……..09
Figure I.5 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensioactif……10
Figure I.6 : Classification des émulsions selon la nature de la phase dispersée et la phase dispersante……13
Figure I.7 : Les différents phénomènes d'instabilité des émulsions……...15
Figure I.8 : Emulsion eau dans l'huile dans l'eau……...16
Figure I.9 : Développement de l'aire d'une microémulsion : eau, pentanol, oléate de sodium par addition d'un hydrocarbure aromatique……21

CHAITRE II : POLYMERES ET GOMMES

Figure II.1 : Différents motifs de répétition des polysaccharides……...24
Figure II.2 : Représentation schématique des différentes structures des protéines……25
Figure II.3 : L'effet de la concentration "C" du polymère en solution……..…….30
Figure II.4 : Procédé de purification……..…….32
Figure II.5 : Fractions polysaccharidiques de la gomme d'acacia : représentation selon Wattle Blossom……33
Figure II.6 : Mécanisme de stabilisation colloïdale……....34
Figure II.7 : Poudres encapsulées……...36

CHAPITRE III : LES INTERACTIONS POLYMERES / TENSIOACTIFS

Figure III.1 : représentation schématique d'un tension superficielle pour un mélange tensioactif/polymère……42
Figure III.2 : Association entre un tensioactif et un homopolymère……..43
Figure III.3 : Modèles d'associations (polymères/tensioactifs en milieu aqueux)…….44
Figure III.4 : Récupération du pétrole par un procédé chimique (microémulsion + Polymère)……46

Figure III.5 : Un matériau cisaillé entre deux plans parallèles l'un mobile et l'autre fixe……49
Figure III.6 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents types de fluides…….....52
Figure III.7 : Rhéogramme des fluides sans contrainte seuil……...52
Figure III.8 : Courbe de viscosité d'un fluide pseudo plastique…….53
Figure III.9 : Courbe de viscosité d'un fluide dilatant……54

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE

Figure IV.1 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en amidon…….67
Figure IV.2 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en cétomacrogol……68
Figure IV.3 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en gomme arabique……...69
Figure IV.4 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en amidon……..71
Figure IV.5 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en gomme arabique……...72
Figure IV.6 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en cétomacrogol……...73
Figure IV.7 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en amidon……...74
Figure IV.8 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en Cétomacrogol…….75
Figure IV.9 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en gomme arabique…….75
Figure IV.10 : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en amidon……..77
Figure IV.11 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement : effet de la concentration en cétomacrogol…….78
Figure IV.12 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement : effet de la concentration en gomme arabique……79

Figure IV.13 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en amidon……80
Figure IV.14 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en gomme arabique……..80
Figure IV.15 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en Cétomacrogol……..81
Figure IV.16 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en amidon……...82
Figure IV.17 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en gomme arabique…….82
Figure IV.18 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en Cétomacrogol…….83
Figure IV.19 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en amidon……84
Figure IV.20 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en gomme arabique…….85
Figure IV.21 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en cétomacrogol……..85
Figure IV.22 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en amidon……...86
Figure IV.23 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en gomme arabique……87
Figure IV.24 : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en cétomacrogol……..87
Figure IV.25 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en amidon……...88
Figure IV.26 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en gomme arabique……...89
Figure IV.27 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en Cétomacrogol……90

Liste des symboles

C : Concentration [mol / l].

d_1 : Densité de la phase dispersée.

d_2 : Densité de la phase dispersante.

dA : L'accroissement de la surface [cm^2].

dG : Variation de l'énergie libre [dyne.cm].

g : Accélération de pesanteur.

M_i : La masse moléculaire d'un échantillon de polymère [g / mol].

M_w : La masse moyenne en poids d'un polymère [g / mol].

M_n : La masse moyenne en nombre d'un polymère [g / mol].

N_i : Le nombre des chaînes polymériques.

P : La pression [Pa].

R : Constante du gaz parfait [l.atm/ mol°K].

r' : Rayon des globules [m].

T : La température [°K].

V : Vitesse de crémage [m/s].

γ : Tension superficielle [dyne/cm].

Γ : Excès superficiel de corps [cm^3 de surface].

η : Viscosité de la phase dispersante.

γ : Déformation de cisaillement.

$\dot{\gamma}$: Vitesse de cisaillement s^{-1}.

τ : Contrainte de cisaillement [N/m2].

μ : viscosité (Pa.s).

η : viscosité absolue(Pa.s).

μ_r : viscosité relative.

μa : viscosité apparente (Pa.s).

μ_s : viscosité du solvant (Pa.s).

ν : viscosité cinématique (m^2/s).

ρ : masse volumique. (g/cm^3).

Liste des abréviations

ABS : Alkyls Benzènes Sulfonates.

ADN : acide désoxyribonucléique.

AGP : arabinogalactoprotéine.

ARN : acide ribonucléique.

cac : concentration d'association critique.

cmc : concentration micellaire critique.

DP : degré de polymérisation.

HLB : Balance Hydrophile Lipophile.

NUT : Unité de turbidité néphélométrique.

PE : polyéthylène.

PEG : polyéthylène glycol.

PP : vitamine B3.

PS : polysaccharide

PSP : point de saturation en polymère.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

PVC : polychlorure de Vinyle.

SDBS : Dodécyl Benzène Sulfonate de Sodium.

SDS : Dodécyl Sulfate de Sodium.

SEC-MALLS : size exclusion chromatography- multi angles light laser scattering

TA : Tensioactif.

TI : Tension Interfaciale.

Tg : température de transition vitreuse.

TS : Tension Superficielle.

T_K : Le point de KRAFT.

INTRODUCTION GENERALE

Beaucoup de facteurs influencent le comportement d'un polymère dans une formulation. Ces facteurs dépendent notamment de la présence d'autres ingrédients comme les tensioactifs.

Souvent les polymères et les tensioactifs entrent dans la composition de nombreuses formulations pour obtenir des effets complémentaires. Les polymères servent surtout à contrôler la rhéologie des solutions, par contre les tensioactifs sont utilisés pour leur mouillabilité, leur solubilisation, leurs propriétés émulsifiantes et de détergence.

Des travaux sur les effets combinés des systèmes micellaires avec un polymère ont fait l'objet de plusieurs études depuis plusieurs années à cause des applications qui peuvent en être faites dans plusieurs domaines : agro-alimentaire, cosmétique, pharmaceutique, ainsi que dans l'industrie pétrolière, notamment en récupération assisté du pétrole.

L'effet de la combinaison de divers paramètres est fonction de la nature des constituants de base de (huile, tensioactifs (ionique ou non ionique), biopolymère (hydrosoluble, chargé ou non chargé), eau) mais aussi fonction de la nature des additifs nécessaires à une formulation stable dont la variation dans la formulation d'un paramètre peut conduire à la modification de la formulation.

Le but de cette étude est la connaissance des caractéristiques de l'interaction des polymères et des tensioactifs qui va aider à la compréhension et faciliter l'optimisation des propriétés d'une formulation.

Notre travail est donc une contribution à la compréhension du phénomène qui découle de l'effet de la combinaison de certains facteurs sur quelques propriétés physicochimiques qui peut exister entre les constituants de systèmes à base de polymère chargé et de tensioactifs.

L'objectif visé de ce travail, consiste à une étude des interactions entre un tensioactif (anionique) et des polymères (amidon, gomme arabique, cétomacrogol) en solution aqueuse et à pH voisin de 7, en présence et en absence d'un mélange d'huiles et l'effet de la nature du surfactant sur les propriétés rhéologiques et en physico-chimiques d'un biopolymère et la comparaison des résultats obtenus.

Notre travail est organisé en deux grandes parties :

- La partie théorique : où on trouve trois chapitres :

  –Le premier chapitre, regroupe une synthèse bibliographique relative aux agents de surface avec un aperçu sur les émulsions et les microémulsions.

  –Dans le deuxième chapitre, des généralités sur les polymères et leurs caractéristiques et un aperçu sur les gommes sont présentées.

  –Le troisième chapitre, présente un aperçu sur les interactions qui peuvent exister dans un système polymère / tensioactif.

- La deuxième partie est expérimentale et est la composante du quatrième chapitre qui rassemble les résultats expérimentaux et les interprétations qui en découlent.

Le travail se termine par une conclusion générale qui rassemble l'ensemble des résultats obtenus durant cette étude.

I. Les agents de surfaces :

I.1. Introduction :

A l'intérieur d'un liquide, chaque molécule est entourée par d'autres molécules et est soumise à un certain nombre d'attractions prevenant de toutes les directions, statiquement, cette attraction est uniforme. Au contraire les molécules se trouvent à la surface du liquide présentent une coordinence moins complète que ceux situés au cœur du système, où à la surface il n'y a pas d'attraction venant de l'extérieur, d'où la formation d'une force pour rétablir l'équilibre. Les substances qui possèdent un pouvoir marqué de diminuer cette force sont appelées " les agents de surfaces", qui leur toute première propriété est leur tendance très marqué à migrer vers les interfaces, et en conséquence d'abaisser la tension superficielle du liquide.

I.2. Définition [1,2]:

Les tensioactifs (TA) ou agents de surface appelés en anglais 'surfactants' sont des substances naturelles ou synthétiques à poids moléculaires peu élevé [1].

Ils sont définis comme étant des composés chimiques, dissous ou dispersées dans un liquide, et qui sont préférentiellement adsorbées à une interface, ce Qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques ou chimique d'intérêt pratique [2].

I. 3. Structure [3]:

Tous les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, constitués de deux parties de polarités différentes :

–Une partie soluble dans un fluide spécifique (partie hydrophile).

–Et l'autre insoluble (partie hydrophobe ou lipophile).

- quand le fluide est l'eau, on parle des parties hydrophiles et hydrophobes respectivement (figure I.1). La partie hydrophile est constituée par un ou plusieurs groupement(s) polaire(s), ionique(s) ou non ionique(s). Et la partie hydrophobe ou apolaire est une chaine hydrocarbonée (de 8 à 18 atomes de carbones), aliphatique linéaire, ramifiée ou aromatique. Le caractère hydrophobe croit avec le nombre d'atomes de carbones et diminue avec le nombre d'insaturations. Cette partie hydrophobe est insoluble dans l'eau et possède une affinité pour les milieux organiques.



Figure (I.1) : Représentation schématique d'un tensioactif.

I.4. Classification des tensioactifs [3, 4, 5] :

Tous les systèmes de classification des composés chimiques sont basés sur la composition et la structure de ces composés.

Le classement le plus rationnel est celui fondé sur la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés. Ils sont répartis en quatre familles

I.4.1. Les tensioactifs anioniques :

Ce sont les agents de surfaces qui comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse. L'anion constitue la partie active du tensioactif. Les tensioactifs les plus utilisés en industrie, sont : les savons, les dérivés sulfatés et les dérivés sulfonés.

- Les savons : ($R-CH_2-COO^-Na^+$), $R=C_{10-16}$.
- Les dérivés sulfatés : ($R-CH_2-O-SO_3^-Na^+$), $R=C_{11-17}$.

Exemples :

- Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) de formule : $\left(C_{12}H_{25}-OSO_3^-Na^+\right)$ est le tensioactif qui est utilisé dans les produits ménagers tel que les dentifrices, shampoings, mousse à raser ou encore bains moussants pour ses effets épaississants et sa capacité à créer une mousse.

- Les alcools gras éthoxylés sulfatés ont pour formule :

$R-O-\left(CH_2-CH_2-O\right)_{n-1}-CH_2-CH_2-O-SO_3^-Na^+$. Ces derniers sont utilisés dans les liquides pour vaisselle comme stabilisateurs de mousse.

- Les dérivés sulfonés : ($R-SO_3^-Na^+$)

Exemples :

- Le dodécyl benzène sulfonate de sodium (LABSNa) : $\left(C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3^-Na^+\right)$ qui présent dans détergent.

- Les alkyls benzènes sulfonates (ABS) : $R-C_6H_4-SO_3^-Na^+$, qui sont très utilisées dans les formulations détergentes domestiques.

I.4.2. les tensioactifs cationiques [4] :

Ce sont des agents de surfaces comportant un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse. Ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaires, et des sels d'amines grasses de formule générale : $R-NH_2, HX$.

Ces tensioactifs leur charge positive leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats naturels à pH neutre. Cette propriété en fait des agents antistatiques et des adoucissants textile, inhibiteurs de corrosion, agents antimousse, déodorissants, mouillants, émulsionnants, ce sont aussi de collecteurs de flottation, et des agents d'hydrophobation.

I.4.3. Les tensioactifs amphotères ou ampholytes (zwitterioniques) [3,4]:

Ce sont des agents de surface possédant deux groupements ioniques, l'un anionique et l'autre cationique. Ils sont par conséquent, parfois classés comme non ioniques.

Ces surfactifs sont, en général, très peu irritants, compatibles avec les autres surfactifs et dans la plupart des cas, ils peuvent s'utiliser dans des formules pharmaceutiques ou cosmétiques [4].

Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines [3].

I.4.4. Les tensioactifs non ioniques :

Ces composés ne donnant pas naissance à des ions en solution aqueuse. La solubilité dans l'eau de ces tensioactifs est due à la présence dans leurs molécules de groupements fonctionnels ayant une forte affinité pour l'eau. Ils sont classés généralement suivant la nature de la liaison qui unit la partie hydrophile à la partie lipophile (liaison ester, éther, amide, ou amine).

En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent poly fonction : polyéthers ou polyols.

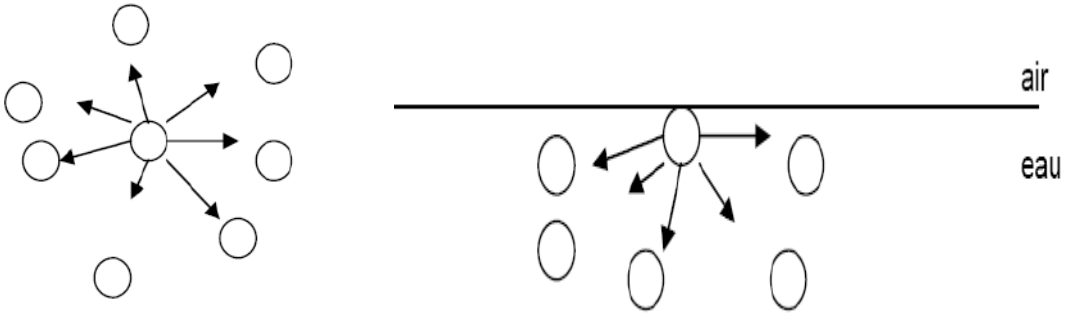
I.5. Caractérisations physico–chimiques des agents de surfaces :

I.5.1. Phénomène d'adsorption :

Un surfactif possède une propriété essentielle, qui est la tendance de s'adsorber aux surfaces et aux interfaces.

a– Tension superficielle (TS) [6]:

Au sein du liquide chaque molécule est entourée de toute part par d'autres molécules (la résultante des forces appliquées à une molécule est nulle), tandis qu'une molécule qui se trouve à la frontière du liquide et du gaz n'est soumise à l'action des molécules que du côté liquide (apparaît une dissymétrie et la résultante des forces appliquées est donc n'est plus nulle et s'exerce vers l'intérieur) (figure I.2), la tendance de la surface du liquide est donc de se restreindre.



a- molécule au sein du liquide b-molécule à la surface du liquide

Figure (I.2) : Représentation des forces résultantes au sein et à la surface du liquide.

Pour étirer la surface du liquide il faut donc appliquer une force, cette force est appelée "tension superficielle" d'où :

La tension superficielle est une propriété caractéristique des interfaces liquide–gaz, que les agents de surfaces ont la propriété d'abaisser. Elle est la force par unité de longueur, résulte de l'énergie superficielle libre, énergie qui se manifeste dans le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide, de façon isotherme et réversible.

On désigne la tension superficielle par " γ " qui est définie par :

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA}\right)_{T.P} \qquad \text{(I.1)}$$

γ : La tension superficielle (dyne/cm).

dG : La variation de l'énergie libre (dyne.cm).

dA : L'accroissement de la surface (cm^2).

T : La température ($^{\circ}K$).

P : La pression (Pas).

b– Tension interfaciale (TI) [6]:

Lorsque la phase gazeuse est remplacée par un liquide non miscible à l'eau beaucoup plus condensé, l'énergie de la molécule en surface est moins différente de celle de la molécule au sein de la solution que dans le cas de la tension superficielle, on parle alors de la tension interfaciale qui est plus faible que la tension superficielle d'où :

La tension interfaciale est définie comme étant le travail nécessaire pour rompre la surface entre deux liquides.

Leur variation est donnée par l'équation de Gibbs :

$$d\gamma = \Gamma(RT/C)dC \qquad \text{(I.2)}$$

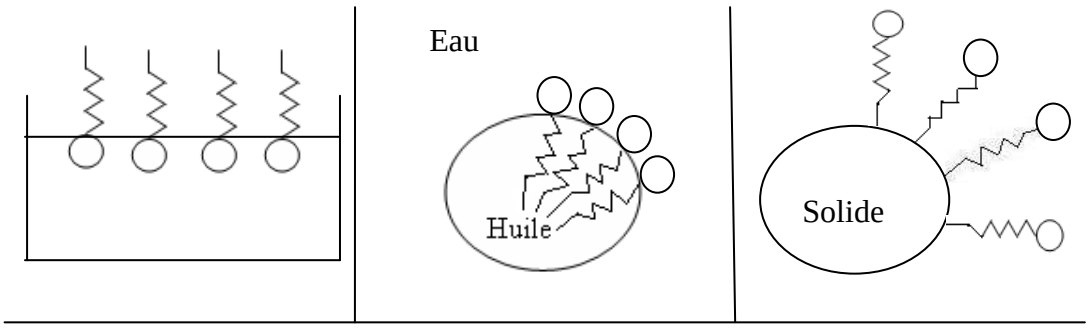
Avec : Γ : excès superficielle de corps dissous par cm^3 de surface.

C : Concentration en tensioactif.

C– Adsorption des tensioactifs aux interfaces [4,7] :

Cette chimie particulière permet aux agents de surface de se concentrer:

- Aux interfaces liquide–liquide, à cause de l'amphiphilie qui les caractérise, chaque groupement se dirige vers le liquide pour lequel il a le plus d'affinité.
- Aux interfaces liquide–gaz et liquide–solide. Le liquide repoussant vers l'extérieur les groupements qui ont une tendance opposée.



a- adsorption d'un tensioactif à une interface (liquide–air)

b- adsorption d'un tensioactif à une interface (liquide–liquide)

c- adsorption d'un tensioactif à une interface(liquide–solide)

Figure (I.3) : les différents modes d'adsorption des tensioactifs [8].

L'adsorption aux interfaces et en surface est une propriété fondamentale des solutions aqueuses d'agents de surface, en pratique, cela signifie que pour leur concentration Y est plus importante qu'au sein même de la solution. En effet, cette adsorption conduite à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément [7] :

– Diminution d'une ou plusieurs forces de liaison aux interfaces du système.

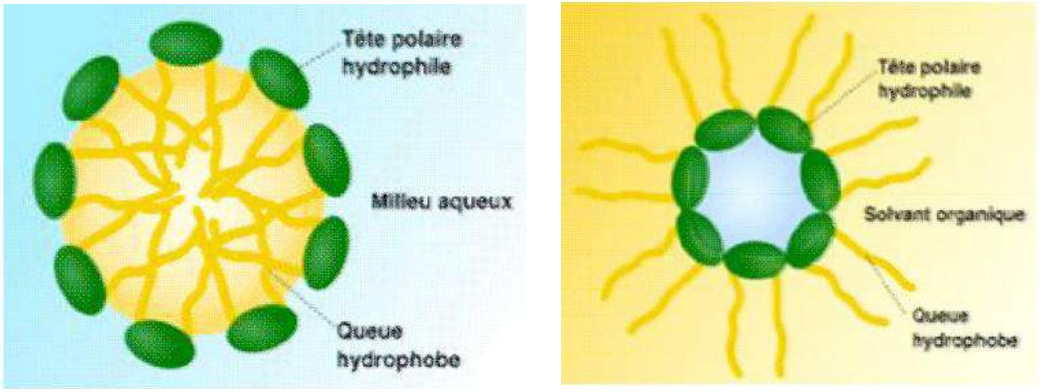
– Stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de l'aire des interfaces et leur disparition.

Ces deux facteurs provoquent globalement un abaissement de la tension superficielle par rapport à l'eau.

La double polarité des molécules de surfactif implique de plus, que ces molécules en solution aqueuse capable de se grouper pour donner naissance à des micelles (autoagrégation ou micellisation) [4].

I.5.2. Autoagrégation en solution ou micellisation :

Un tensioactif en solution aqueuse s'adsorbe à l'interface eau/phase voisine jusqu'à une limite de concentration, les molécules de tensioactif en excès s'auto associent en solution sous forme d'agrégats appelés "micelle". Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau [3], dans le cas contraire on parlera des micelles inverses (figure I.4). Ce phénomène conduit à une réduction de l'énergie libre du système.



Micelle directe **Micelle inverse**

Figure (I.4) : Coupe schématique d'un assemblage micellaire.

La formation des micelles dans l'eau est dépend de trois paramètres macroscopiques qui sont [9] :

A– La concentration micellaire critique (cmc) [10] :

Elle est, par définition, la concentration en solution d'un agent de surface au dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemble sous forme de micelles.

Pour un système donné, si la concentration de l'agent de surface augmente, la tension superficielle baisse jusqu'à une valeur qui devient constante à partir d'une concentration donnée (figure (I.5)).

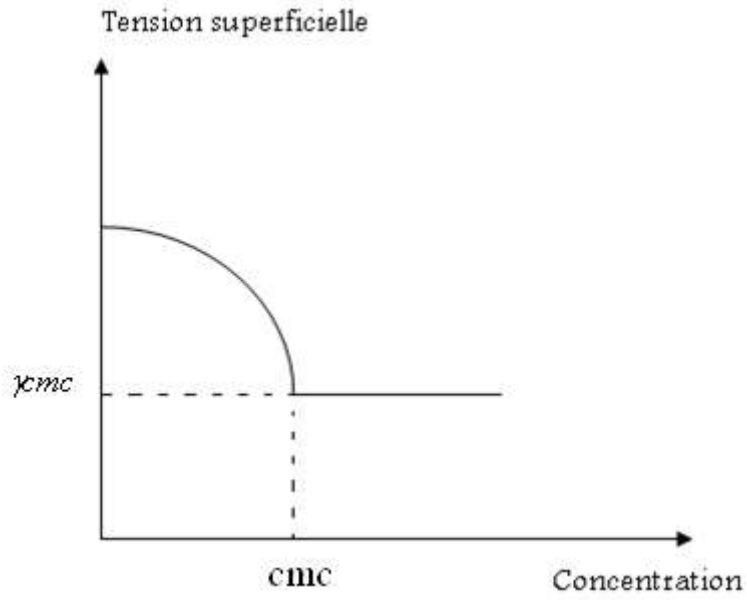


Figure (I.5) : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensioactif.

La différence des tensions superficielle est à peu prés identique pour la plupart des composés, mais la cmc varie en fonction de la structure même des agents de surface.

La cmc varie en fonction de la température et diminue en présence des sels, elle peut être mesurée sauf si le tensioactif est soluble dans l'eau.

B– Point de KRAFT [10,11] :

La solubilité des agents de surface est fonction d'une part de leur constitution mais également de la température [10].

A baisse température $T<T_k$ les molécules amphiphiles sont peu solubles, leur concentration en solution reste inférieure à la cmc, à partir de $T=T_k$, la solubilité croit rapidement à T_k, le point de KRAFT. La concentration des monomères en solution devient égal à la cmc, les micelles commencent à se former [11].

C– Point de trouble [12] :

Le point de trouble caractérise les tensioactifs non ioniques, il correspond à la température à laquelle une solution aqueuse de concentration donnée en tensioactif devienne trouble. Au dessus de cette température, la solution forme deux phases non

miscibles, une phase riche en tensioactifs et l'autre contenant de faibles quantités. L'apparition du trouble dans une solution de tensioactif non ionique est due à l'abaissement de la solubilité de ce dernier dans l'eau, causée par l'élévation de la température

I.6. Propriétés physico−chimiques des tensioactifs [4,6,13]:

A cause de leurs caractéristiques d'adsorption aux interfaces et leur possibilité d'auto agrégation, les tensioactifs possèdent un certain nombre de propriétés ou pouvoirs :

- **Pouvoir mouillant :** les surfactifs, en abaissant la tension superficielle d'un liquide, diminuent la valeur de l'angle de contact entre la solution et la surface solide [13]. Ils favorisent aussi l'étalement de ce dernier à la surface solide.
- **Pouvoir émulsionnant :** le pouvoir émulsionnant représente le degré d'aptitude d'un agent de surface à former une "émulsion" [6], par l'abaissement de la tension interfaciale entre deux liquides non−miscibles. Les surfactifs en abaissant la tension interfaciale diminuent le travail nécessaire à l'augmentation d'interface et favorisent l'émulsification.
- **Pouvoir moussant :** les agents de surface favorisent la formation de mousse (dispersion d'un gaz dans un liquide) puis augmenter leur stabilité [13].
- **Pouvoir solubilisant :** certains surfactifs, dont le HLB est suffisamment élevé sont des solubilisant. C'est-à-dire des corps qui ont l'aptitude de solubiliser les substances peu solubles dans le solvant utilisé (généralement c'est l'eau) [13].
- **Pouvoir détergent :** certains tensioactifs sont des détergents, c'est-à-dire des composés facilitent l'élimination des souillures fixées sur un support solide. Ce pouvoir est la somme des effets : mouillant, solubilisant et dispersant des surfactifs [13].
- **Pouvoir suspensif :** c'est le degré d'aptitude de certaines substances à maintenir en suspension des particules insolubles dans la solution [6].
- **Pouvoir dispersant :** c'est le degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion (est un système de plusieurs phases dont l'une est continue et l'autre au moins et finement répartie) [6].

Le pouvoir dispersion englobe aussi bien [4] :

- Dispersion liquide−liquide (émulsion).
- Dispersion solide−liquide (suspension).
- Dispersion air−liquide (mousse).

II. Les émulsions et microémulsions :

II.1. Les émulsions :

II.1.1. Introduction [14,15]:

L'adsorption des macromolécules aux interfaces (liquide–solide ou liquide–liquide) présente des intérêts dans de nombreux domaines industriels car elle permet de contrôler les propriétés des suspensions colloïdales (suspensions, émulsions…) [14].

La dissolution d'une faible quantité d'un composé peu polaire dans un milieu micellaire produit un système à trois constituants précurseur d'une microémulsion ou d'une émulsion [15].

II.1.2. Définition [15,16] :

Le terme émulsion vient du mot grec "émulsin" qui a trait au lait [15].

Les émulsions sont des systèmes formées de deux liquides non miscibles ou partiellement soluble l'un dans l'autre. Par apport d'énergie l'un des liquides est finement dispersé dans l'autre sous forme de gouttelettes, stabilisés par des surfactifs adsorbés aux interfaces [16].

Par définition, une émulsion comprend trois parties essentielles :

- **Phase dispersante :** (phase continue ou phase externe) : dans laquelle le second liquide est dispersé sous forme de particule. Elle est constituée d'une phase aqueuse pouvant véhiculer un certain nombre de substances hydrophile.
- **Phase dispersé :** (phase discontinue ou phase interne) : elle est constitué par les particules du second liquide, dispersé sous forme de gouttelettes. Est une phase organique (grasse : huile (lipophile)), pouvant contenir des substances lipophiles.
- **Phase interfaciale :** (formation d'un film) : constituée d'un ou plusieurs agents tensioactifs.

II.1.3. Classification des émulsions [17] :

On peut diviser les émulsions selon deux facteurs :

II.1.3.1. Selon la nature de la phase dispersante et la phase dispersée :

a) Les émulsions aqueuses (H/E) :

Les émulsions dans lesquelles la phase dispersée est lipophile (H) et la phase dispersante est hydrophile (E), (H/E : huile dans l'eau) (fig (I.6)).

b) Les émulsions huileuses (E/H) :

Les émulsions huileuses dans lesquelles la phase dispersée est hydrophile et la phase dispersante est lipophile (E/H : eau dans huile) (fig (I.6)).

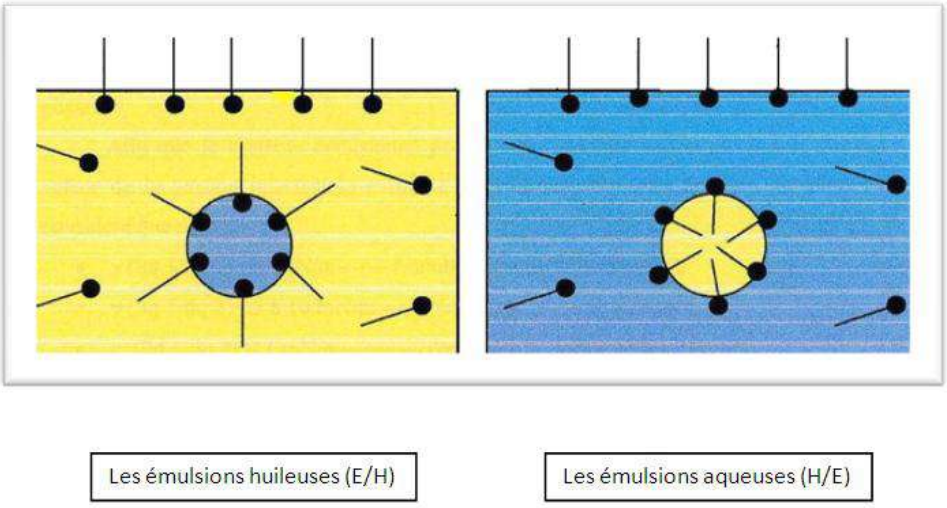


Figure (I.6) : Classification des émulsions selon la nature de la phase dispersée et la phase dispersante.

II.1.3.2. Selon la taille des gouttelettes dispersées :

La distinction entre une émulsion, une solution micellaire et une microémulsion se fait par la taille des particules dispersées :

- Solution : gouttelettes < 100 A° (ou 10 nm).
- Microémulsion : gouttelettes comprises entre 100 et 1000 A° (ou 10 et 100 nm)
- Emulsion : gouttelettes > 1000 A° (ou > 100nm).

II.1.4. Propriétés des émulsions huileuses [18] :

–À cause de leur phase externe huileuse les émulsions E/H sont très peu lavables et ne sont donc pas indiquées pour les zones pileuses. De plus elles provoquent sur la peau un effet brillant caractéristique (crème de nuit).

–Les émulsions E/H sont des systèmes gras qui selon les propriétés de la phase lipophile externe ont un effet occlusif plus ou moins marqué. Elles inhibent selon la composition de la phase externe la respiration de la peau (perspiration insensibilise).

–Les systèmes E/H sont souvent utilisés comme bases pour des crèmes protectrices (avec une teneur en eau faible) pour des crèmes pour bébés.

II.1.5. Stabilité des émulsions [18,19,20]:

Les émulsions ont été définies comme étant des systèmes thermodynamiquement instables. Cette instabilité peut se manifester de différentes façons :

A– Crémage et sédimentation :

Correspond au déplacement des particules de la phase dispersée soit vers la partie supérieure soit vers la partie inférieure. La loi qui régit la vitesse de crémage d'une particule (V) dans une émulsion est la loi de stockes :

$$V = \frac{2r'^2}{9\eta}(d_2 - d_1)g \qquad \text{(I.3)}$$

Avec : r' : rayon des globules.

g : Accélération de la pesanteur.

d_1, d_2 : Densité respectivement de la phase dispersée et de la phase dispersante.

η : viscosité de la phase dispersante [18].

Cette montre qu'il est possible de diminuer la vitesse de crémage donc augmente la stabilité d'une émulsion soit :

- en diminuant la différence entre les densités entre les deux phases.
- en réduisant la taille des gouttelettes (la vitesse de crémage augmente avec le diamètre de la gouttelette).
- en augmentant la viscosité de la phase aqueuse par l'ajout des polymères de haut poids moléculaires.
- en ajoutant d'agent gélifiant qui immobilisent la phase dispersée pour rendre l'émulsion plus régide [19].

B–La floculation :

Correspond à la formation au sein de l'émulsion d'agrégats constitués par l'association d'un nombre plus au moins grand de particules de la phase dispersée. Les

particules sont liées les unes aux autres par des forces d'attraction, mais chacune garde son individualité. La vitesse de floculation dans une émulsion dépend de :

- La vitesse d'agitation.
- Les forces d'attraction de type Vander Waals.
- Les forces des répulsions.

C– La coalescence :

C'est la fusion complète de plusieurs globules préalablement floculés. A la limite on peut avoir coalescence de tout les globules de la phase dispersée, il y a alors séparation des deux liquides. La vitesse de coalescence dépend :

- De la vitesse de floculation qui procède la coalescence.
- Des propriétés du film interfacial, c'est-à-dire le film d'émulsionnant qui recouvre la surface des particules [20].

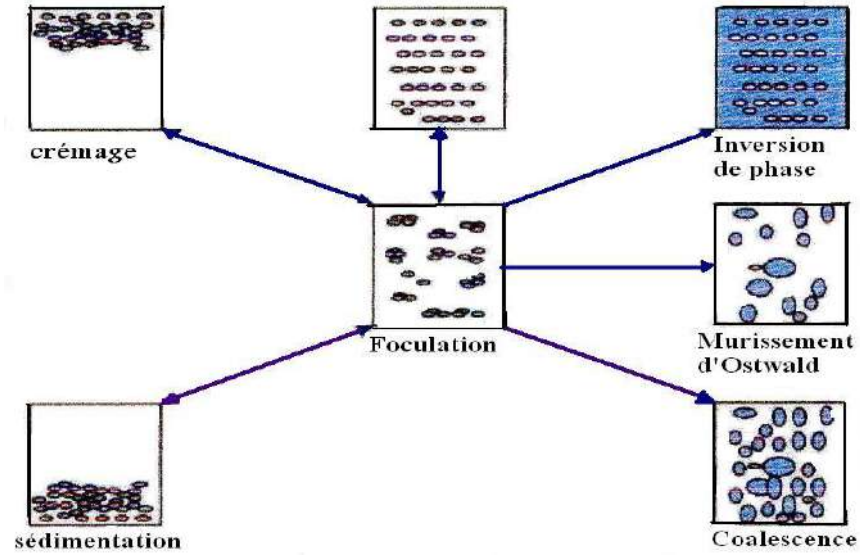
D–L'inversion de phase :

C'est une forme d'instabilité qui se traduit par un brusque changement de sens : émulsion H/E devient E/H ou l'inverse. Ce phénomène est sous l'influence de plusieurs facteurs qui sont :

-La proportion et la nature de la phase dispersée.

-La température.

-La nature et l'hydrophilie de l'émulsionnant.



.**Figure (I.7)** : Les différents phénomènes d'instabilité des émulsions.

II.1.6. Les émulsions multiples [12 ,18] :

Les émulsions multiples sont définies comme étant des émulsions où les deux types, eau dans l'huile et huile dans l'eau, sont présents simultanément [12].

La phase continue externe peut être huileuse ou aqueuse, la phase dispersée pouvant être une émulsion huile dans l'eau dans le premier cas, ou eau dans l'huile dans le second.

Une émulsion aqueuse ou huileuse est considérée comme de premier ordre et ne présente qu'une interface eau/huile.

Une émulsion multiple sera de deuxième, troisième ou quatrième ordre selon le nombre d'interfaces aqueux ou huileux présents [12].

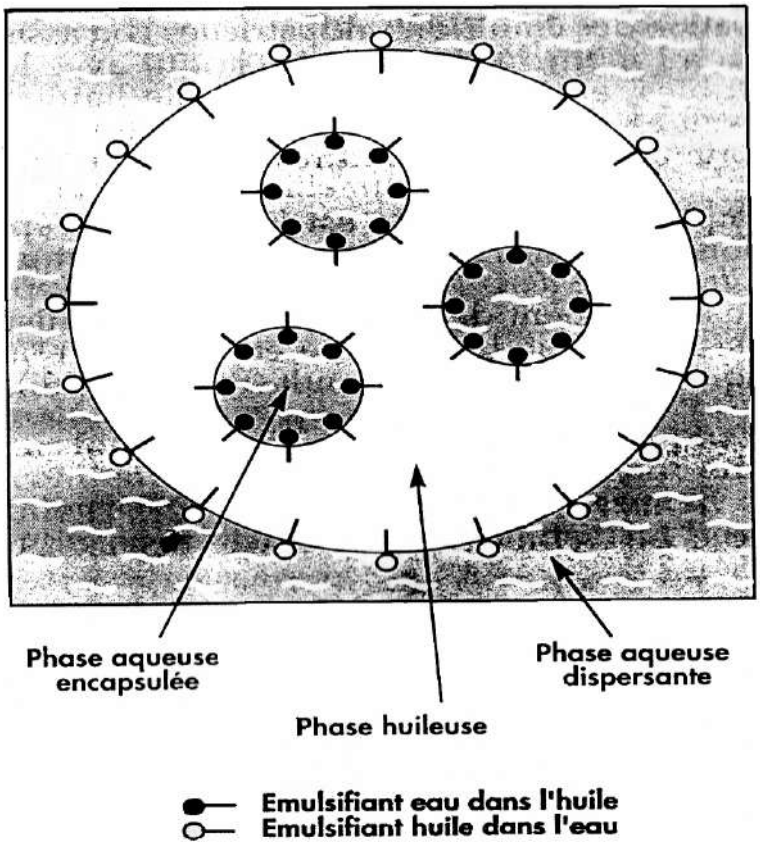


Figure (I.8) : Emulsion eau dans l'huile dans l'eau [18].

II.1.7. Application des émulsions aqueuses [10]:

Sans entreprendre l'étude détaillée de l'utilisation des émulsions, qui à donné lieu à de très nombreuses publications spécialisées et à la parution d'ouvrages spécifiques, nous avons pensé intéressant de récapituler succinctement les différentes applications des émulsions aqueuses (Tableau (II.1)).

Tableau (II.1) : Usage des émulsions dans quelques industries.

Domaines d'applications	Opérations concernées	Caractère ionique des émulsifiants
Agriculture	Eradication des larves	N.I–A–C
Biochimie	Destruction des mousses	A–N.I
Tannerie	Nourriture, habillage, huilage, imperméabilisation	A–N.I–C
cosmétiques	Préparations, crème, laits et shampooings	A–N.I–C–AM
Traitement des eaux	Abattage des mousses	A–N.I–C
Encres	Dispersion	A–N.I
Minerais	Attaque, flottation	A–N.I–C
Métallurgie	Coupe, décapage, dégraissage, étirage, laminage	A–N.I–C
Papeterie	Couchage, désaération des pâtes, désencrage	A–N.I
Peintures pigments	Broyage, dispersion	A–N.I–C
Pharmacie	Désinfection	A–N.I–C
Pétrole	Forage, désémulsification	A––C
Textile	Dégraissage, ensimage, apprêtage, encollage, impression, imperméabilisation	A–N.I–C

A : anionique, N.I : non ionique, C : cationique, AM : amphotère.

II.2. Les microémulsions :

II.2.1. Définition [19,21] :

Le terme microémulsion, introduit pour la première fois par Prince et Schulman, semble s'imposer au détriment des termes "émulsion transparent", "émulsion micellaire", "autoémulsion" ou meme "Winsor IV".

Les microémulsions sont des solutions homogènes de deux phases stables, transparentes qui se forment spontanément, et ne nécessitent que peu d'apport d'énergie, elles sont peu visqueuses, contenant de 3 ou 4 constituants [21] : (tensioactif, co-tensioactif, eau et composés organique apolaire). Schématiquement, une microémulsion est une dispersion très fine d'un solvant dans l'autre, l'un constituant la phase continue et l'autre la phase dispersée suivant la proportion de chacun des deux. La phase dispersée, sous forme de fines gouttelettes, est stabilisée par le mélange actif, les particules dispersées ont un diamètre moyen de quelques centaines d'Angstrom. On a ainsi des microémulsions eau dans huile E/H ou huile dans eau H/E [19].

II.2.2. Propriétés des microémulsions [12] :

–Aspect : selon la finesse des particules dispersées, les microémulsions se présentent sous la forme de liquides bleutés (100 nm), opalescent (50 nm) ou transparents, possédant des propriétés particulières de réflexion à la lumière.

–Viscosité : présentée par les microémulsions bicontinues et les microémulsions qui ne sont pas le siège de phénomènes de percolation est très différente. Les microémulsions bicontinues sont de viscosité plus basse.

La viscosité est une fonction de la valeur critique de percolation mais il n'est pas possible de relier directement les valeurs présentées à la viscosité intrinsèque.

–Fluidité : il a été démontré que si une interphase rigide stabilise une émulsion, une trop forte rigidité nuit à la formation d'une microémulsion.

–Dilution : la dilution de la microémulsion par l'une des deux phases qui la composent (par exemple l'eau) permet le passage progressif d'une microémulsion E/H à une microémulsion H/E par l'intermédiaire du milieu bicontinue.

–L'interphase : dans une microémulsion, trois phases sont en présence : l'huile, l'eau et l'interphase constituée par le tensioactif ou le cotensioactif, le concept de tension interfaciale négative ou très faible permet d'expliquer la formation de la microémulsion.

–La bicontinuité : les "trous" qui se présentent dans les films interfaciaux, faciles à combler, favorisent le repliement de la chaîne carbonée et la diffusion de molécules plus petites comme celles des cotensioactifs, ce qui permet l'interpénétration des deux films interfaciaux.

–Percolation : C'est le déplacement de la phase hydrophile à travers les agglomérats hydrophobe de l'émulsion. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau et des autres éléments présents dans le système est élevé, sans séparation franche entre les domaines hydrophile et hydrophobe, l'interface est flexible et facilement déformable.

–Conductivité électrique : Elle varie suivant leurs types. Dans les systèmes bicontinus, qui sont le siège d'une "percolation", on note une modification rapide de la conductivité, au dessus d'une valeur critique dite limite de percolation. La conductivité croit en fonction de la fraction volumique d'eau présente.

–Energie de surface : les microémulsions présentent des gouttelettes dont le rayon est cent fois plus petit que celui des émulsions. Les gouttelettes sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible. Pour obtenir cette dispersion, il est nécessaire de connaître la quantité de tensioactif minimale à mettre en œuvre pour atteindre le résultat recherché.

–Effet TYNDALL : la transparence plus ou moins accentuée d'une microémulsion est due à la proportion de lumière réfléchie transmise par un faisceau lumineux, l'intensité lumineuse du faisceau ayant traversé étant inférieur à celle du faisceau incident. Une partie du faisceau absorbé par les particules dispersées est diffusée dans tout l'espace environnant.

La lumière réfléchie est plus riche en radiations bleues et violettes et moins riches en radiations jaunes et rouges, d'où l'aspect bleuté que prennent les microémulsions finement dispersées. C'est l'effet TYNDALL.

II.2.3. Paramètres influençant la formation et la stabilité des microémulsions :

A–Influence du tensioactif [22] :

Le tensioactif est le paramètre le plus important pour la formation des microémulsions, il doit constituer une barrière entre deux gouttelettes et empêcher leur

coalescence. Il est donc localisé à la surface de ces gouttelettes. Il doit choisir en fonction des propriétés des deux liquides non miscibles.

B–Influence du cotensioactif [12, 15, 22] :

Le cotensioactif est une molécules non ionique associée au tensioactif ionique. Dans la plupart des cas on utilise un alcool, mais des amines ou des acides organiques peuvent jouer le même rôle. Le cotensioactif doit être un peut soluble dans l'huile, très peu soluble dans l'eau et ne doit dissoudre qu'une très faible proportion de tensioactif. Les alcool, du butanol à l'octanol, remplissent ces conditions. Dans le système eau, huile, tensioactif, le cotensioactif intervient par sa nature et sa concentration. Les cotensioactifs possèdent tris rôles principaux :

- Permettre d'obtenir des tensions interfaciales ultra-basse.
- Introduire plus de richesse dans les structures possibles.
- Améliorer la fluidité du film interfacial.

C–Influence de la température :

La température influence le comportement des microémulsions puisque la solubilité plus ou moins grande des agents émulsifiants en dépend. L'élévation de température tend à diminuer la tension interfacial donc à favoriser la dispersion : en effet, l'énergie cinétique des molécules augmentant, l'attraction entre elle diminue, par contre, la fréquence des chocs augmente et favorise la floculation et coalescence, et par la suite la séparation des phases puisque la viscosité de la phase continue est abaissée.

La solubilité dans l'eau des agents tensioactifs ioniques augmente lentement avec la température, portant à une certaine température, dite point de KRAFT, elle augmente rapidement, ceci correspond à l'arrangement des molécules en micelles (cmc).

D–Influence de la quantité d'hydrocarbure à disperser [12] :

De la quantité d'hydrocarbure à émulsionner dépend également le développement de l'aire de la microémulsion qui peut croître avec la quantité d'hydrocarbure mise en œuvre, comme le montrent les diagrammes établis pour un mélange d'eau, d'émulsifiant (oléate de potassium) et de cotensioactif (pentanol), l'hydrocarbure étudié dans ce cas étant le benzène (figure (I.9)).

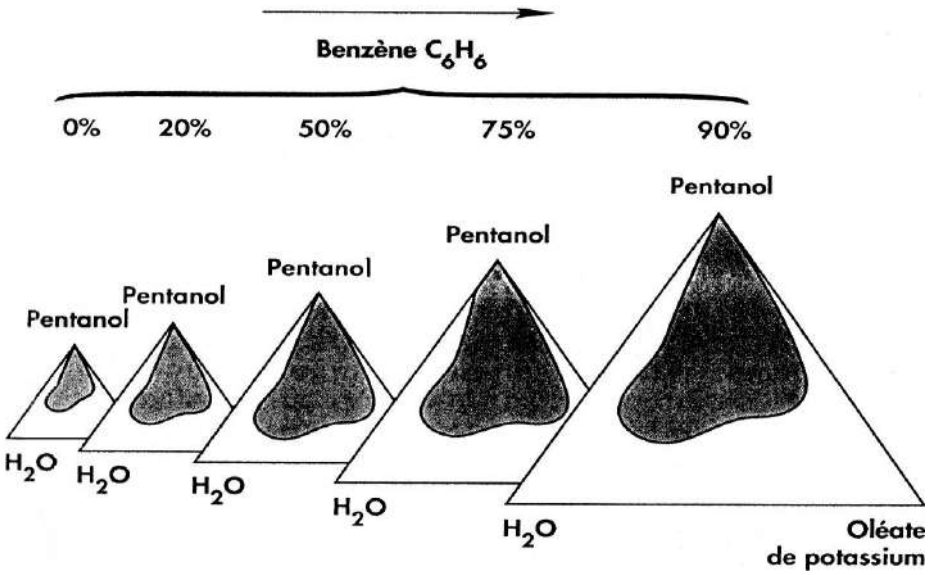


Figure (I.9) : Développement de l'aire d'une microémulsion : eau, pentanol, oléate de sodium par addition d'un hydrocarbure aromatique.

E–Influence des composés organiques [12]:

L'addition de liquides non polaires augmente le point de trouble, c'est le cas des tensioactifs anioniques qui, souvent, sont ajoutés aux composés non ioniques pour améliorer les propriétés (détergence, mouillage…etc).

F–Effet des sels minéraux [23]:

La présence de sels minéraux solubles dans l'eau diminue le point de trouble des composés tensioactifs non ioniques. Cet effet est d'autant plus sensible que la concentration en sels est élevée.

G–Influence de la salinité [12]:

Le principal intérêt des microémulsions est d'associer deux milieux de polarité très différents, il faut donc déterminer le rôle de la force ionique sur la structure des microémulsions, il a été établi que les forces colombiennes entre les têtes polaires du tensioactifs.

Les sels minéraux solubles interviennent essentiellement sur les intéractions éléctrostatiques :

- Diminution de la répulsion entre les gouttelettes d'eau.
- Réduction de la rigidité de l'interface à rapport tensioactif /cotensioactifs constant.

- Amélioration des possibilités de solubilisation de la phase organique qui se traduit par une augmentation du domaine d'existence des microémulsions par la présence en faible quantité de sels (moins de 1%) alors qu'un excès réduit l'ionisation des molécules de tensioactif, et par voie de conséquence le domaine d'existence de la microémulsion.

  Ceci valable pour les tensioactifs ioniques.

III. Conclusion :

- La dispersion des agents de surfaces dans un liquide est le plus souvent un état instable en raison de l'intervention de force intermoléculaire relativement forte et par conséquent l'instabilité des émulsions qui provoquera des changements dans la consistance ou la perte d'homogénéité.
- Les tensioactifs sont des composés chimiques essentiels dans la formulation des émulsions, ces derniers sont des préparations très important utilisées dans plusieurs domaines.
- Les intéractions entre les particules dans les émulsions sont très importantes pour la stabilité et la texture des produits.

II.1. Les polymères et les biopolymères:

II.1.1. Introduction [24] :

La chimie des polymères est née de la connaissance d'un biopolymère courant : la cellulose plus connue sous le nom de bois. En effet, la cellulose appartient à la famille des polysaccharides qui est une des familles de biopolymère. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes.

II.1.2.Définition : [25]

Les Biopolymères sont des polymères présents dans des organismes vivants ou synthétisés par ceux-ci. Ils comprennent notamment les polymères provenant de ressources renouvelables (ressources naturelles capables de se renouveler naturellement à un taux comparable au taux de consommation) qu'on peut polymériser pour fabriquer des bioplastiques.

II.1.3. Différentes familles de biopolymères et leurs propriétés [31] :

Les biopolymères d'origine biologique peuvent se classer en quatre grandes familles :

– les polysaccharides ;

– les protéines ou polypeptides ;

– les polyesters synthétisés par des bactéries ;

– les polynucléotides.

A-Polysaccharides :

Les polysaccharides simples ou complexes synthétisés par des organismes vivants entrent dans la composition de la plupart des cellules (microbiennes, animales et végétales). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, la chitine, le chitosan (Figure (II.1)). Ces polysaccharides sont constitués de 100 à 1000 motifs D-glucopyranose reliés entre eux par des liaisons acétal.

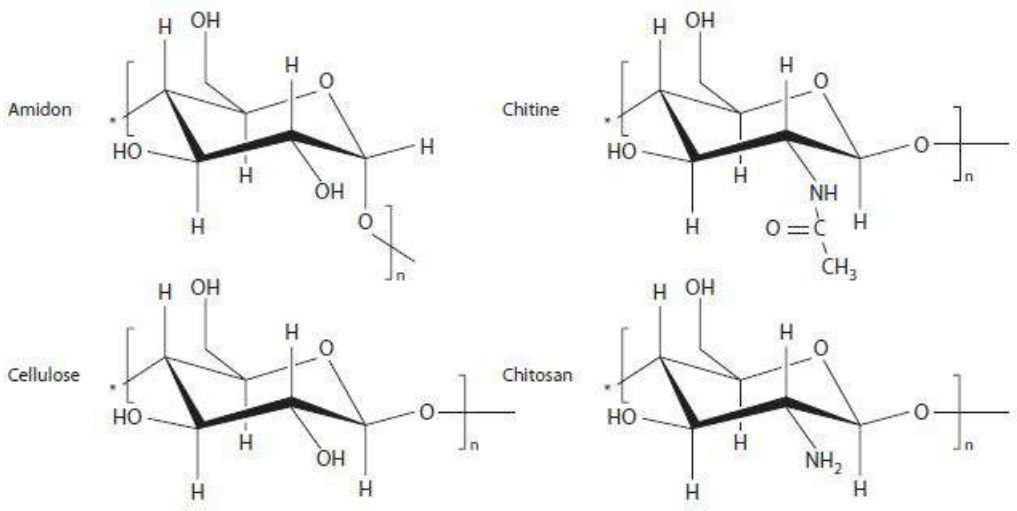
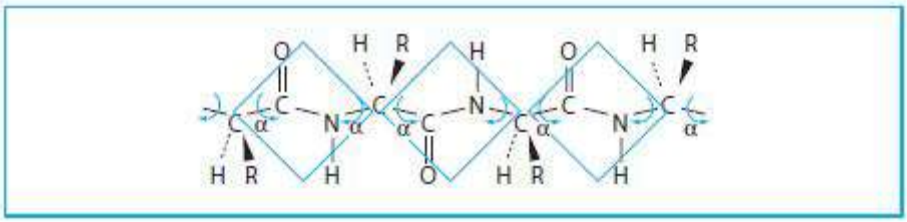


Figure (II.1) : Différents motifs de répétition des polysaccharides.

B-Protéines :

Les protéines qui trouvent des applications comme matériaux ne sont ni solubles ni fusibles avant dégradation. Elles sont donc utilisées telles qu'on les trouve à l'état naturel. Cela est spécialement vrai pour les protéines fibrillaires comme la laine, la soie…Toutes les protéines sont des copolymères issus d'un arrangement régulier de différents monomères : des 20 acides aminés naturels. (Figure (II.2)).

Les protèines sont les constituants de la matière vivante animale, muscle, peau, cheveux, etc. Elles participent aussi aux différents processus de la vie : transport de l'oxygène respiratoire, déterminisme génétique, système de défense immunologique. Ce sont des polymères d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique qui résulte de la formation d'une fonction amide entre la fonction acide d'un premier acide aminé et la fonction amine d'un deuxième.



Structure primaire

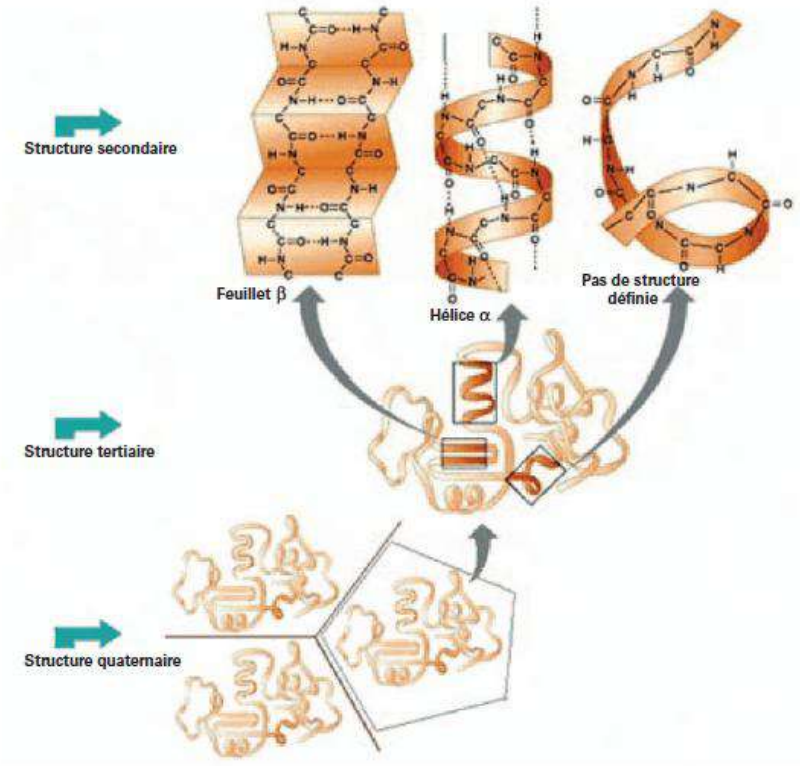


Figure (II.2) : Représentation schématique des différentes structures des protéines.

C-Polynucléotides :

Les polynucléotides ADN : acide désoxyribonucléique et ARN : acide ribonucléique sont constitués de motifs de répétitions appelé nucléotides comportant trois parties :

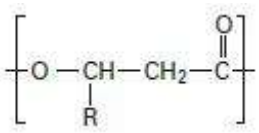
– un phosphate.

– un sucre.

– une base.

D-Polyesters de bactéries :

Les polyesters naturels sont produits par les cellules et constituent les réserves de matière. Ces biopolymères thermoplastiques ont pour structure :



R = $(_CH_2_)_x\ CH_3$ avec : x = 0 – 8 ou plus.

II.1.4. Applications [27] :

Les plastiques biodégradables confèrent des propriétés particulières à certaines applications et peuvent présenter des avantages spécifiques en termes d'utilisation ou de gestion des déchets. Ils sont déjà utilisés dans certaines applications, notamment dans les secteurs du médical, de l'emballage et de l'agriculture pour lesquels la dégradabilité peut être une qualité souhaitée.

II.1.5. Définition du polymère [28, 29,30] :

Le terme polymère vient du grec "polus" plusieurs et "meros" parties, signifiant «plusieurs parties » [29].

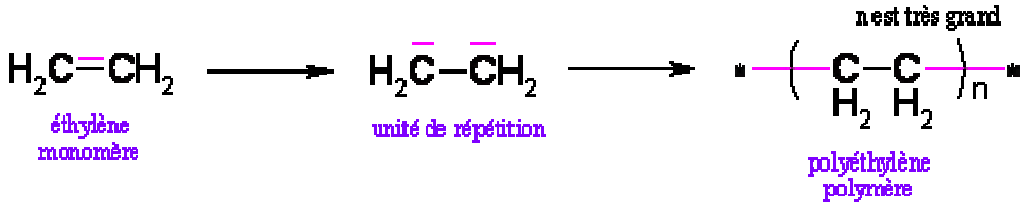
On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère [30].

Exemple :



(-CH_2-CH_2-) est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison [28].

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) [30].

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques [30].

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes [30].

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines… Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le Polychlorure de vinyle (PVC), le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides …ect [30].

II.1.6. Synthèse des Polymères [31]:

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

- La polymérisation en chaîne.
- La polymérisation par addition ou condensation (polyaddition ou polycondensation).

II.1.6.1. La polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne est une réaction chimique qui nécessite l'apport d'un centre actif (radical, ion, liaison métalcarbone, liaison métal-oxygène). La croissance des chaînes relève d'un processus de réaction en chaîne. Elle ne se produit qu'avec des monomères insaturés. Elle est amorcée par des centres actifs :

_ Radicaux ⟹ polymérisation radicalaire

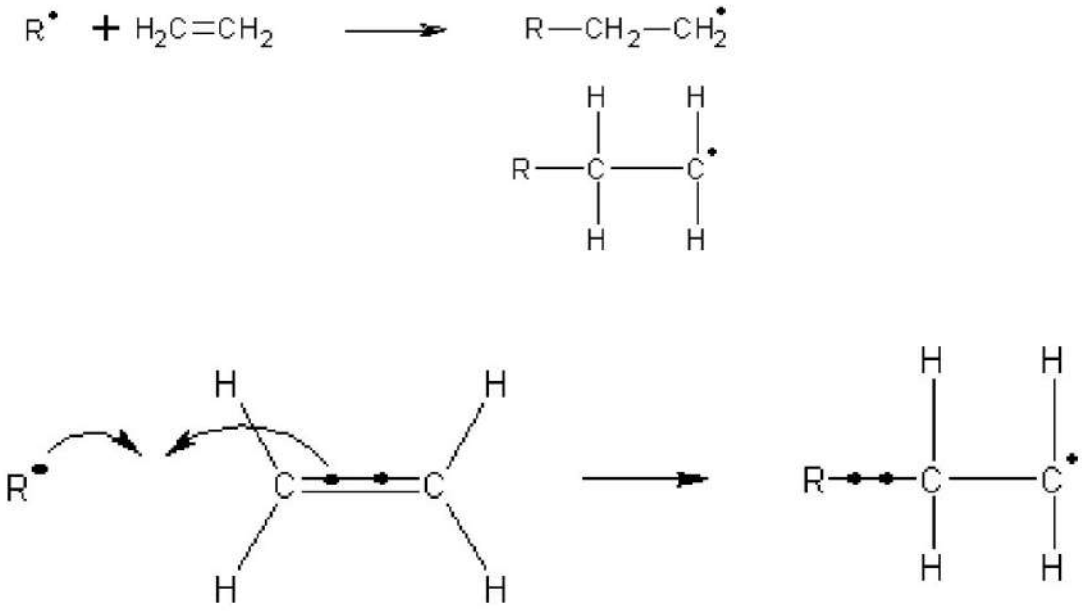
_ Anions ⟹ polymérisation anionique

_ Cations ⟹ polymérisation cationique

Elle se déroule en trois étapes (exemple du polyéthylène).

a) Initiation ou amorçage :

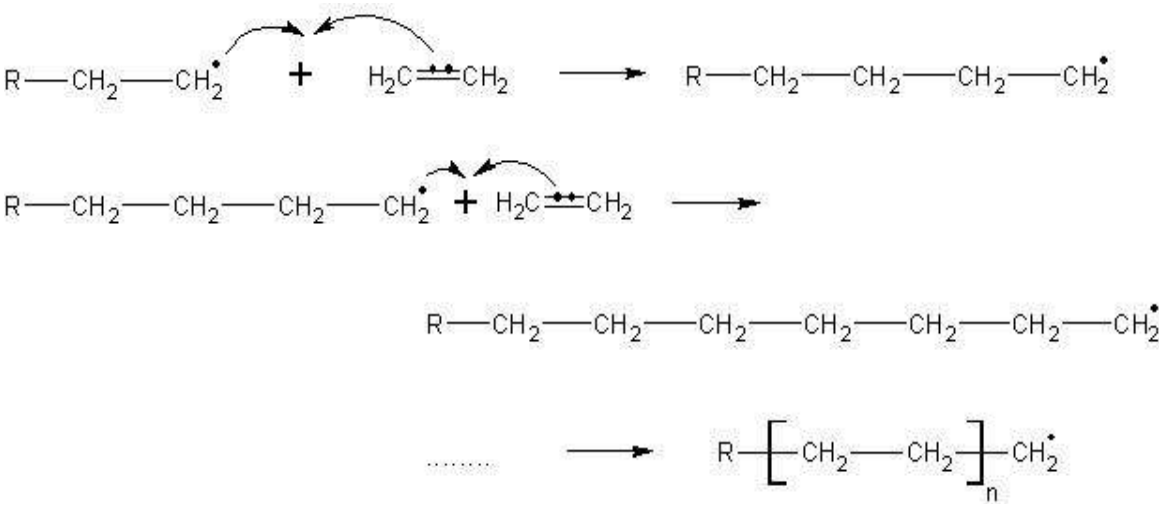
Fixation d'un radical libre initiateur sur le monomère avec formation d'un nouveau radical.



b) Propagation :

Cette étape consiste en la fixation successive des monomères pour former des radicaux de plus en plus longs.

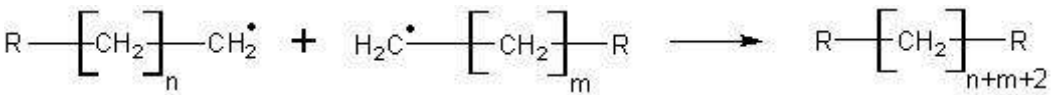
Elle est des milliers de fois plus rapide que l'amorçage.



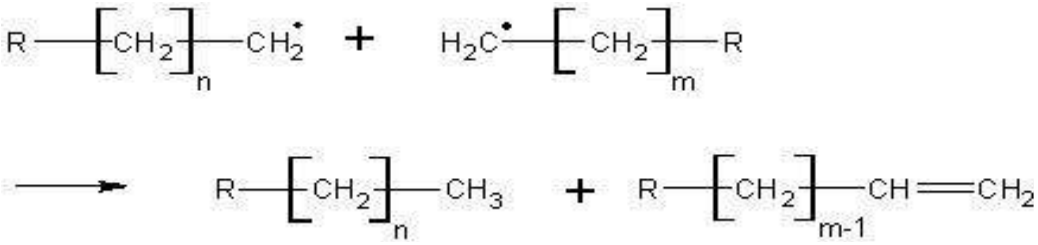
c) Terminaison :

Interruption de la réaction en chaîne par :

- jonction de deux radicaux



- dismutation entre deux radicaux



- arrêt par réaction avec des impuretés du milieu réactionnel

- la polymérisation en chaîne est une réaction essentiellement radicalaire mais elle peut être ionique. L'initiateur est alors un composé salin (exemple : AlCl3 en milieu chlorhydrique) qui se décompose pour former des ions qui jouent le même rôle que les radicaux.

II.1.6.2. La polymérisation par addition ou condensation :

Ces réactions mettent en œuvre des monomères de réactivité complémentaire et procèdent par couplage d'entités réactives de plus en plus longues. On distingue les réactions de polycondensation ou de polyaddition selon qu'il y a formation ou non de sous-produit de réaction. Souvent le sous-produit est de l'eau.

II.1.7. Dissolution des polymères [32, 33] :

La dissolution des polymères est un problème fréquemment rencontré non pas à l'échelle du laboratoire, mais aussi à l'échelle industrielle. Les molécules d'un solvant quelconque sont plus mobiles que les chaines polymériques qui vont être gonflées après la pénétration des molécules du solvant dedans. A cet effet, la solution devient hautement visqueuse. Et la dissolution des macromolécules nécessite par conséquent une certaine durée de temps par exemple : la dissolution du polyvinyle pyridine dans l'eau a pH neutre, nécessite au minimum 24 heures.

L'insolubilité d'un polymère dans certains solvant et l'énergie d'interaction segment-solvant soit comparable à celle entre segment -segment et entre les molécules du solvant.

II.1.8. Le comportement en solution [34] :

Une solution diluée de polymère est une solution dans laquelle chaque chaine polymérique flexible occupe un domaine sphérique propre (Figure (II.3.a)). Lorsque la teneur en polymère de la solution augmente, on atteint une concentration (c=c*) appelée concentration de recouvrement, à partir de laquelle les pelotes de polymère commencent à se chevauché (Figure (II.3.b)), les solutions dans lesquelles la teneur est supérieur à cette limite (c >c*) sont appelées solutions semi diluées (Figure (II.3.c)).

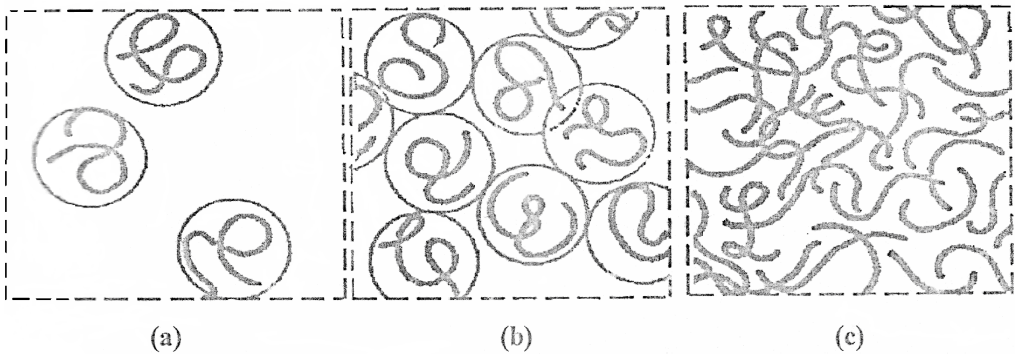


Figure (II.3) : L'effet de la concentration "C" du polymère en solution.

II.2. Les gommes :

II.2.1. Définition [35] :

On appelle gomme un polysaccharide (ou un de ses dérivés) qui forme une solution visqueuse au dispersive en présence d'eau. C'est pour les propriétés de leur solution au leur dispersion aqueuse que ses corps sont utilisés dans l industries.

Les gomme naturelles peuvent provenir des végétaux terrestres (ce sont des gomme végétales), d'algue marines au encore de la fermentation microbienne.

II.2.2. La gomme arabique [36] :

La gomme d'acacia (gomme arabique) est un exsudat naturel végétal d'arbres de la famille botanique des acacias. Elle est connue et utilisée depuis l'Antiquité.

Hydrocolloïde de faible viscosité, à propriétés texturantes, émulsifiantes et filmogènes, la gomme d'acacia est largement employée comme additif alimentaire.

Le marché des aliments fonctionnels a développé l'emploi de gomme d'acacia comme ingrédient à propriétés santé grâce à ses fonctionnalités de fibre soluble prébiotique.

L'industrie pharmaceutique tout comme certaines applications techniques sont également consommatrices de gomme d'acacia.

a. Origine :

Il existe de très nombreuses espèces botaniques d'acacia, environ 700 réparties sur les cinq continents. Même si toutes les espèces ne produisent pas d'exsudat gommeux, seules deux espèces sont définies par les autorités responsables de la sécurité des produits alimentaires (Food Agricultural Organisation) comme bénéficiant du statut alimentaire de gomme d'acacia : Acacia senegal (Vulgares) et Acacia seyal (Gummiferae).

Les acacias produisant de la gomme se trouvent uniquement sur le continent africain dans la zone subsahélienne allant du Sénégal à l'Éthiopie.

Les acacias sources de gomme proviennent, soit de forêts issues de plantations, soit se trouvent à l'état naturel. La gomme exsude naturellement du tronc et des branches de l'arbre durant la saison sèche de décembre à mai. Elle est collectée manuellement par les fermiers après un écorchage superficiel. La quantité récoltée annuellement par arbre est d'environ 400 g ce qui met en valeur l'intérêt économique important pour la population, compte tenu du marché mondial qui est de l'ordre de 55 000 t.

Le produit brut se présente sous la forme de nodules de différentes tailles (de 5 à 40 mm), contaminés par des impuretés végétales (bois, graines, feuilles...), minérales (sable) et bien sûr d'origine bactériologique (la gomme peut subir un premier triage manuel avant exportation).

Les intervenants internationaux sur ce marché de gomme d'acacia importent donc d'Afrique une gomme brute qu'ils vont purifier pour la commercialiser aux utilisateurs finaux avec des garanties d'origine, de pureté, de fonctionnalité et de qualité bactériologique.

Il faut souligner que les intervenants majeurs ont des filiales en Afrique pour une meilleure traçabilité des produits.

La purification s'effectue par voie humide en dissolvant la gomme dans l'eau. Les impuretés insolubles sont éliminées par une cascade de filtrations et la qualité bactériologique maîtrisée par stérilisation.

L'eau est éliminée par séchage par atomisation et la gomme d'acacia purifiée se présente sous la forme de poudre blanche (granulométrie de 30 à 300 µ m selon les qualités) (figure (II.4)).

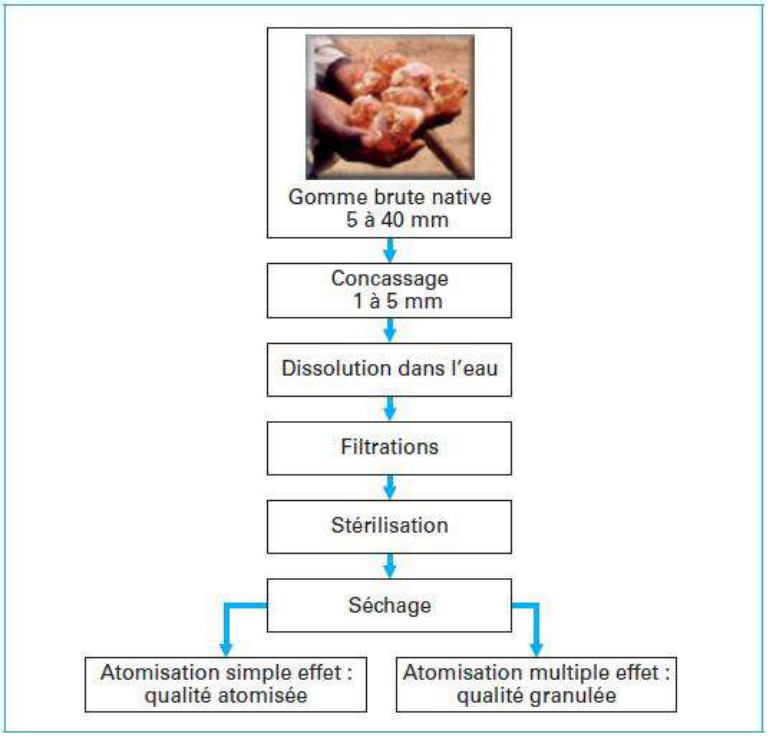


Figure (II.4) : Procédé de purification

b. Structure chimique :

La gomme d'acacia est un polysaccharide de type arabinogalactane fortement ramifié, de haut poids moléculaire et ne développant qu'une faible viscosité en solution dans l'eau.

Les sucres constitutifs de la molécule sont caractéristiques à toutes les gommes d'acacia : galactose, arabinose, rhamnose et acides glucuroniques partiellement salifiés. Les nouvelles techniques de chromatographie par exclusion de gel (SEC) associées à la diffusion de lumière multi-angles (MALLS) ont permis de mieux connaître la structure complexe de cette macromolécule.

Deux fractions principales constituent la molécule ; une fraction de faible poids moléculaire (environ 300 000 daltons : fraction arabinogalactane) représentant 80 % de l'exsudat d'Acacia senegal et une fraction de haut poids moléculaire (environ 5 000 000 daltons, 20 % de la molécule) dans laquelle les fractions arabinogalactanes sont liées par une liaison covalente à la protéine de la molécule (cette représentation prend la forme du modèle wattle blossom) (figure (II.5)).

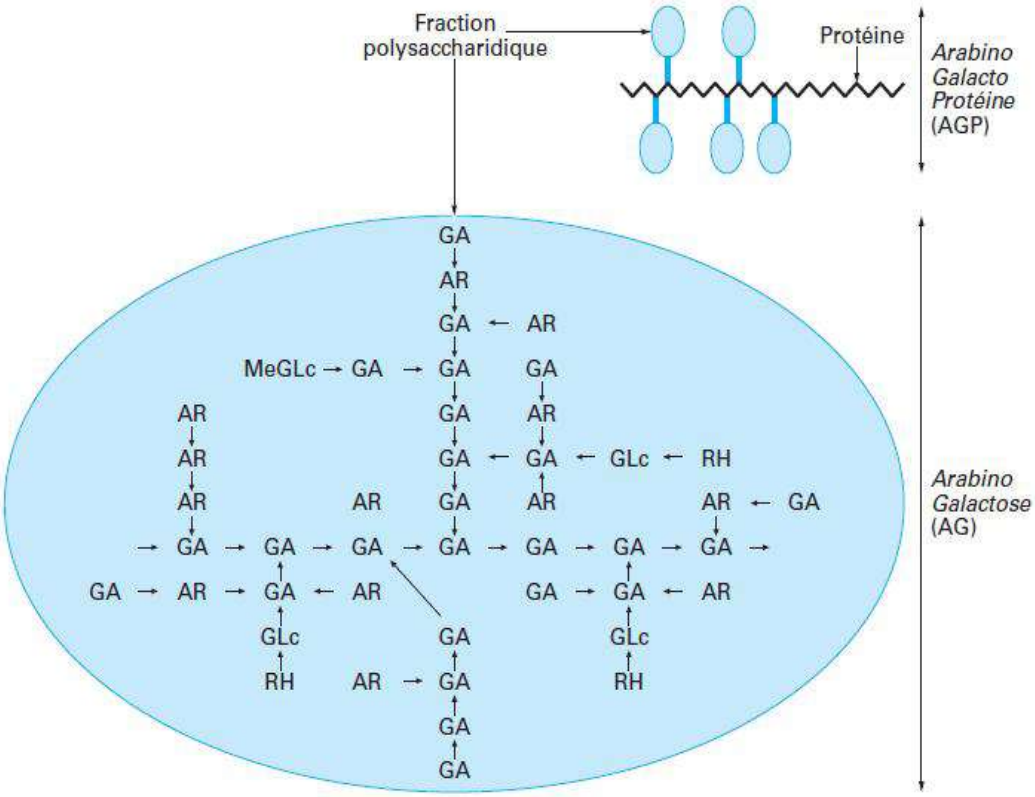


Figure (II.5) : Fractions polysaccharidiques de la gomme d'acacia : représentation selon Wattle Blossom.

c. Applications technologiques :

c.1. Confiserie :

En confiserie, la gomme d'acacia est utilisée comme agent de texture pour la réalisation de « boules de gomme » avec sucres (saccharose et glucose) ou avec des polyols (sorbitol). Cette application représentait la majorité de la consommation de gomme dans les années 1970, puis le goût du consommateur a évolué vers la recherche de textures plus fondantes. La gomme a donc été associée à d'autres agents gélifiants comme la gélatine réduisant sensiblement les quantités utilisées.

La seconde utilisation de la gomme d'acacia en confiserie met en œuvre ses propriétés filmogènes pour la fabrication de dragées.

Le gommage de centres d'amandes, de lentilles de chocolat, de chewin-gums permet de bloquer l'exsudation de matières grasses des centres vers les couches périphériques de sucres et d'améliorer les propriétés mécaniques facilitant la dragéification

c.2. Émulsions :

La gomme d'acacia est très largement utilisée dans l'industrie alimentaire comme **agent émulsifiant stabilisant** pour la préparation d'émulsions d'huile dans l'eau. De nombreux produits intermédiaires sont ainsi émulsifiés :

– huiles essentielles d'agrumes et arôme pour la préparation de boissons aromatisées ou produits laitiers;

– colorants naturels liposolubles (caroténoïdes, oléorésines...) pour la préparation de formes liquides hydrodispersibles;

– vitamines liposolubles (A, E) pour conférer une hydrodispersibilité.

Les émulsifiants utilisés dans l'industrie alimentaire possèdent souvent une partie de la molécule hydrophile et une fraction hydrophobe. La valeur HLB (Hydrophilic/Lipophilic Balance) caractérise ces émulsifiants. Dans le cas de la gomme d'acacia, toute la molécule est hydrosoluble. La protéine (principalement celle contenue dans l'A. senegal), liée à la fraction AGP (arabinogalactoprotéine) de la molécule est largement responsable du caractère émulsifiant de ce colloïde.

Grâce à la protéine, la gomme forme un film à la surface du globule d'huile. La stabilité de ces gouttelettes d'huile est alors assurée par répulsion stérique (fractions colloïdales de plusieurs millions de daltons) et par répulsion électrique (acides uroniques de la molécule de gomme développant des charges négatives) (figure (II.6)).

Pour garantir la stabilité de l'émulsion (un an est fréquemment demandé), concentrée (contenant 10 à 20 % de phase huileuse) comme diluée (dilution du concentré de 1 à 2 g/L), il est nécessaire d'effectuer un procédé mécanique spécifique parfaitement en ligne avec **la loi de Stokes** : $V = \frac{2r'^2}{9\eta}(d_2 - d_1)g$ (I.3)

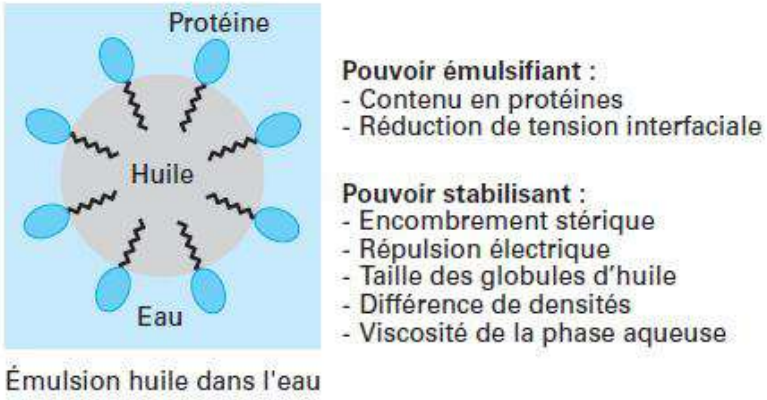


Figure (II.6) : Mécanisme de stabilisation colloïdale.

– v est la vitesse de déstabilisation de l'émulsion.

– (d_1–d_2) représente la différence de densité entre la phase dispersante et dispersée. Pour rendre la densité de la phase huileuse (dispersée) proche de celle de la phase aqueuse (dispersante), on utilise des alourdisseurs. Ceux-ci sont des additifs alimentaires (colophane estérifiée ou sucrose acétate isobutyrate – SAIB) que l'on dissout dans l'huile essentielle avant le traitement de l'émulsion.

– g représente l'accélération de la pesanteur.

– r^2 représente le carré du rayon du globule huileux. C'est un des critères les plus importants pour la stabilité de l'émulsion.

Obtenir la totalité des particules inférieures à 1µm est un signe de stabilité. Une particule de 10µm déphasera 100 fois plus vite qu'une particule de 11µm. Pour réduire la taille de particules, il est impératif de soumettre l'émulsion à un traitement mécanique ; un mélange avec un agitateur à fort taux de cisaillement suivi d'une homogénéisation sous pression (200 à 300 kg/cm²) sont nécessaires;

– η est la viscosité de l'émulsion qui doit être dans une gamme de 30 à 100 mPa·s pour assurer une efficacité optimale de l'homogénéisation.

La dose de gomme d'acacia nécessaire à la stabilité de l'émulsion dépend de la quantité et de la nature chimique de la phase huileuse, de sa densité ainsi que du type de colorant (synthétique ou naturel) utilisé. Généralement, 10 à 20 % de gomme d'A. senegal sont nécessaires.

Le procédé comprend les étapes suivantes :

– dissolution de la gomme d'acacia dans l'eau en présence de conservateurs (acide citrique et benzoate de sodium) et de colorant synthétique si nécessaire ;

– préparation de la phase huileuse à émulsifier par dissolution de l'agent alourdisseur dans l'huile (dissolution du colorant naturel si nécessaire) ;

– ajout de la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation à fort taux de cisaillement afin de fractionner la phase huileuse en globules entre 3 et 5 µm ;

– homogénéisation de la pré-émulsion sous pression (250-300 kg/cm²) pour obtenir une taille de globules entre 0,2 et 1µm.

c.3 Encapsulation :

L'encapsulation est un terme général englobant de nombreuses techniques et de nombreux supports. Dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, la gomme d'acacia est l'un de ceux-ci (figure (II.7)).

Les principales raisons pour l'encapsulation d'un principe actif sont :

– la mise en forme solide (poudre) hydrodispersible d'un principe liquide huileux ou aqueux.

– la protection contre l'oxydation, l'humidité ou d'éventuelles réactions durant le stockage.

– le contrôle de la libération d'un principe actif.

– la réduction de l'hygroscopicité ; maîtrise de la granulométrie.



Figure (II.7) : Poudres encapsulées.

II.2.3. Amidon [37] :

L'amidon est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30 % à 70 %), les tubercules (60 % à 90 %) et les légumineuses (25 % à 50 %).

L'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale et 50 % de l'amidon produit industriellement sont destinés à l'alimentation humaine.

C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est employé sous forme hydrolysé.

Le terme amidon est gardé pour les céréales (maïs, blé, riz) alors que le terme fécule est préféré pour les amidons de tubercule (pomme de terre) ou de racine (manioc).

a- Composition [38,39] :

L'amidon est un homopolymère de D-glucose.

Les unités D-glucosyl (conformation chaise) sont liées majoritairement par des liaisons de type α (1,4) (95 – 96 %) et, dans une moindre mesure, par des liaisons de type α 1,6 (4 – 5

%). L'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente : l'amylose, molécule linéaire, et l'amylopectine, molécule ramifiée.

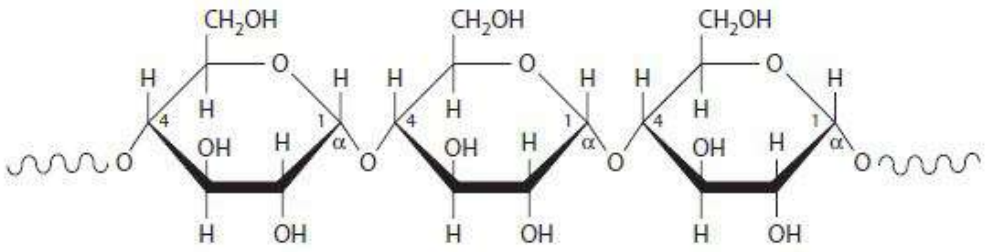
L'amidon se présente sous forme de granules de 1 à 100 µm ; ils varient en taille et en forme selon leur origine botanique. Des composants mineurs (lipides, protéines, minéraux) sont présents en quantités variables en fonction de l'origine botanique et de la technologie d'extraction.

- **Amylose :**

L'amylose représente 15 à 30 % de la plupart des amidons. C'est une molécule essentiellement linéaire composée d'unités D-glucose liées par des liaisons de type α (1,4).

Ces molécules linéaires peuvent être faiblement ramifiées. Elles comportent alors 2 à 8 chaînons latéraux constitués de 4 à 100 unités glucosyl, leur nombre augmente avec la longueur de la chaîne linéaire. Le comportement hydrodynamique de ces chaînons est semblable à celui de la partie linéaire.

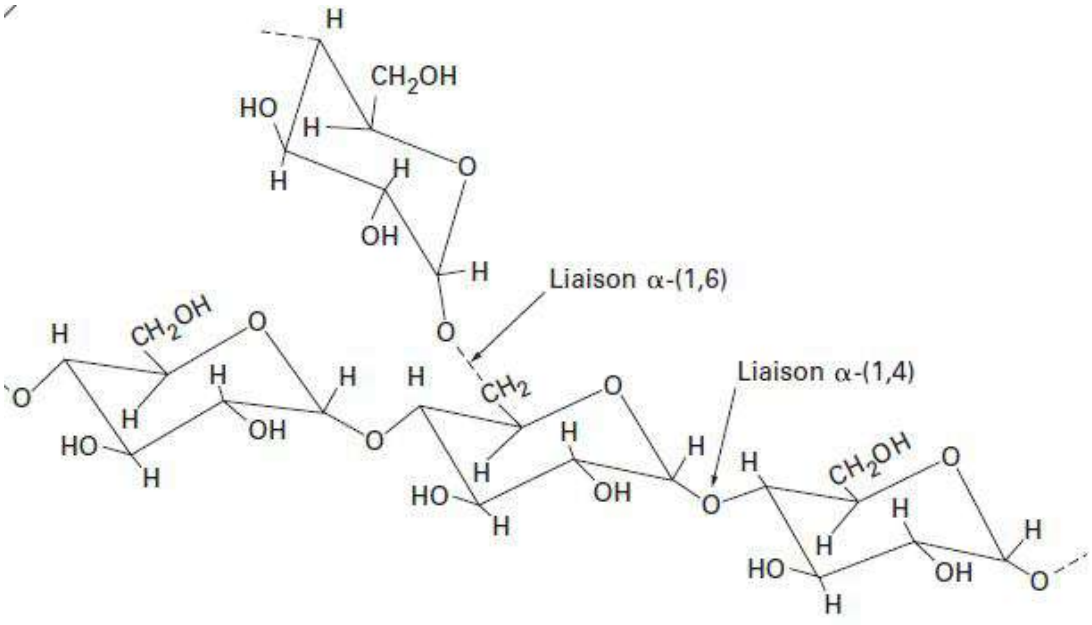
Pour un amidon donné, l'amylose se compose de plusieurs chaînes présentant des degrés de polymérisation variables compris entre 500 et 6 000 unités glucose.



- **Amylopectine :**

L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %). Contrairement à la longue chaîne linéaire d'amylose, l'amylopectine est composée de multiples courtes chaînes d'unités glucose, reliées entre elles par des liaisons α (1,6) pour former une molécule arborescente.

À côté des liaisons α (1,4), 5 à 6 % de liaison α (1,6) seront à l'origine de ces ramifications.



b- Caractéristiques [26] :

L'amidon ne peut se dissoudre dans l'eau froide, ni dans l'éther, ni l'alcool. Il faut la chauffer vers 70°C environ, nous obtenons un empois.

L'amidon sèche sous l'action de la chaleur, il passe par la coloration puis la carbonisation.

Dans un liquide, il a la propriété de gonfler de 30 fois son volume environ.

c- Propriétés [26] :

c.1. Propriétés hydrothermiques :

L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe par différents états caractéristiques. A température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par là la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à ~60 °C, le phénomène d'empesage intervient. Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon.

c.2. Hydrolyse :

Les enzymes qui cassent ou hydrolysent l'amidon en sucres simples sont connues sous le nom d'amylases.

L'α-amylase, qui agit au hasard sur la chaîne macromoléculaire, est présente dans les plantes et dans les animaux. La salive humaine est riche en amylase, et le pancréas aussi sécrète l'enzyme.

La β-amylase, qui agit à partir de l'extrémité non-réductrice de la chaîne, coupe l'amidon en unités maltose, un disaccharide. Ce procédé est aussi employé pour le brassage.

La γ-amylase (ou amyloglucosidase ou encore glucoamylase[15]) coupe la chaîne à la dernière liaison glucosidique α à l'extrémité non-réductrice, et conduit au monosaccharide glucose. La γ-amylase scinde aussi les liaisons α 1,6.

II.3. Conclusion [27] :

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. Ils sont rencontrés dans les vêtements et textiles, maroquinerie–chaussure, ameublement, articles ménagers, sports–loisirs, emballage alimentaire, transports et en particulier l'automobile, industrie électrique et électronique, industrie chimique, bâtiment–travaux publics, agriculture, et dans l'hygiène…etc.

III.1. Les interactions polymères/tensioactifs :

III.1.1. Introduction [41,42,43]:

Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles [41].

Les interactions polymères/tensioactifs ont un grand effet sur le comportement rhéologique et les propriétés physico-chimiques des solutions [42].

La combinaison des différents types des polymères en particulier, les homopolymères, les polyéléctrolytes avec des différents classes de tensioactifs, particulièrement les tensioactifs ioniques et non ioniques font l'objet de plusieurs recherches et applications dans les industries agro–alimentaire, cosmétique, pharmaceutiques et même dans l'industrie pétrolière [43].

III.1.2. Différents types d'interactions en solution aqueuse [44,45,46,47]:

Dans une solution aqueuse, les propriétés physico–chimiques et rhéologiques dépendent fortement des différentes interactions intermoléculaires entre les molécules de tensioactif et polymère et parmi les quelles [44] :

a- Les interactions électrodynamiques :

Elles décrivent les interactions d'attraction entre atomes, parmi ces interactions, on peut cite [45] :

- Interaction de Keesom (forces d'orientation).
- Interaction de Debye (forces d'induction).
- Interaction de London (forces de dispersion).

b- Les interactions électrostatiques :

Les particules colloïdales lipophiles possèdent habituellement une charge électrique négative située à leur surface. Pour deux particules colloïdales amenées à se rapprocher sous l'effet de l'agitation ou par l'effet thermique, il y aura une interaction au niveau de leur double couche. L'énergie totale d'interaction (E_t) entre les deux particules peut alors se décomposer en énergie de répulsion (E_r)due au potentiel électrique et une énergie

d'attraction (E_a) due aux forces de cohésion de Vander Waals qui sont fonction de la distance entre les deux particules [46].

Lorsque deux surfaces chargées se rapprochent au point que leur double couche électrique commence à se chevaucher, cela engendre une force répulsive qui tend à s'opposer à tout rapprochement supplémentaire. La tendance des molécules de solvant à diffuser dans la zone de chevauchement se traduit par une interaction répulsive entre les surfaces [47].

c- Les interactions polaires : (donneur d'électrons–accepteur d'électrons) :

Elles sont appelées interactions acide–base de LEWIS. Parmi ces interactions, on distingue les interactions hydrophobes d'attraction [45].

d- Mouvement thermique brownien :

Généralement, le mouvement brownien a toujours lieu à des températures supérieures à 0°K dans les suspensions de macromolécules et de particules, où elles sont dotées d'une énergie libre du mouvement [45].

III.1.3. Influence du polymère sur les caractéristiques d'un tensioactif :

a- La tension superficielle et interfaciale d'un système polymère/tensioactif [45,48] :

Une des caractéristiques d'un tensioactif est sa tendance d'abaisser la tension superficielle entre deux liquides non-miscibles, en particulier, pour les tensioactifs ioniques, cette propriété est modifiée par la présence d'un polymère en solution.

L'effet d'un polymère sur la tension superficielle ou même interfaciale d'une solution de tensioactif et classé selon la concentration micellaire critique (cmc) en [48] :

−Effet de polymère sur un tensioactif en dessous de la concentration micellaire critique.

−Effet de polymère sur u tensioactif au dessus de la concentration micellaire critique.

−Effet de polymère sur un tensioactif présent dans un système micellaire ou cristallin.

L'effet de polymère sur la tension de surface est différent pour des différentes concentrations de tensioactif :

Pour des faibles concentrations en tensioactif il se peut qu'il n'y'ait pas d'influence de l'activité de surface du polymère sur l'abaissement de la tension superficielle. Cependant, pour des concentrations en tensioactif plus ou moins élevées, il y a une modification de la tension superficielle, d'où l'introduction du terme : concentration d'association critique dénommé (c a c) du tensioactif, qui correspond à une concentration du polymère où l'on constate un changement dans l'allure de la courbe de la tension superficielle caractéristique d'un tensioactif (figure III.1) [45].

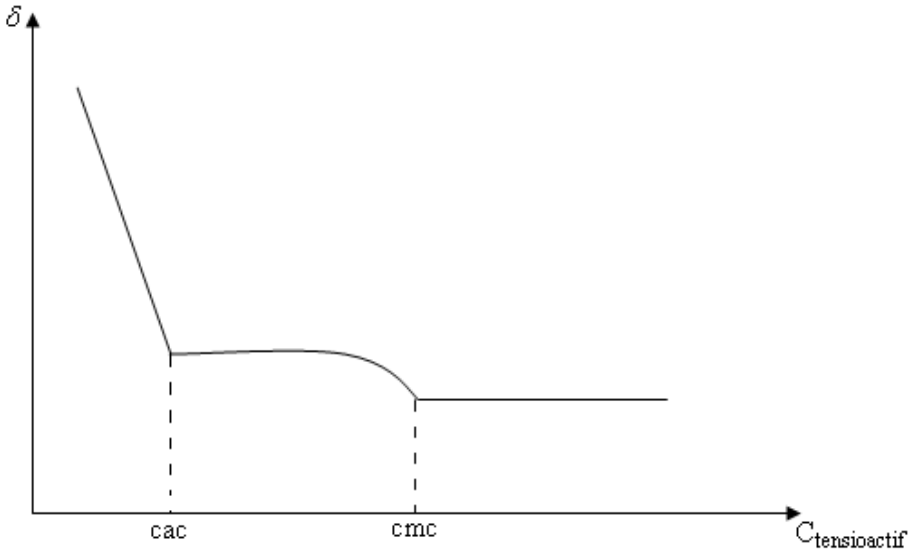


Figure (III.1) : représentation schématique de la tension superficielle pour un mélange tensioactif/polymère

b- La concentration d'agrégation critique d'un système polymère/ tensioactif [33]:

La variation de la tension superficielle d'un système polymère/tensioactif ne dépend plus de la concentration du tensioactif à partir d'une certaine concentration dite : concentration d'association ou d'agrégation critique (c a c) est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit, cette caractéristique importante des mélanges polymères/tensioactifs est assimilée dans certaines bibliographiques à la première concentration micellaire critique.

A des concentrations de tensioactifs supérieurs mais toujours au voisinage de la 'c a c' qui est inférieure à la concentration micellaire critique du tensioactif pur, on observe un phénomène d'association entre les molécules du tensioactif et les chaînes polymériques (figure III.2), après la saturation des molécules du polymère en tensioactif, les molécules tensioactives libres tendent à former des micelles libres.

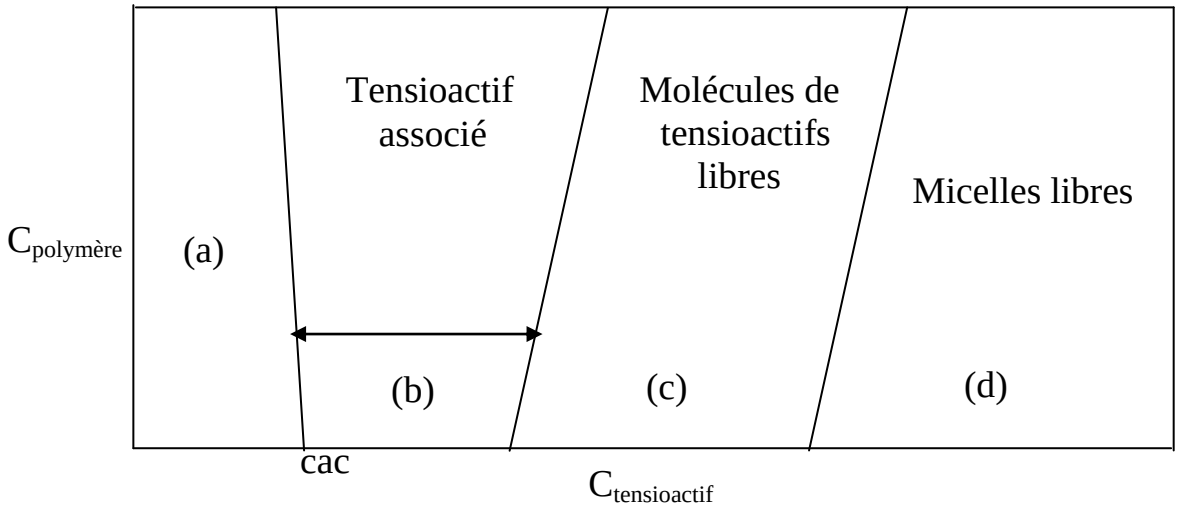


Figure (III.2) : Association entre un tensioactif et un homopolymère

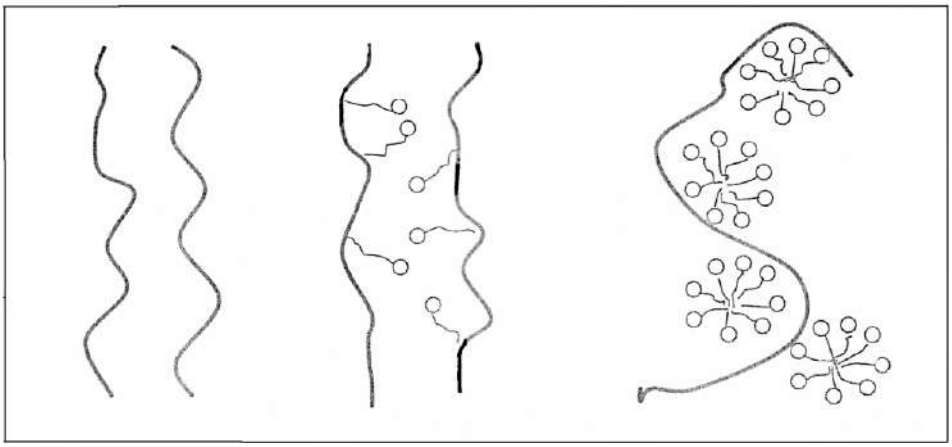
c- Viscosité et comportement rhéologique d'un mélange polymère/ tensioactif [45, 49]:

L'addition du tensioactif aux solutions de polymère ou inversement, entraîne une augmentation importante de la viscosité, par association entre les chaînes polymérique. Généralement le comportement rhéologique se diffère d'un système à un autre, selon la nature et la concentration de ces derniers [45].

La variation de la viscosité dans le cas d'un mélange de polyéléctrolytes avec un tensioactif de charge opposée est plus grande que dans le cas d'un tensioactif non ionique ou chargé avec le même signe que le polyéléctrolyte [49].

III.1.4. Structure des complexes polymères–tensioactifs anioniques [50] :

La structure des complexes polymère–tensioactif anionique est envisagée par différents auteurs et est appelée "structure de chapelets". Elle est constituée d'une macromolécule décorée de micelles de tensioactifs (figure III.3).



(a) Sans tensioactif.
(b) et (c) avec tensioactif en solution à l'état monomère et micellaire

Figure (III.3) : Modèles d'associations (polymères/tensioactifs en milieu aqueux).

La formation de chapelets c'est-à-dire de micelles de tensioactifs liées à la chaîne de polymère est énergétiquement plus favorable que l'auto-association des molécules amphiphiles, ce qui manifeste dans une concentration d'agrégation critique 'c a c' plus basse que la concentration micellaire critique cmc.

Plusieurs conditions sont liées à la formation de la structure de chapelets :

–Cette structure nécessite des chaînes de polymères suffisamment longues avec squelette flexible.

–Plus le polymère est hydrophobe, plus les interactions avec les tensioactifs aura lieu.

–L'association avec les tensioactifs est renforcées quand, à l'interaction hydrophobe s'ajout une interaction hydrophile, c'est le cas de PVP (polyvinylpyrrolidone) avec les tensioactifs anioniques car ce polymère présente un résidu de charge positive sur chaque monomère qui permet une attraction électrostatique forte avec les têtes polaires de charge opposées.

III.1.5. Intérêt des interactions polymère/tensioactif [32,33,45] :

L'utilisation d'un polymère combiné avec un tensioactif a un effet recherché plus important qui est d'avoir un bon comportement rhéologique.

- Dans le but d'améliorer le comportement de phases d'un polymère liposoluble, l'ajout d'un tensioactif ionique fait augmenter le point trouble du polymère, favorisant ainsi sa solubilisation et permettant son utilisation à des hautes températures [45].

- L'ajout d'un polymère à une solution de tensioactif favorise la micellisation des molécules tensioactives à des concentrations inférieures à la cmc. D'où l'on peut éviter le phénomène d'irritation causé par les tensioactifs utilisés en grandes quantités dans certaines industries [33].
- Dans le but de stabiliser une suspension, par exemple : par l'ajout d'un polymère, le comportement interfacial du mélange tensioactif/polymère dépend essentiellement des différentes interactions qui régissent la stabilité du complexe polymère/tensioactif à l'interface ou au sein de la solution, où l'addition du polymère peut favoriser soit l'adsorption du tensioactif à l'interface ou sa désorption, influençant ainsi la valeur de la tension superficielle ou interfacial du mélange tensioactif/polymère [32].

III.1.6. Applications des systèmes polymère/tensioactif :

Les systèmes polymère/tensioactif sont largement utilisés dans des nombreuses applications industrielles, parmi lesquelles nous citons :

a- Domaine pharmaceutique [45,51] :

Chaque produit médical est constitué du couple principe actif/excipient, où le principe actif doit se trouver dans une forme utilisable, applicable ou administrable, cette mise en forme prend une importance particulière pour les produits appliqués sur la peau et les muqueuses et parmi ces formes ou systèmes pharmaceutiques, les émulsions, les microémulsions, les émulsions multiples et les systèmes vésiculaires (les liposomes) [51].

Pour résoudre le problème spécifique de la meilleure adéquation de la nature du principe actif véhicule aux caractéristiques physico-chimiques et biologiques de son utilisation, le galénisme dispose d'une variété considérable de substances susceptibles d'entrer dans la composition d'un véhicule adapté, parmi lesquels on cite les polymères, qui grâce à leurs caractéristiques physiques qui lui sont propre, à savoir leur viscosité, leur adhésivité sur la peau et leur solubilité dans l'eau, peuvent former des systèmes de viscosité adéquate.

Pour un tel système les interactions tensioactif/polymère peuvent entraîner une augmentation sa solubilité et/ou de l'amélioration de ces caractéristiques rhéologiques [45].

b- Domaine agro–alimentaire [45]:

Pour certaines émulsions alimentaires (comme les sauces cuisinées) ont une durée de vie faible et souvent suffisante, alors que d'autres (comme les crèmes liqueurs) doivent

rester stable pendant plusieurs années. La stabilité implique qu'aucune tendance changer de structure ni observée par l'effet des perturbations physiques ou mécaniques. Par conséquent, une émulsion est stable si le nombre et l'organisation des gouttelettes ne change que de manière lente et imperceptible au cours du temps, donc l'objectif l'ingénieur en industrie alimentaire est de contrôler la vitesse des processus qui sont à l'origine de l'instabilité des colloïdes alimentaires stables (le crémage et la coalescence), tout en cherchant à fabriquer un colloïde alimentaire stable.

c- Domaine pétrolier [52] :

Les méthodes classiques d'exploitation des gisements de pétrole : simple abaissement de la pression, puis injection d'eau et de vapeur, ne permettent pas, en général de récupérer plus de 30% de l'huile initialement en place, aujourd'hui la voie la plus prometteuse est l'utilisation des solutions micellaires (figure III.4), de tensioactif notamment des microémulsions, suivi par de l'eau à laquelle on ajoute des polymères pour en augmentant la viscosité et ainsi en augmentant le rendement.

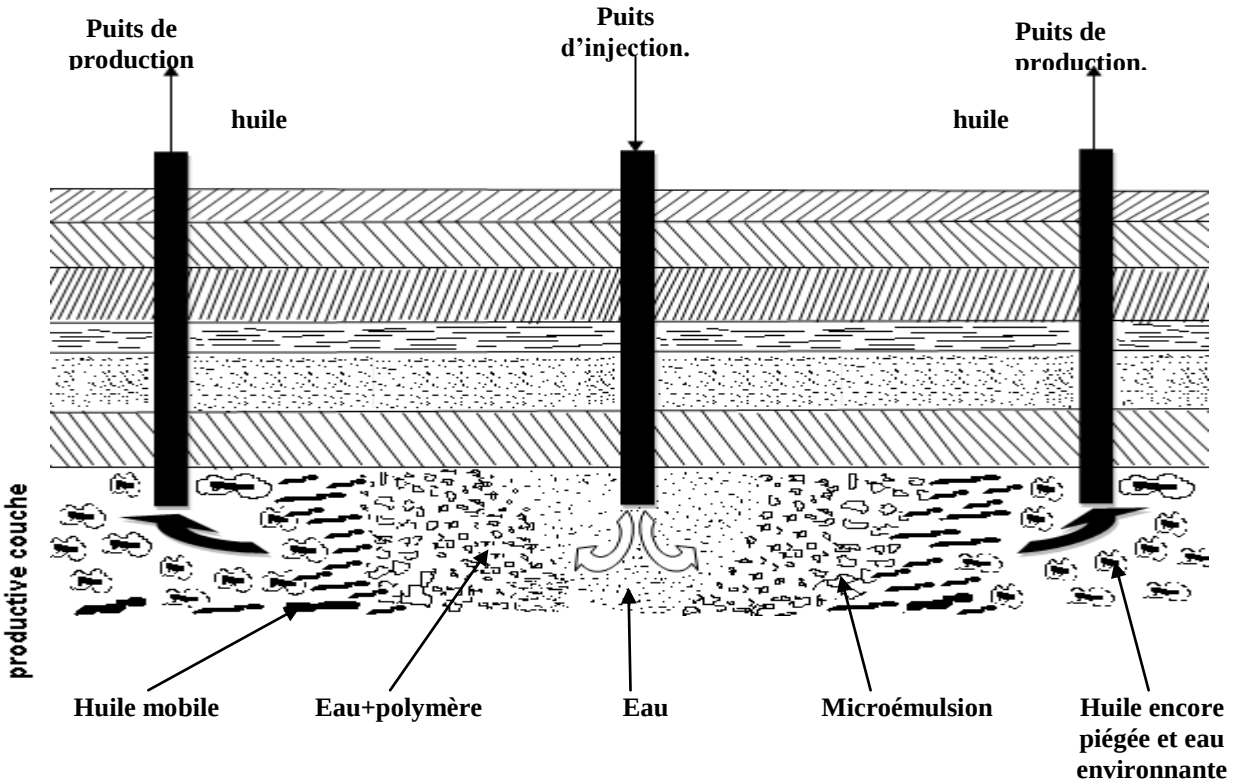


Figure (III.4) : Récupération du pétrole par un procédé chimique (microémulsion + Polymère)

III.1.7. Conclusion :

Les tensioactifs combinés à des polymères jouent un rôle important dans quelques domaines industriels tels que les domaines agroalimentaire, pétrolier et pharmaceutique. Les applications pratiques se rattachent donc à la structure moléculaire de ces derniers. Les propriétés hydrophile et hydrophobe que possèdent les agents de surface leur permettent de jouer un rôle important dans ces domaines. Par ailleurs, le rôle des tensioactifs se manifeste d'abord à l'échelle macroscopique par une forte diminution de la tension superficielle (ou interfaciale), de plus, au-delà de seuils de concentrations caractéristiques, les solutions de tensioactifs sont capables d'incorporer des quantités importantes de composés normalement insolubles dans le milieu considéré.

III.2. Rhéologie :

III.2.1. Introduction [53] :

La rhéologie, mot inventé par Bingham en 1929 à partir du verbe grec rheos qui veut dire couler, est l'étude des écoulements et des déformations.

Devant l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides (théories élaborées au 19eme siècle) à décrire et à expliquer les propriétés de matériaux aux comportements mal définis et intermédiaires entre celui du solide élastique parfait (où les contraintes sont proportionnelles aux déformations) et celui du fluide newtonien (où les contraintes sont proportionnelles aux vitesses de déformation), il est apparu nécessaire d'élaborer cette nouvelle discipline. Les études expérimentales s'attachent à mesurer les propriétés de l'écoulement des matériaux tandis que les approches théoriques cherchent les équations constitutives reliant contraintes et déformations.

III.2.2. La rhéologie [54]:

La rhéologie (du grec rheos signifiant "courant") est l'étude de l'écoulement et de la déformation des matériaux pour détruire la structure d'un matériau ou pour provoquer son écoulement, une force doit être appliquée, l'importance de la déformation ou la vitesse de l'écoulement va dépendre de la surface sur laquelle la force s'exerce.

III.2.3. Principales grandeurs de la rhéologie [55, 56]:

1. Contrainte de cisaillement τ [55]:

La contrainte de cisaillement τ est une grandeur fondamentale de la rhéologie, qui apparaît au cours du contact de deux couches adjacentes. Elle est définie comme le rapport de la force (dF) à la surface (dS) [55].

$$\tau = \left(\frac{dF}{dS}\right) \qquad \text{(III.1)}$$

Unité : N/m2 dans le système MKSA et en dynes /cm2 dans le système CGS.

2. Déformation et vitesse de cisaillement [56]:

Ce sont deux grandeurs cinématique fondamentales, qui décrivent le mouvement du matériau dans l'espace, au cours du temps, indépendamment des contraintes qui lui ont donné naissance.

a) Déformation de cisaillement γ:

Dans le cas particulier d'un mouvement laminaire de cisaillement présentant la symétrie plane où le matériau est cisaillé entre deux plans parallèles, l'un mobile, l'autre fixe figure(III.5). Considérons les particules de matière qui se trouvent au temps origine t=0 dans une certaine section droite.

A un instant t postérieur, chaque particule de matière aura parcouru la distance u(x,t) où x, distance séparant la particule de matière du plan solide inférieur, permet de repérer les différente couches planes du matériau.

La déformation de cisaillement est définit par la relation :

$$\gamma(x,t) = \frac{du(x,t)}{dx} \qquad \text{(III.2)}$$

La déformation de cisaillement γ est grandeur sans dimension.

b) Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$:

La vitesse $\dot{\gamma}$ est définit comme étant la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement ; c'est une vitesse de déformation.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \qquad \text{(III.3)}$$

Elle a par conséquent les dimensions de l'inverse d'un temps et s'exprime en s^{-1}.

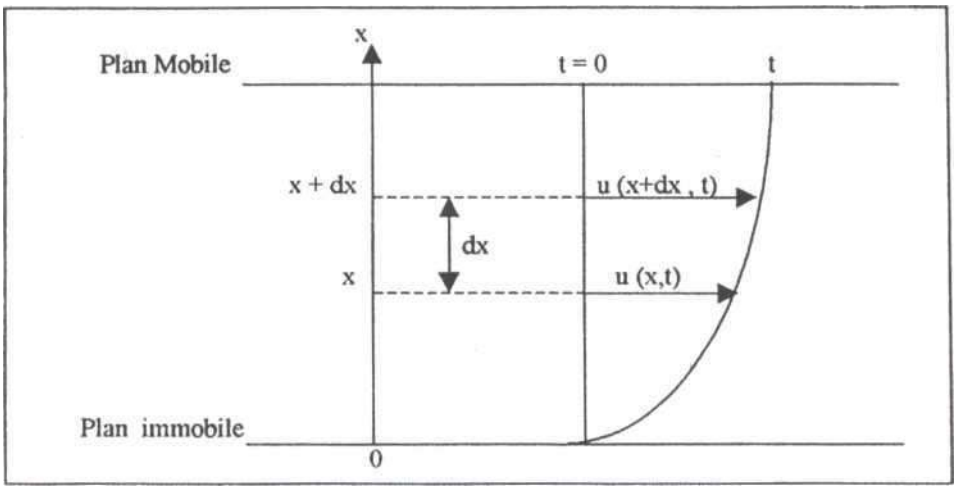


Figure (III.5) : un matériau cisaillé entre deux plans parallèles l'un mobile et l'autre fixe.

III.2.4. Equation rhéologique d'état, rhéogrammes [56] :

a) Equation rhéologique d'état :

Il existe en rhéologie une relation entre la déformation de cisaillement γ et la contrainte de cisaillement τ, relation qui dépend essentiellement des propriétés et de la nature du fluide, notée par la relation :

$$\gamma = f(\tau) \qquad \text{(III.4)}$$

b) Rhéogrammes :

Ce sont des courbes qui traduisent graphiquement l'équation rhéologique d'état.

III.2.5. Viscosités [57]:

Il convient de définir en premier lieu ce qu'est un fluide.

Un fluide est un corps susceptible de se déformer indéfiniment dés lors que la résultante des forces appliquées n'est pas nulle.

Définition de la viscosité [56]:

La viscosité caractérise l'aptitude d'un fluide de s'écouler. Sa connaissance est fondamentale dans de nombreux domaines : en métrologie des fluides, dans l'emploi des peintures, dans la compréhension des phénomènes de lubrification, dans l'agro-alimentaire,

dans le transport des fluides…etc. si la mesure de la viscosité sur échantillon peut servir au contrôle de fabrication, la mesure continue permet d'en surveiller et réguler le processus.

III.2.6. Classification des fluides réels en fonction de leur comportement rhéologique [56,57,58]:

L'état fluide est caractérisé par deux principaux types de comportement rhéologique suivant la nature des paramètres qui influent sur l'aspect de la courbe d'écoulement :

- Les fluides indépendants de temps
- Les fluides dépendants de temps

III.2.6.1. Les fluides indépendants de temps [57,58]:

Ce sont des fluides pour lesquelles il existe une relation biunivoque entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement.

Leur comportement rhéologique est indépendant de la durée d'application de la contrainte.

Leur équation générale s'écrit :

$$\tau = \tau(\dot{y}) \qquad \text{(III.9)}$$

Cette catégorie de fluides est subdivisée en :

- Fluides newtoniens au comportement indépendant de temps.
- Fluides non newtoniens au comportement indépendant de temps.

a) Les fluides newtoniens :

Ces fluides sont caractérisés par une relation proportionnelle entre la contrainte de cisaillement x et la vitesse de cisaillement D.

Cette relation s'écrit :

$$\tau = \mu\dot{y} \qquad \text{(III.10)}$$

Avec μ : viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

La viscosité dynamique μ est indépendante de la vitesse de cisaillement. Elle ne dépend que de la température, de la pression et de la nature du fluide.

b) Les fluides non newtoniens :

Les fluides non newtoniens au comportement indépendant du temps sont caractérisés par une relation générale de type :

$$\tau = \mu_a \dot{\gamma} \qquad \text{(III.11)}$$

Avec μa: viscosité apparente dépendante de la vitesse de cisaillement (Pa.s).

Les raisons du caractère non-newtonien d'un fluide sont liées à la taille des particules, leur concentration dans la phase continue, leur forme, leur nature et leur aptitude à la déformation.

On distingue deux catégories principales de fluides non newtoniens au comportement indépendant du temps.

- Les fluides à contraintes seuil :

- Les fluides plastiques de type Bingham.
- Les fluides plastiques de type Hershel-Bulkley.
- Les fluides de type Casson et Casson généralisé.

- Les fluides sans contrainte seuil de type Ostwald De Waele :

- Les fluides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants.
- Les fluides dilatants ou rhéopaississants.

b.1) Les fluides à contrainte seuil :

En général, les fluides à contrainte seuil (fluides plastiques) sont caractérisés par des courbes d'écoulements appelées rhéogrammes (Figure (III.6)).

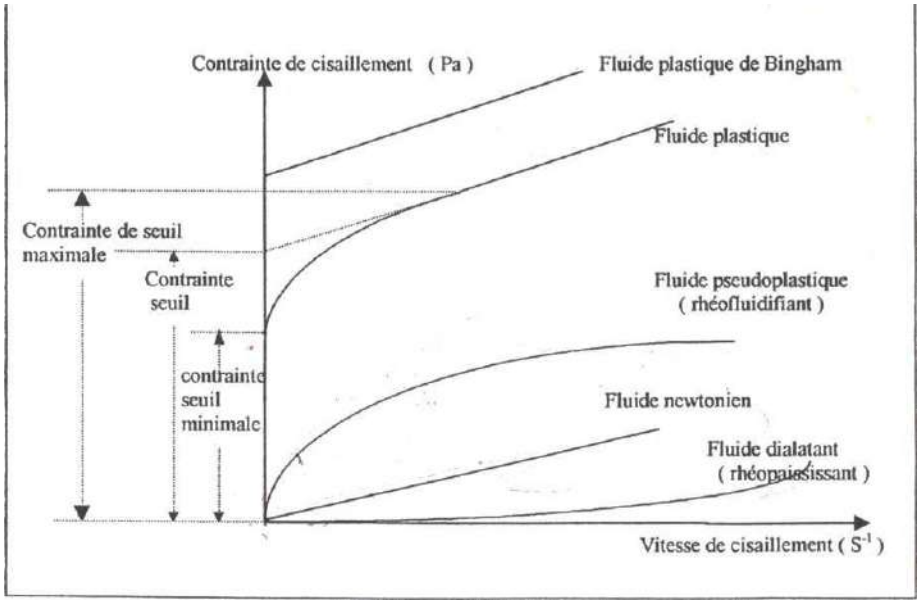


Figure (III.6) : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents types de fluides.

b.2) Les fluides sans contrainte seuil [58] :

Les deux principales catégories de fluides sans contrainte seuil sont :

- Les fluides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants.
- Les fluides dilatants ou rhéopaississants.

Ils sont représentés en termes de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement (figure(III.7)).

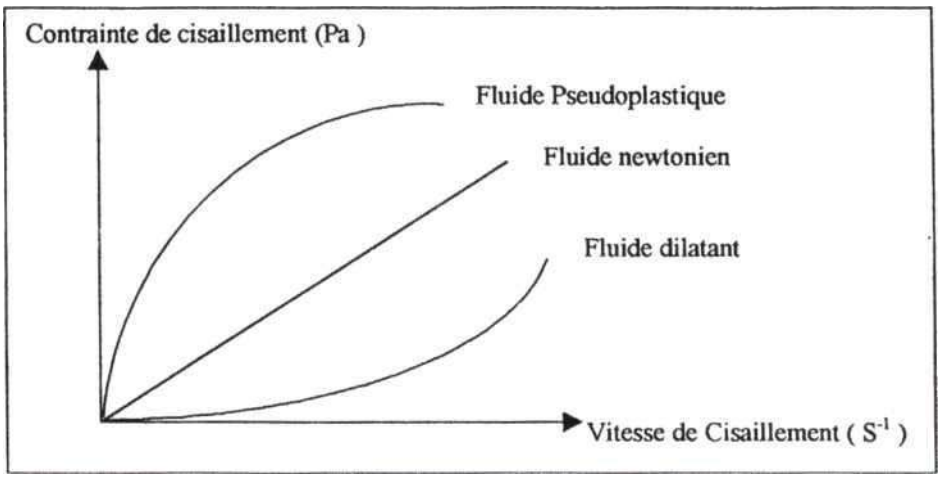


Figure (III.7): Rhéogramme des fluides sans contrainte seuil.

b.2.1) Les fluides pseudo-plastiques (rhéofluidifiants) :

Leur comportement rhéologique diffère essentiellement de celui des fluides plastiques par le fait que les fluides pseudo-plastiques ne présentent pas de contrainte seuil d'écoulement.

La viscosité apparente de tels fluides diminue progressivement lorsque la vitesse de cisaillement augmente (figure (III.8)).

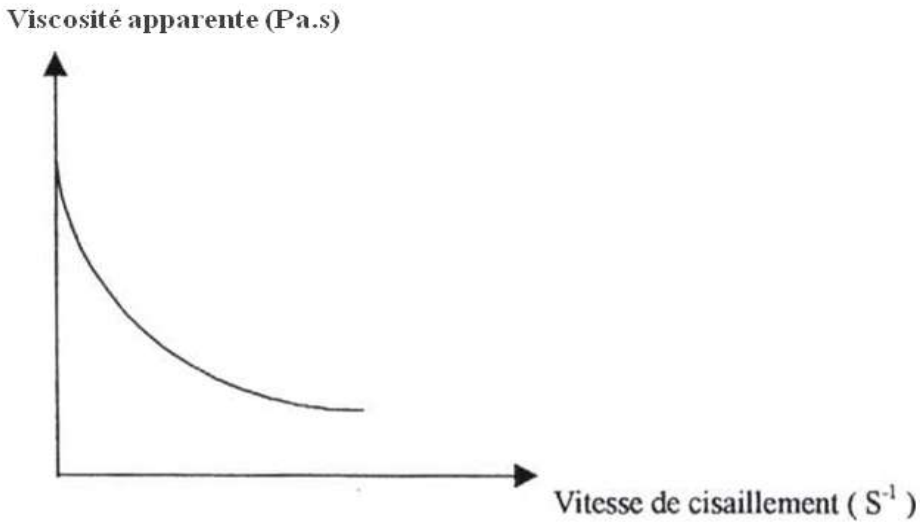


Figure (III.8) : Courbe de viscosité d'un fluide pseudo plastique.

Les courbes d'écoulement de ces fluides sont représentées par la relation dite loi d'Ostwald De Waele :

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \qquad \text{(III.12)}$$

n : est un exposant à déterminer mais toujours inférieur à 1 et qui traduit l'écart avec le comportement newtonien pour le quel n = 1.

K : indice de consistance à déterminer également.

Parmi les fluides présentant un comportement pseudo-plastique, on peut citer : les ciments, les colles, les pâtes à papier, le savon, les suspensions de détergents, les solutions de hauts polymères et certaines peintures.

L'explication du comportement pseudo-plastique dans le cas d'un polymère à longues chaînes (gélatine et dérivés de la cellulose par exemple) peut être celle-ci : au repos ou pour de faibles contraintes, les chaînes moléculaires sont disposées au hasard et enchevêtrées. Quand le cisaillement augmente, les chaînes s'alignent et se dispersent dans le sens de la force, d'où une diminution de la viscosité apparente**.**

b.2.2) Les fluides dilatants (rhéopaississants) :

Ces fluides obéissent également à la loi d'Ostwald mais avec n > 1, autrement dit la viscosité apparente croît avec la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (figure (III.9)).

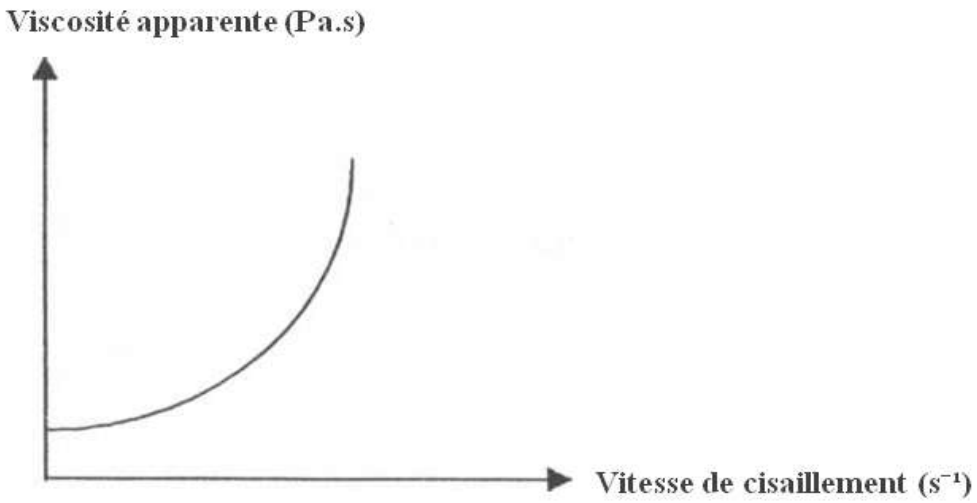


Figure (III.9) : Courbe de viscosité d'un fluide dilatant.

Exemples de fluides dilatants : des dispersions très concentrés, des solutions d'amidon ou certains polymères dits PVC (polychlorure de Vinyle).

III.2.6.2. Les fluides dépendants du temps [56]:

Le comportement rhéologique des fluides dépendants du temps a été expliqué par des modifications de leur structure interne. Ces modifications peuvent être très rapides. Dans ce cas, le temps n'intervient pas de manière apparente dans les équations d'écoulement, la viscosité apparente est alors fixée uniquement pour une valeur donnée de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement. Par contre, si les modifications de la structure interne du fluide sont lentes, les caractéristiques de l'écoulement du fluide seront influencées par les traitements antérieurs et la viscosité apparente dépendra dans ce cas d'un autre paramètre : le temps. Alors, on distinguera trois catégories de fluide dépendant du temps :

- Le fluide thixotrope.
- Le fluide rhéopexe.
- Le fluide viscoélastique.

a) Les fluides thixotropes [12]:

Une définition de la thixotropie a été donnée en 1927 par Petterfi pour décrire le phénomène de transformation isotherme sol / gel provoquée par une perturbation mécanique. En 1975, une nouvelle définition a été donnée selon laquelle le caractère thixotrope d'un produit provient de la diminution de la viscosité sous l'effet de l'agitation, suivie de la récupération progressive de la viscosité quand l'agitation s'arrête.

Tout corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps lorsqu'il est soumis à un cisaillement constant. Cette diminution de la viscosité est due à la destruction progressive de sa structure tridimensionnelle.

La thixotropie est un processus réversible : après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, la structure initiale se régénère graduellement.

b) Les fluides rhéopexes [56]:

La rhéopexie ou l'antithixotropie est le phénomène inverse de la thixotropie pour une contrainte donnée (ou cisaillement donné), la viscosité apparente augmente avec le temps. Exemples : suspensions de bentonite, les émulsions d'eau dans l'huile et certaines dérivés de la cellulose (solution de méthyle cellulose).

c) Les fluides viscoélastiques [59] :

La thixotropie n'est pas le seul type de comportement instationnaire. Dans la mesure où le matériau possède une certaine rigidité, on peut observer un comportement viscoélastique.

Tous les matériaux présentent, à des degrés divers, des propriétés viscoélastiques : leur comportement s'apparente à la fois au comportement du solide parfaitement élastique et du liquide newtonien visqueux. L'étude de ces propriétés est donc tout à fait essentielle.

III.2.7. Conclusion :

La mesure des propriétés rhéologiques aide à développer un meilleur produit, prédire ses performances lors de l'utilisation par les consommateurs et prédire les propriétés physiques d'un produit pendant et après la production.

La mesure des propriétés rhéologiques des polymères est faite la plupart du temps sur des solutions diluées de polymères ou sur des polymères fondus. Cette mesure permet de déterminer les architectures moléculaires du polymère (masse moléculaire, distribution de masse moléculaire, degré de branchements), le comportement lors du processus et les performances du produit fini.

Les polymères sont des matériaux aux propriétés rhéologiques complexes au sens où ils présentent des propriétés à la fois visqueuses et élastiques (viscoélastiques) sous différentes conditions de contrainte, de déformation et de température.

La mesure des propriétés rhéologiques des suspensions, des dispersions colloïdales et des émulsions apporte une information critique sur le produit et sur la performance de la production dans de nombreuses applications industrielles, toutes ces mesures doivent être stables si l'on veut pouvoir apporter une information correcte sur les spécifications du produit ou si l'on veut produire d'une façon optimale et efficace. Mais il s'agit souvent de formulations complexes à base de solvants, ou de particules en suspension de tailles et de formes variables, ou encore d'additifs variés utilisés pour influencer la stabilité.

Les mesures rhéologiques peuvent permettre la prévision de la réaction de certaines formulations, à savoir démontrer les signes de la floculation, de la coagulation ou de la coalescence, créant des effets indésirables comme la sédimentation, le crémage ou la séparation de phases.

IV.1. Introduction :

L'étude des interactions qui existe dans un système biopolymère/tensioactif, a fait l'objet de plusieurs travaux et recherches dans de nombreux domaines, dans ce travail, on s'intéresse à la caractérisation physico-chimique et rhéologique des solutions contenant un polymère et un tensioactif.

Notre étude expérimentale est divisée en deux parties :

Dans la première partie on mesure la conductivité, l'indice de réfraction, la turbidité et la viscosité d'un système polymère/tensioactif et dans la seconde partie on mesure les mêmes paramètres pour un système polymère/tensioactif/huile.

IV.2. Produits et matériel utilisés :

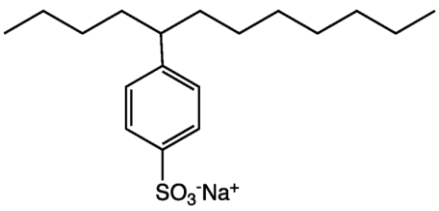
IV.2.1. Produits utilisé :

Dans cette étude on utilise un seul tensioactif : le SDBS appelé encore le LABSNa et trois polymères : la comme arabique, l'amidon, le cétomacrogol (polyéthylène glycol 1000).

a- Le tensioactif :

- **Le SDBS**

Le dodécyl benzène sulfonate de sodium **(**SDBS) est un agent tensio-actif anionique, c'est un sel incolore. Il est généralement produit en mélange de sulfonâtes liés. Il a la propriété de la détergence, de l'humidification, d'écumer, de l'émulsion et de la dispersion. Sa formule brute a représentée par le schéma ci-dessous.



- Formule moléculaire : $C_{18} H_{29} NaO_3 S$.
- Masse molaire : 348,48 g $mol^{-1.}$
- Solubilité dans l'eau : 20%.

- Propriété :

Le SDBS est une poudre de couleur blanche à légèrement jaune, non-toxique, inodore et complètement soluble dans l'eau et est un dispersant de rendement élevé pour l'émulsification avec l'effet anti-électrostatique remarquable.

b- Les polymères :

b.1- La gomme arabique :

- Couleur : blanchâtre au rouge

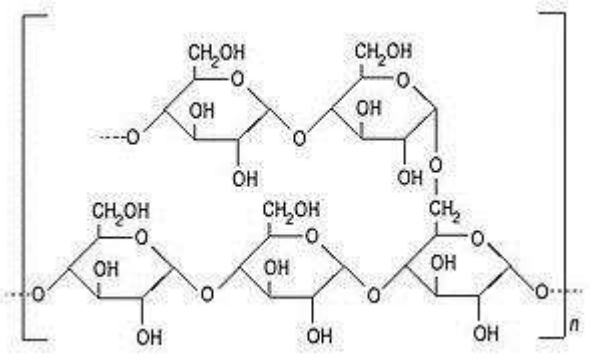
- Propriétés chimiques :

- Masse molaire 240000

- Propriétés physiques :

- Solubilité : A peu près complètement soluble dans deux fois sa masse d'eau. Insoluble dans l'alcool. Soluble dans le glycérol et le propylène glycol avec chauffage prolongé.
- Masse volumique : 1,35 $g \cdot cm^{-3}$.

b.2- L'amidon : c'est un polysaccharide de formule brute représentée par le schémas ci-dessous :



Amidon : Structure de l'amylopectine

- Apparence : poudre blanche inodore

- Propriétés chimiques :

- Formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$

- Propriétés physiques :

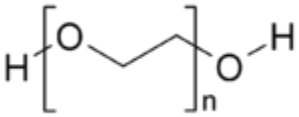
- Température de fusion (décomposition) : 200 °C
- Solubilité : 50 g/l (eau, 90 °C)

- Masse volumique : 550 à 700 $kg \cdot m^{-3}$,
- Température d'auto-inflammation environ 400 °C.

b.3- le cétomacrogol 1000 ou polyéthylène glycol (PEG-1000) :

On appelle **polyéthylène glycol** ou PEG des polymères polyéthers linéaires de faible masse molaire (inférieur à 20000g/mol) fabriqués à partir de monomères d'éthylène glycol. Leurs propriétés hydrosolubles en font des produits utilisés dans un grand nombre d'industrie (médical, cosmétique...). On les appelle également **macrogol** dans le domaine médical.

Lorsque leur masse molaire est supérieure à 20000 g/mol, on les appelle plus communément poly oxyde d'éthylène ou polyoxyéthylène. leur formule brute est représentée par le schéma suivant



Structure (avec $n \geq 4$)

- Synonymes : Macrogol, polyéthylène glycol, poly (oxyéthylène), PEG, PEOX
- Apparence : solide blanc

- Propriétés chimiques :

- Formule : $H(OCH_2CH_2)_nOH$
- Poids moléculaire : (950 – 1050) g/mol

- Propriétés physiques :

- T° fusion : 37–40 °C ;
- T° ébullition : 250 °C ;
- Solubilité : Soluble dans l'eau froide, l'eau chaude, dans plusieurs solvants organiques. facilement soluble dans les hydrocarbures aromatiques. faiblement soluble dans les hydrocarbures aliphatiques
- Densité : 1,0927 g/cm^3 à 60 °C ;
- T° d'auto-inflammation environ 360 °C ;
- Point d'éclair : 171 °C ;
- Viscosité dynamique : 17,2 cSt à 100 °C ;

- Propriétés optiques :

- Indice de réfraction : 1.458-1.461

c- L'eau distillée :

L'eau distillée utilisée dans la préparation des différentes solutions possède les propriétés physico-chimiques suivantes :

- pH entre 6,5 et 7.
- Conductivité électrique : 16 µS.
- Viscosité dynamique : 0,889 mPa.s.

d- Huile :

d.1- Huile d'olive :

a- Composition d'huile d'olive [60] :

L'huile d'olive a une basse teneur en acides gras saturés et une teneur élevée en acides gras mono non-saturés. En moyenne, on estime qu'elle est composée de 14% d'acides gras saturés, 11% de poly non-saturés et 60-80% d'acide oléique. D'ailleurs elle contient des polyphénols, de la vitamine E de flavonoïdes, de la provitamine A, des minéraux et des micro-éléments.

Certains de ces ingrédients fonctionnent comme antioxydants non seulement pour le corps humain mais pour le « corps » de l'huile d'olive aussi bien. Les antioxydants protègent le corps humain contre les dommages qui proviennent de l'oxydation par les radicaux libres, tandis qu'ils protègent en même temps l'huile d'olive contre l'oxydation (rancidité).

b- Composition Chimique [60] :

L'huile d'olive, comme toutes les huiles végétales, est constituée par une fraction liposoluble [les triglycérides] puis une fraction non liposoluble [composants secondaires].

La fraction liposoluble correspond à 99% de l'huile d'olive. Les acides gras qui composent les triglycérides de l'huile d'olive varient, et en partie ils dépendent de la région de provenance de l'huile d'olive. Les limites, qu'ont été posées par le Conseil Oléicole International [COI] sur la composition des acides gras, sont les suivantes :

Tableau (IV.1) : les différents pourcentages des acides gras d'huiles d'olives.

Types d'Acides Gras Limites	Pourcentage
Acide palmitique	7.5 – 20 %
Acide palmitoléique	0.3 – 3.5 %
Acide stéarique	0.5 – 5.0 %
Acide oléique	55 – 83 %
Acide linolénique	3.5 – 21 %
Acide α-linolénique	0.0 – 1.5 %

d.2- Huile de tournesol :

- Composition et propriétés :

Elle est composée à 98 % de triesters d'acides gras. Le reste contenant entre autres des stérols (β-sitostérol) et du tocophérol (vitamine E).

La composition en acides gras de l'huile de tournesol utilisée pour l'alimentation humaine est la suivante (en pourcentage massique) :

- Acide linoléique (C18 :2 ω-6 polyinsaturé) : 67 %.
- Acide oléique (C18 :1 ω-9 monoinsaturé) : 19,7 %.
- Acide palmitique (C16 :0 saturé) : 6 %.
- Acide stéarique (C18 :0 saturé) : 5 %.
- Autres : 2,3 %.

IV.2.2. Matériel utilisé :

a- Le réfractomètre :

Le réfractomètre utilisé dans ce travail est de type NOVEX–HOLLAND / Model 98.490.

La mesure des indices de réfraction met en œuvre une méthode d'incidence rasante et de réflexion totale.

Soient deux milieux, d'indices n et N, séparés par une surface plan SS′, un rayon incident S′, rasant la surface SS′, donc l'angle d'incidence 90°, est réfracté sous l'angle λ, appelé angle limite, tel que : $n\sin 90° = n = N\sin\lambda$.

Si la surface SS′ reçoit des rayons lumineux provenant de la totalité des directions de l'espace situé au-dessus d'elle, le flux réfracté ne contient que des directions de rayons dont l'angle d'émergence est inférieur ou égal à λ.

Recevons ce flux émergent sur une lunette L faisant l'angle λ avec la normal à SS′. L'ensemble des rayons émergents d'angle λ forme une image en F, dans le plan focal de l'objectif O. La partie AF, à gauche de F, reçoit de la lumière, tandis que la partie FB, à droite, est sombre. En considérant ce qui se passe en avant et en arrière du plan de la figure, on voit que le plan focal de la lunette est partagé en deux parties, l'une claire et l'autre noire, séparées par une limite nette, le pointé de cette limite par la lunette fournit la valeur de l'angle λ.



Photo (IV.1) : Réfractomètre.

b- Le Turbidimètre :

La turbidimétrie est la mesure du degré de turbidité d'une suspension. Elle est déterminée grâce à un système optique, en général un spectrophotomètre classique, qui mesure la diminution due à l'absorbance, de l'intensité d'un rayon lumineux.

Le turbidimètre utilisé est de caractéristiques "WTW turbe 550 IR " pour vins blancs, rouges, roses, de référence 600110.

Ce turbidimètre pour mesurer néphélométriques avec calibration automatique 1 à 3 points et contrôle de référence de calibration.

La sélection de plage de mesure de 0.001…1000 NUT, se fait automatiquement. Chaque appareil avec son mode d'emploi succinct intégré est livré avec 3 cuves vides et 3 étalons (0.02–10.0–1000 NUT).

Pour les mesures continues une cuve à circulation sous pression et disponible.



Photo (IV.2) : Turbidimètre.

c- Le conductimètre :

La conductivité des solutions a été mesurée à l'aide d'un conductimètre de type EC 214 (HANNA instruments), l'échelle de mesure est composée de quatre plages (1, 2, 3 et 4), les deux premières permettant de mesurer la conductivité électrique comprises entre 199 et 1999 µS/cm, les deux autres permettant des mesures entre 19.99 et 199.9 mS/cm.



Photo (IV.3) : Conductimètre.

d- Le viscosimètre :

Le viscosimètre utilisé est de type HAAK RVT5 à mobile tournant, qui permet la détermination de la viscosité des liquides Newtoniens et non Newtoniens. Il est constitué d'un cylindre en rotation entraîné par un moteur à vitesse commutable par l'intermédiaire d'un ressort calibré. La déviation obtenue pour une vitesse et un cylindre donné est en relation directe avec la viscosité.

Cet appareil est équipé par 6 mobiles (R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 et R_7) de forme et géométrie différentes, où chaque mobile doit être utilisé dans une plage bien définie de viscosité et de vitesse de cisaillement, cette dernière qui varie entre 0.3 et 200 R.P.M.



Photo (IV.4) : Viscosimètre.

IV.3. Préparations des solutions :

IV.3.1. Préparations des solutions système (polymère/ tensioactifs) :

On a choisi un intervalle de concentration du tensioactif (SDBS) qui inclue la concentration micellaire critique ou cmc :

[0.1, 0.4, 0.523, 2 ,5] g/l, avec cmc =0.523 g/l.

Pour chaque concentration de SDBS on prépare cinq solutions en variant la concentration du polymère entre 0.1% à 0.5%.

- **les solutions (amidon + SDBS) :**

Les concentrations de l'amidon et du SDBS des solutions préparées sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau (IV.2) : compostions des solutions des polymères/ tensioactifs.

N° de la solution	Amidon : C (% massique)	SDBS : C (g /l)
1	0.1% +	0.1
2		0.4
3		0.523
4		2
5		5
6	0.2% +	0.1
7		0.4
8		0.523
9		2
10		5
1	0.3% +	0.1
12		0.4
13		0.523
14		2
15		5
16	0.4% +	0.1
17		0.4
18		0.523
19		2
20		5
21	0.5% +	0.1
22		0.4
23		0.523
24		2
25		5

Pour la préparation des solutions (gomme arabique + SDBS) et (cétomacrogol + SDBS) on suit le même mode opératoire comme celui appliqué pour la préparation des solutions (amidon + SDBS).

IV.3.2. Préparations des solutions système (polymère/ tensioactifs/ huile) :

On a utilisé un mélange de l'huile d'olive avec l'huile de tournesol qui contient 12.5% huile d'olive et 87.5% huile de tournesol en mélangeant 1L de l'huile d'olive avec 7L de l'huile de tournesol.

Pour préparer les solutions système (polymère/ tensioactifs/ huile) on ajoute le mélange des huiles à toutes les solutions système (polymère/ tensioactifs) préparées précédemment de telle façon d'obtenir un mélange qui contient 50% huile et 50 % solution (polymère + tensioactif).

Pour homogénéiser ces dernières, on a utilisé un homogénéisateur en les mélangeant suffisamment jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

Après une période de temps qui se diffère d'un polymère à l'autre, on remarque l'apparition de deux phases, l'une dite organique située au dessus et l'autre phase dite aqueuse, comme illustrée dans la photo (IV.5).

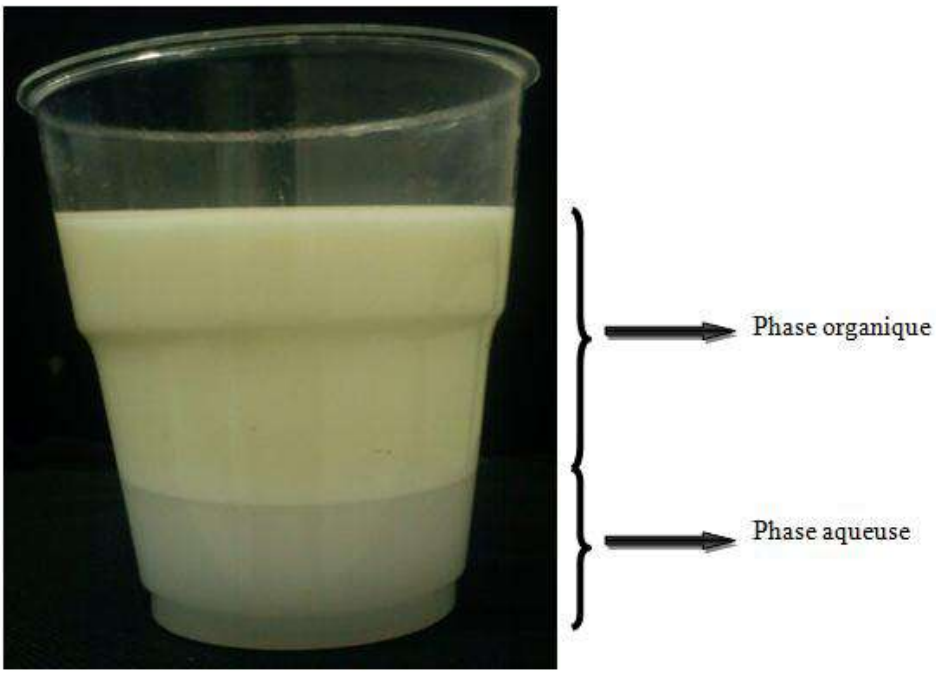


Photo (IV.5) : solution d'un système (polymère/ tensioactifs/ huile).

IV.4. Résultats et discussions :

IV.4.1. Etude des systèmes Polymère/Tensioactif :

IV.4.1.1. Etude Conductivimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif :

Nous avons effectué des mesures de conductivité dans le but d'étudier les effets combinés entre les polymères et les tensioactifs dans les solutions aqueuses des mélanges considérés. Ces mesures sont très significatives pour l'évaluation des interactions électrostatiques en solution, particulièrement quand il s'agit des substances (agent tensioactif ionique, polymère chargé et électrolyte).

A. Etude du système SDBS/amidon :

Le calcul de la conductivité de la solution est déterminé en supposant que celle-ci est la somme des contributions de la conductivité totale des ions libres. En tenant compte de cette supposition, la conductivité spécifique totale d'une solution contenant du sodium K_{Na}^{+} (dans le LABSNa ($C_{18}H_{24}SO_3Na$)) ; des ions dodécyl sulfonate $C_{18}H_{24}SO_3^{-}$ (DBS^{-}), K_{DBS}^{-} , et la contribution de la conductivité du polymère (Amidon) : (K_{AM}), puisque ce dernier est un polyélectrolyte chargé, est donnée par l'équation (IV.1) :

$$K = K_{Na}^{+} + K_{DBS}^{-} + K_{AM} \qquad (IV.1)$$

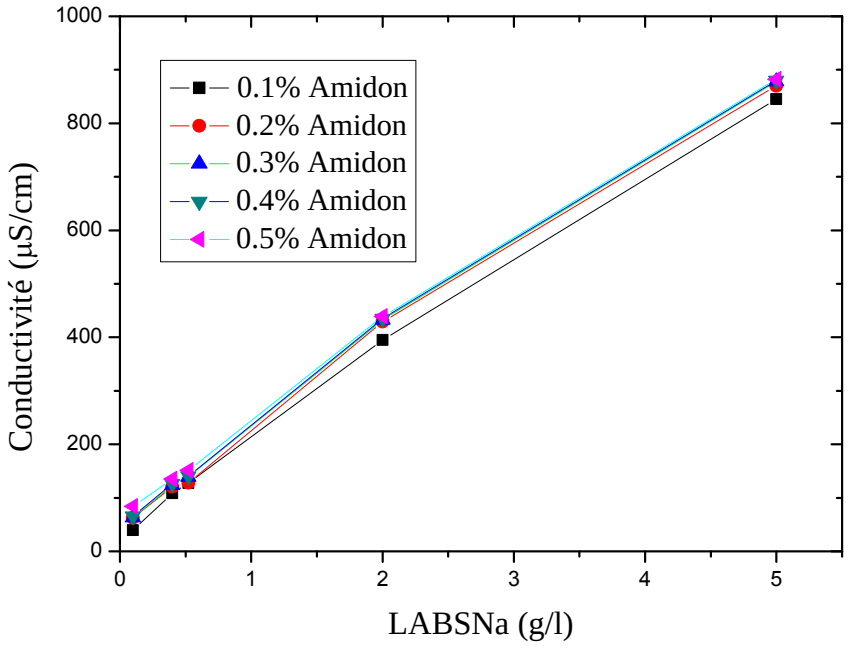


Figure (IV.1) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système (SDBS/cétomacrogol) :

Le cétomacrogol étant aussi un polymère chargé, sa contribution en termes de conductimétrie n'est pas négligeable et le calcul de la conductivité de la solution peut être déterminé de la même manière qu'au cas précédant.

La conductivité spécifique globale peut donc être déterminée en tenant compte de la contribution de la conductivité du polymère (cétomacrogol) : (K_{CETOM}), puisque ce dernier est un polyélectrolyte chargé. Cette conductivité est alors donnée par :

$$K = K_{Na^+} + K_{DBS^-} + K_{CETOM} \qquad (IV.2)$$

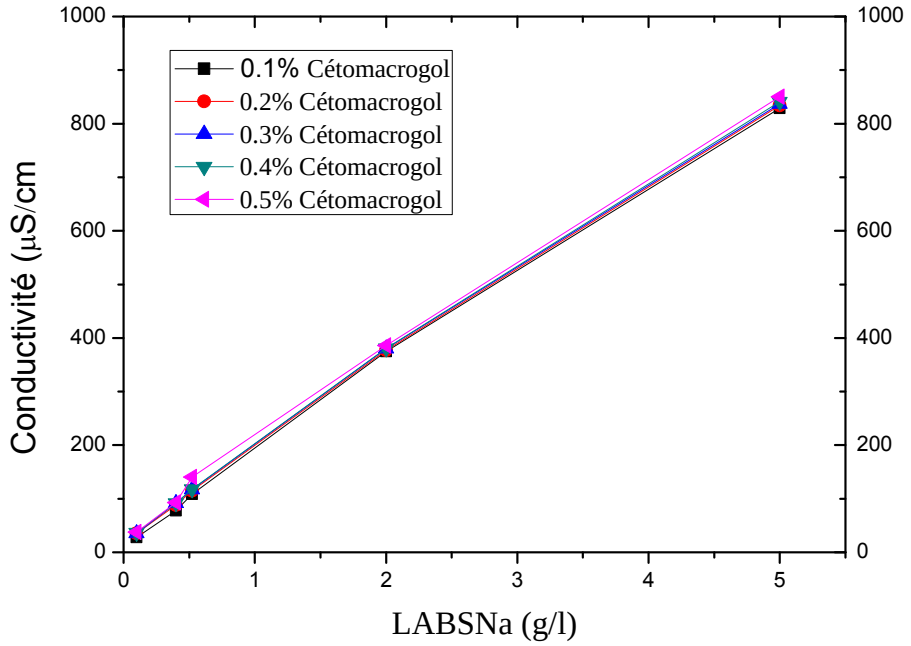


Figure (IV.2) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en cétomacrogol.

C. Etude du système SDBS/gomme arabique :

La gomme arabique contribue aussi dans la solution en termes de conductimétrie cette dernière n'est pas négligeable et le calcul de la conductivité de la solution doit tenir compte de cette valeur et peut être déterminé de la même manière qu'au cas précédant.

La conductivité spécifique globale peut donc être déterminée en tenant compte de la contribution de la conductivité du polymère (gomme arabique : GA) : (K_{GA}).

Cette conductivité est alors donnée par :

$$K = K_{Na^+} + K_{DBS^-} + K_{GA} \qquad (IV.3)$$

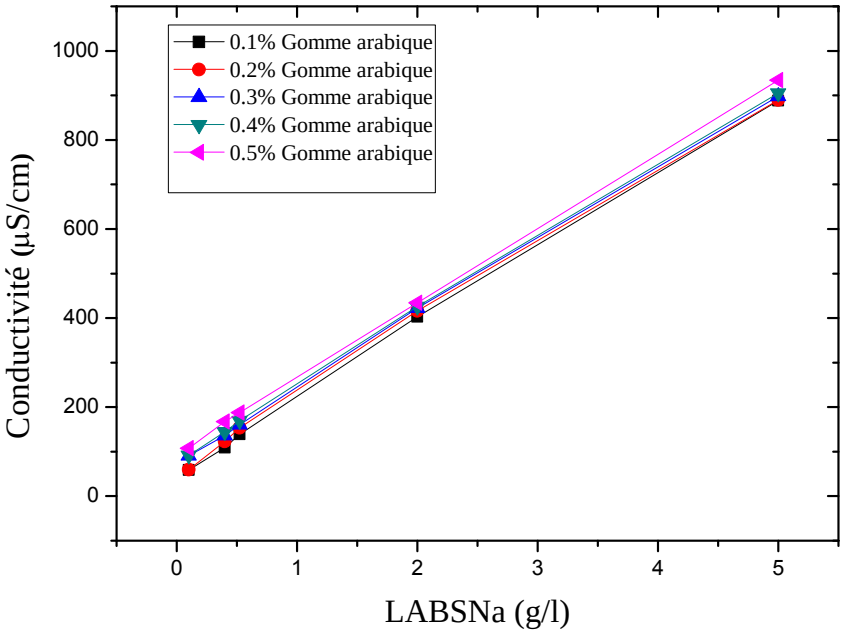


Figure (IV.3) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en gomme arabique.

❖ conclusion :

Les figures (IV.1, IV.2, IV.3) représentent la variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa et l'effet de la concentration en polymère.

Pour les deux systèmes (SDBS/ amidon) et (SDBS/cétomacrogol) aussi, la conductivité spécifique présente, pour des domaines de concentrations en SDBS et en amidon ou en cétomacrogol présente deux points de rupture (figure (IV.1, IV.2)) , le premier point se situe au voisinage de la « concentration micellaire critique (cmc) » c'est-à-dire à 0.523 g/l.

Dans le cas de la gomme arabique, les deux points de rupture figure(IV.3) sont moins visibles que dans les deux cas précédents et on remarque que toutes les courbes présentent les mêmes allures.

En présence du tensioactif seul [42], le comportement de la conductivité est caractéristique aussi de ce dernier, celle-ci augmente rapidement jusqu'à la cmc du LABSNa (premier point de coupure).

En présence de polymère, les figures (IV.1, IV.2, IV.3) montrent que les valeurs de la conductivité de la solution se situent au dessus de celle du tensioactif seul. Dans ce cas aussi, il semble que l'augmentation de la force ionique de la solution

due au polymère en plus du tensioactif chargé a influencé la conductivité. Le changement des pentes des courbes après le premier point de cassure, la (cac), explique le début de l'association des molécules de LABSNa et du polymère au voisinage de la concentration en tensioactif de 2 g/l.

On observe ensuite un changement des pentes de la conductivité en fonction de la concentration. A partir de ce point, on considère que les molécules du surfactant adsorbées sur les chaînes du polymère, et la conductivité augmente légèrement avec l'augmentation des concentrations en tensioactif jusqu'à ce qu'au point de saturation en polymère ou (PSP).

IV.4.1.2. Etude turbidimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif :

La turbidité est la réduction de la transparence (limpidité) due à la présence de matières en suspension non dissoutes, c'est un paramètre qui nous renseigne sur le degré de trouble. Elle est généralement causée par des particules qui absorbent, diffusent et/ou réfléchissent la lumière.

C'est un paramètre physico-chimique important, qui nous fournit des informations sur la cmc.

On mesure la turbidité en unités de turbidité néphélométriques (NTU) à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon de lumière à travers un échantillon d'eau et mesure la quantité de lumière qui passe à travers l'eau par rapport à la quantité de lumière qui est réfléchie par les particules dans l'eau.

A. Etude du système SDBS/amidon :

La figure(IV.4) représente la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa d'un système contenant l'amidon, le tensioactif. Les valeurs mesurées montrent que la turbidité augmente avec l'augmentation de la concentration en polymère ce qui est en accord avec la définition même de cette propriété qui stipule que plus il y a de matières en suspension, plus la mesure est élevée.

.

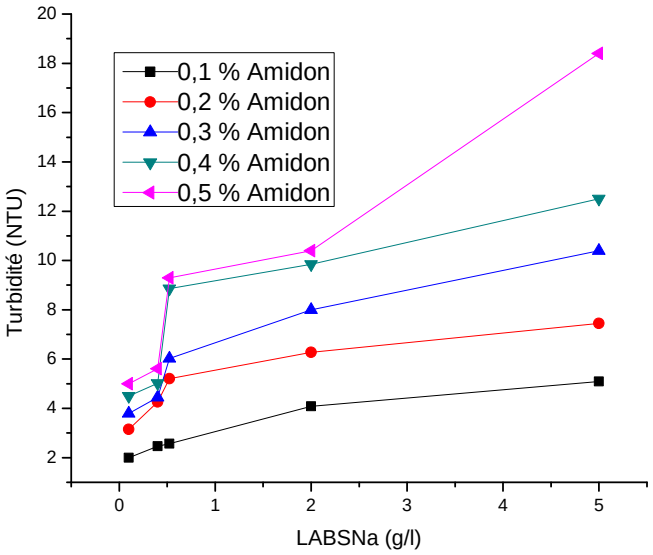


Figure (IV.4) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système SDBS /gomme arabique :

La figure (IV.5) représente la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa d'un système contenant la gomme arabique, le tensioactif. Les valeurs mesurées montrent dans ce cas que la turbidité augmente aussi avec l'augmentation de la concentration en polymère. Les courbes de cette figure montrent que les valeurs obtenues dans ce cas sont plus faibles que celles mesurées dans le cas de l'amidon ceci est dû à la différence de masse moléculaire des deux polymères.

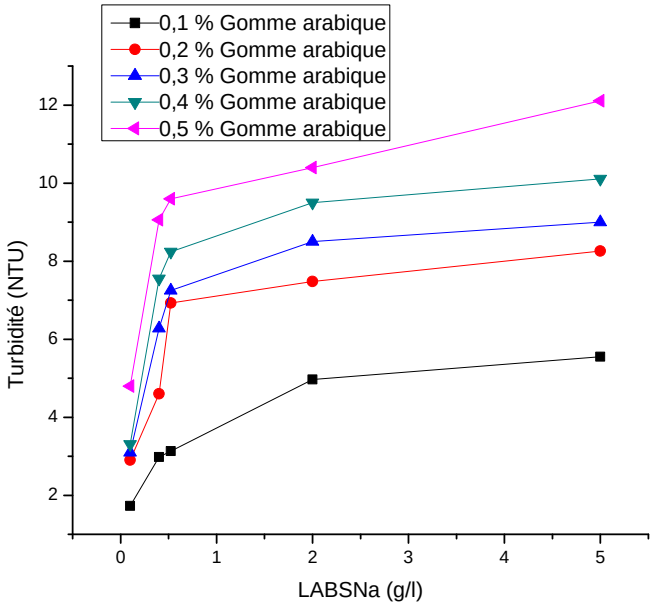


Figure (IV.5) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en gomme arabique.

C. Etude du système SDBS/cétomacrogol :

Les courbes représentées par la figure (IV.6) représentent la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa d'un système contenant le cétomacrogol, le tensioactif. Dans ce cas aussi la turbidité augmente aussi avec l'augmentation de la concentration en polymère. Les courbes de cette figure montrent aussi que les valeurs obtenues dans ce cas sont plus faibles que celles mesurées dans le cas de la gomme arabique ceci est peut être dû aussi à la différence des masses moléculaires.

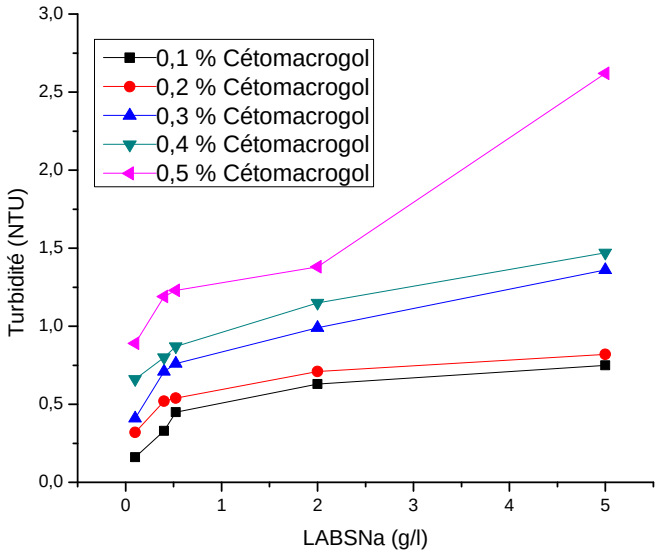


Figure (IV.6) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en cétomacrogol.

❖ **conclusion :**

Il semble que la turbidité augmente en présence de polymères et encore plus elle est fonction de la masse moléculaire du polymère, ceci est prouvé par les courbes des figures (IV.4, IV.5, IV.6) qui montrent aussi que la turbidité augmente avec l'augmentation de la concentration en polymère.

Dans la figure (IV.5), on remarque que l'augmentation de la turbidité commence à partir de la plus faible concentration de la gomme arabique avec la plus faible concentration du SDBS. On constate que l'amidon a la même influence que la gomme arabique sur la turbidité, sauf que ce dernier atteint une valeur plus haute que celle de la gomme arabique.

Concernant le cétomacrogol, la figure (VI.6) montre que pour des faibles concentrations de cétomacrogol et du SDBS, on assiste à une faible augmentation de la turbidité par rapport aux deux premiers systèmes.

IV.4.1.3. Etude réfractométrique des systèmes Polymère/Tensioactif :

L'indice de réfraction provient du phénomène de réfraction qui désigne le changement de direction de la lumière au passage d'un milieu à un autre. C'est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'a ce milieu, à ralentir et à dévier la lumière.

L'indice de réfraction d'un milieu (souvent noté n) est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide (**C** = 299 792 km/s) et la vitesse de la lumière dans le milieu transparent.

$$n = \frac{C}{V} \qquad \text{(IV.4)}$$

A. Etude du système SDBS /amidon :

La figure (IV.7) est une représentation de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa d'un système contenant l'amidon, le tensioactif. Les valeurs mesurées montrent que ce dernier augmente fortement avant la cmc, ensuite l'allure des courbes change en donnant des pentes moins prononcées. L'augmentation de la concentration en polymère présente un effet sur l'indice de réfraction.

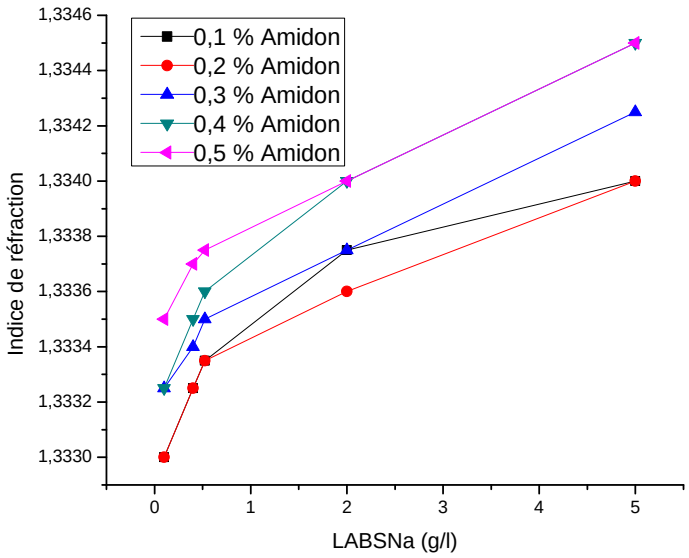


Figure (IV.7) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système SDBS /cétomacrogol :

La figure (IV.8) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa d'un système contenant le Cétomacrogol, le tensioactif. . Dans ce cas aussi on constate une forte augmentation de l'indice de réfraction avant la cmc, ensuite l'allure des courbes change en présentant des pentes faibles. Dans ce cas aussi la concentration en polymère présente un effet sur la variation de l'indice de réfraction.

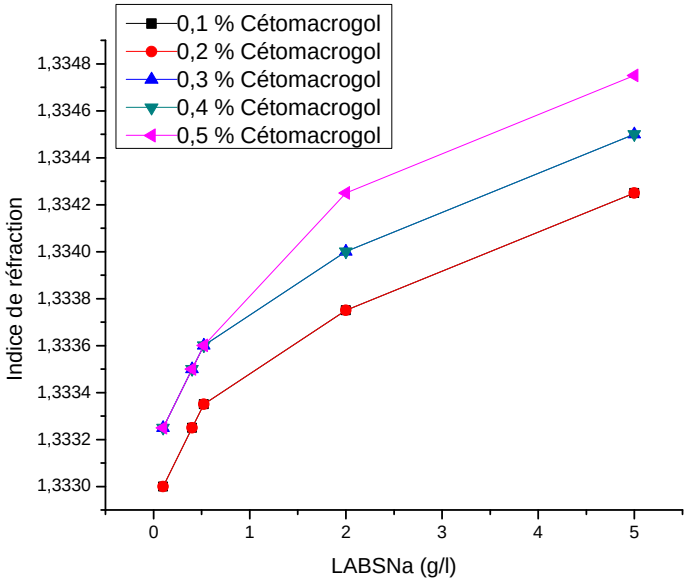


Figure (IV.8) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en Cétomacrogol.

C. Etude du système SDBS / gomme arabique :

La figure (IV.8) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa d'un système contenant la gomme arabique, le tensioactif. La variation da l'indice de réfraction est fonction de la concentration où on constate aussi une forte augmentation de l'indice de réfraction avant la cmc avant que les courbes ne changent.

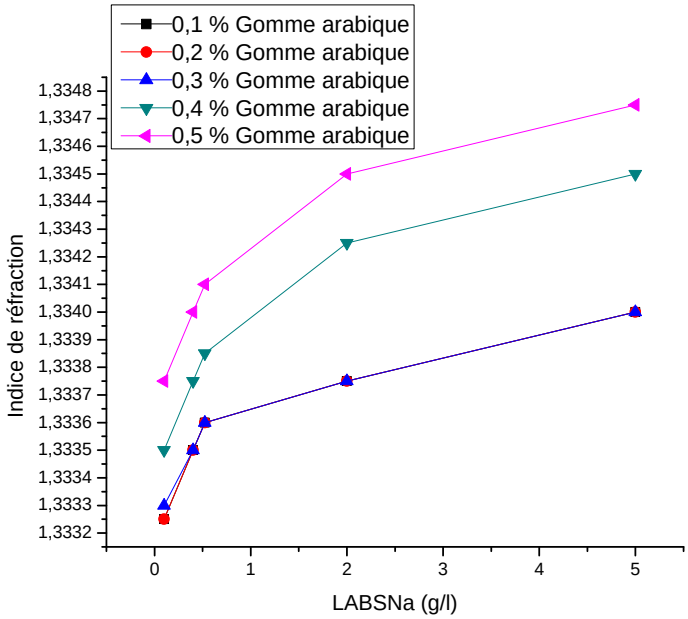


Figure (IV.9) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en gomme arabique.

- **Conclusion :** Dans le cas de l'indice de réfraction, Il semble aussi que l'indice de réfraction augmente avec l'addition de polymères. ceci est prouvé par les courbes des figures (IV.7, IV.8, IV.9) qui montrent aussi que ce dernier augmente avec l'augmentation de la concentration en polymère.

IV.4.1.4. Etude viscosimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif :

Les polymères sont généralement utilisés dans diverses applications pour augmenter la viscosité des solutions, pour cette raison ils sont connus comme étant des agents épaississants. Dans le but de déterminer l'influence des polymères sur les tensioactifs en solutions aqueuses nous avons mesuré la viscosité de ces derniers en fonction de la concentration en polymère.

La détermination des propriétés rhéologiques des solutions aqueuses contenant un polymère, un tensioactif et une huile sert à identifier le système et le classer selon son emploi dans les formulations ; dans cette partie de notre travail on s'est axé sur la caractérisation viscosimétrique d'un mélange polymère/tensioactif/huile.

A. Etude du système SDBS/Amidon/Huile :

La figure(IV.10) représente la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement d'un système contenant l'amidon, le tensioactif et l'huile.

Lorsqu'on a une vitesse minimale (30 tours/s) la viscosité de la solution contenant l'amidon est maximal pour toutes les concentrations de ce dernier. L'augmentation de la vitesse entraîne une diminution de la viscosité d'une manière rapide jusqu'à la valeur de vitesse (50 tours/s), au delà de cette valeur la viscosité reste pratiquement constante jusqu'à atteindre sa valeur minimale correspondant à la vitesse (200 tours/s).

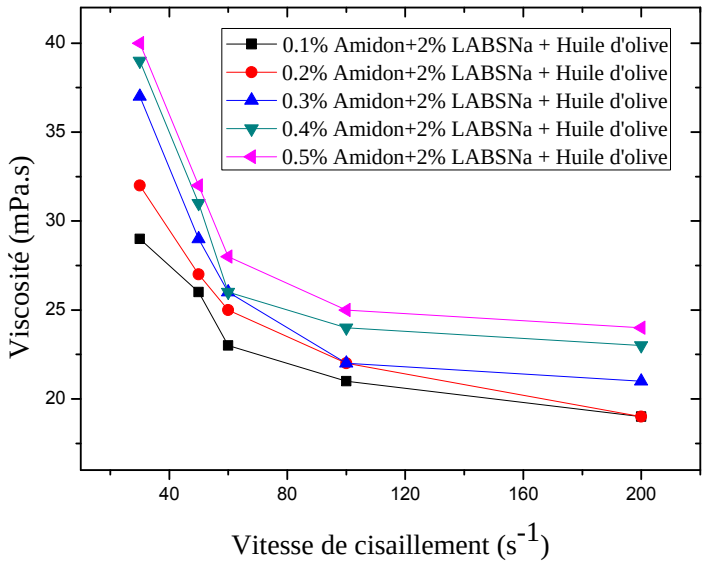


Figure (IV.10) : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en LABSNa : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système SDBS/cétomacrogol/huile :

La figure (IV.11) représente la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement d'un système contenant le cétomacrogol, le tensioactif et l'huile.

L'interprétation des courbes représentées par cette figure montre de la que pour la même vitesse que dans le cas de la figure précédente, 30 tours/s, la viscosité de la solution contenant l'amidon présente aussi des valeurs maximales pour toutes les concentrations en polymère. Dans ce cas aussi une augmentation de la vitesse de cisaillement entraîne une diminution rapide de la viscosité. Au delà d'une valeur de 50 tours/min, la viscosité n'est pas trop influencée par l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

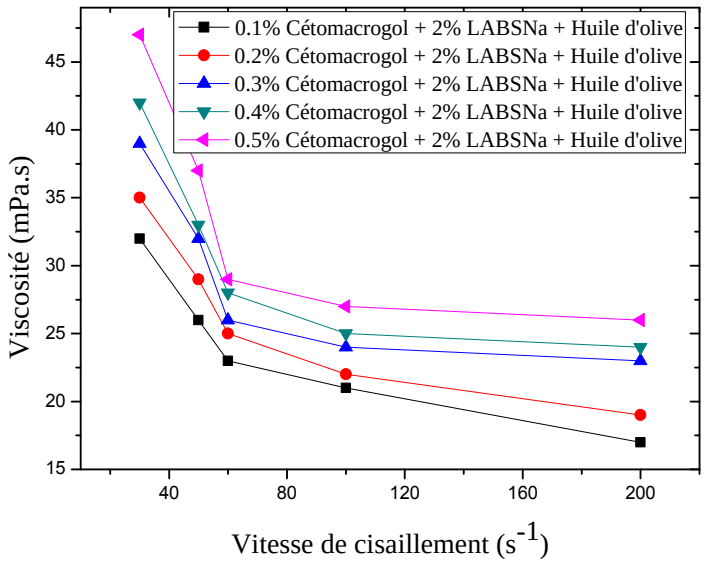


Figure (IV.11) : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement : effet de la concentration en cétomacrogol.

C. Etude du système SDBS/gomme arabique/huile :

La figure (IV.12) est une autre représentation des courbes de la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement d'un système contenant la gomme arabique, le LABSNa et l'huile.

Ces courbes montrent que dans ce cas aussi la viscosité diminue aussi avec l'augmentation des vitesses de cisaillement Dans le cas de la gomme arabique, on remarque que la viscosité diminue rapidement jusqu'à une vitesse de 50 tours.s^{-1} et qu'à partir de 100 tours/s les viscosités restent inchangées.

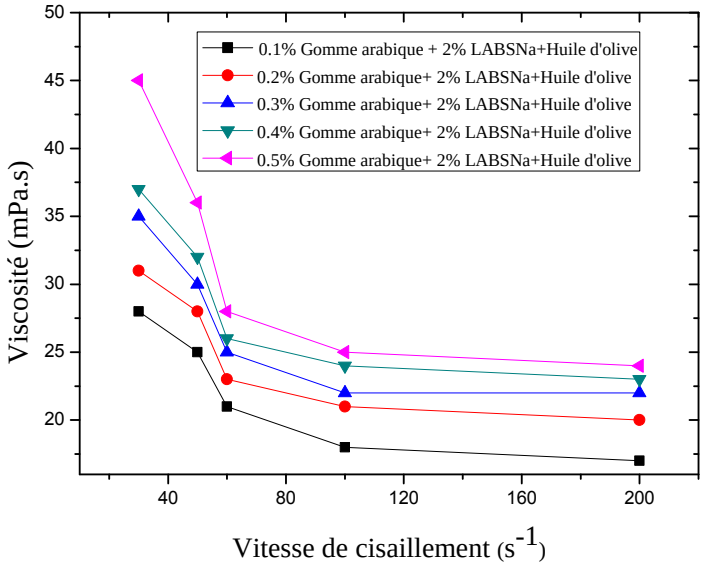


Figure (IV.12) : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement : effet de la concentration en gomme arabique.

IV.4.2. Etude des systèmes Polymère/Tensioactif/huile :

IV.4.2.1. Etude conductimétrique :

1. Phase organique :

A. Etude du système (SDBS/amidon/huile) :

La figure(IV.13) représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique d'un système contenant l'amidon, le tensioactif et l'huile.

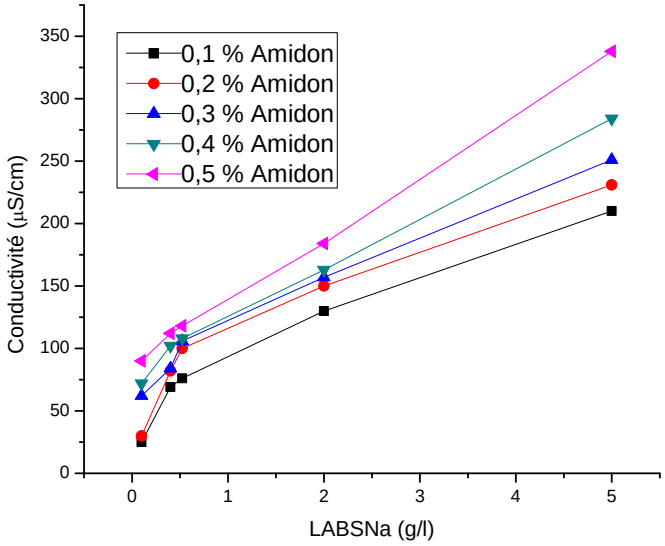


Figure (IV.13) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système (SDBS/Gomme arabique/huile) :

La figure(IV.14) représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique d'un système contenant la gomme arabique, le tensioactif et l'huile.

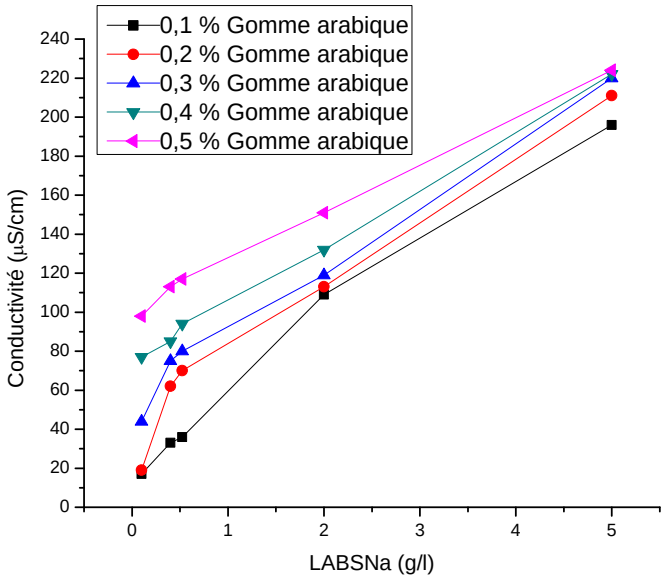


Figure (IV.14) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en gomme arabique.

C. Etude du système (SDBS/Cétomacrogol/huile) :

La figure(IV.15) représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique d'un système contenant le cétomacrogol, le tensioactif et l'huile.

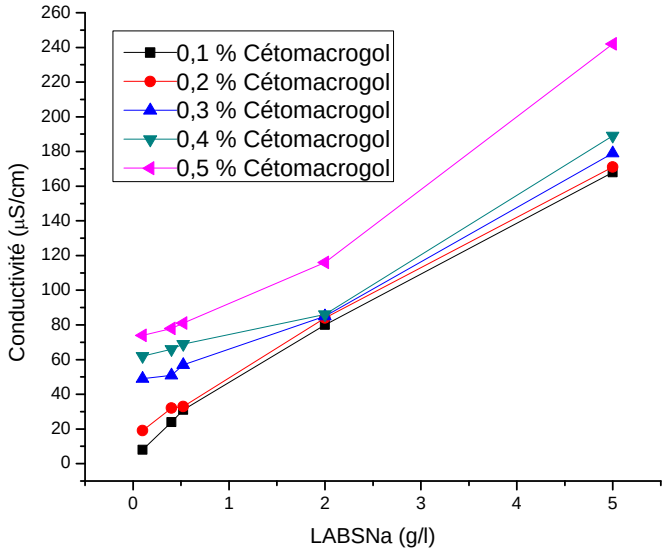


Figure (IV.15) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en Cétomacrogol.

2. phase aqueuse :

A. Etude du système (SDBS/Amidon/huile) :

La figure (IV.16) représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant l'amidon, le tensioactif et l'huile

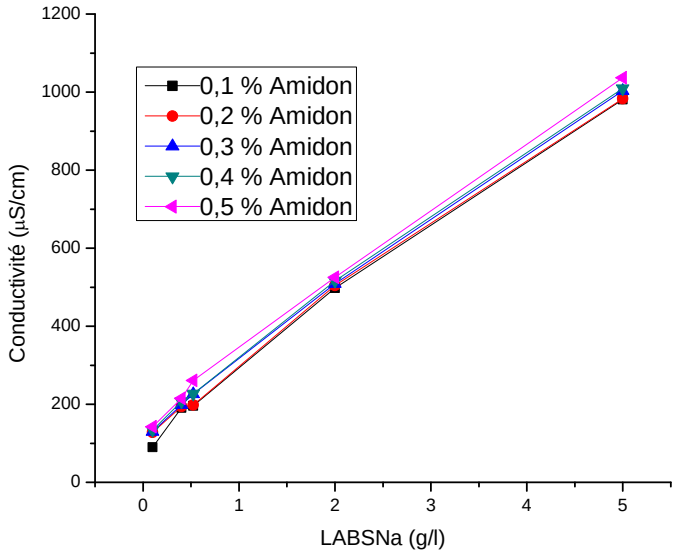


Figure (IV.16) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système (SDBS/Gomme arabique/huile) :

La figure(IV.17) représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant la gomme arabique, le tensioactif et l'huile

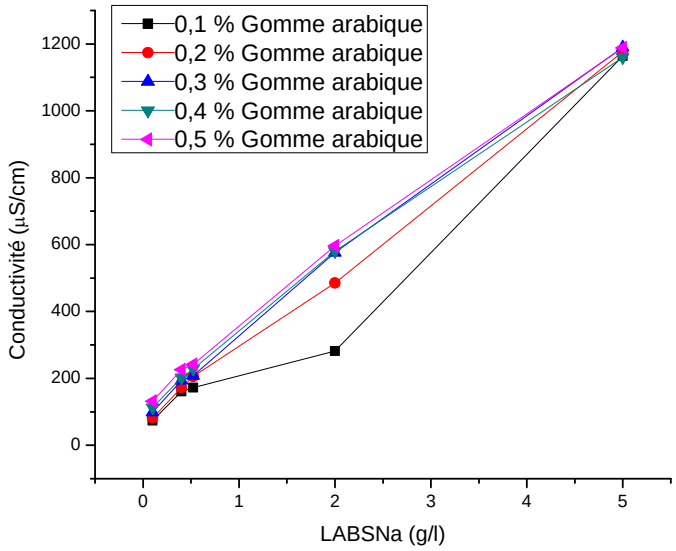


Figure (IV.17) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en gomme arabique.

C. Etude du système (SDBS/Cétomacrogol/huile) :

La figure(IV.18) représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant le cétomacrogol, le tensioactif et l'huile

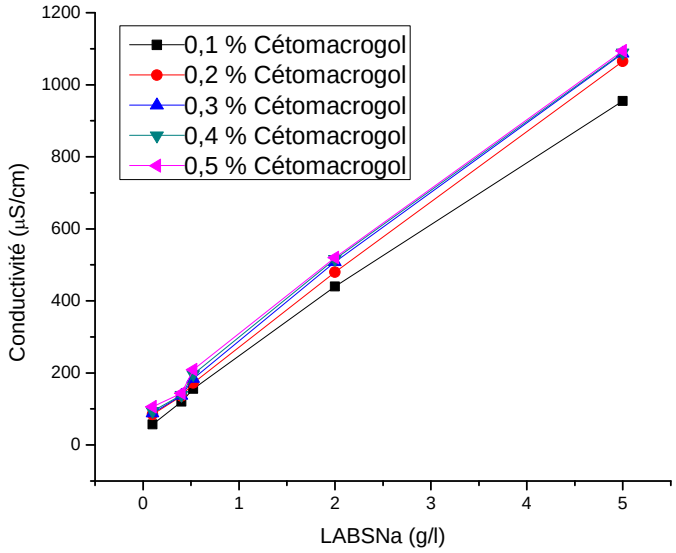


Figure (IV.18) : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en Cétomacrogol.

❖ conclusion :

Les figures (IV.13) à (IV.18)) montrent que la conductivité augmente avec l'augmentation de la concentration en LABSNa et en polymère ceci est normale vu que le polymère est chargé et que la solution est enrichie en ions provenant de ces additifs.

De même comme dans le système (Polymère/Tensioactif), le système (Polymère/Tensioactif/huiles) aussi, la conductivité spécifique présente, pour des domaines de concentrations en tensioactif et en polymère présente deux points de rupture, le premier point se situe au voisinage de la (cmc) c'est-à-dire à 0.523 g/l et la deuxième au voisinage de la concentration en tensioactif de 2 g/l.

On remarque que les valeurs maximales de la conductivité atteintes pour la phase aqueuse sont supérieures à celles atteintes pour la phase organique et aussi supérieures aux valeurs maximales du système (Polymère/Tensioactif).

IV.4.2.2. Etude turbidimétrique des systèmes Polymère/Tensioactif/huile :

1. Phase organique :

A. Etude du système (SDBS/Amidon/huile) :

La figure (IV.19) représente la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique d'un système contenant l'amidon, le tensioactif et l'huile. On constate une forte augmentation des valeurs mesurées de la turbidité, ceci est dû au polymère mais aussi à l'ajout de l'huile. Les valeurs mesurées sont prises après plusieurs dilutions des solutions constituants ces systèmes.

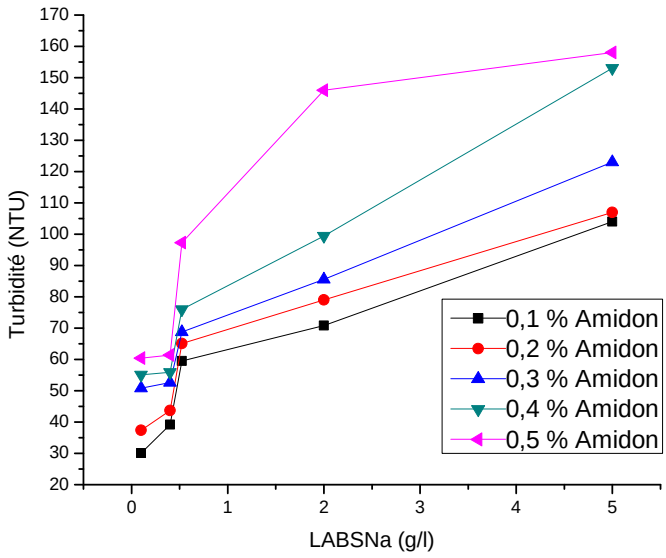


Figure (IV.19) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système (SDBS/Gomme arabique/huile) :

Les courbes de la figure (IV.20) sont des représentations de la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique d'un système contenant la gomme arabique, le tensioactif et l'huile. Ces courbes donnent les mêmes allures que précédemment, ces dernières changent de pentes après la cac. Ceci peut être expliqué par l'agrégation des molécules par micellisation ce qui rend la solution plus claire qu'avant la cac,

d'où la solution perd quelques unités en termes de turbidité ce qui aura comme conséquence un changement d'allures des courbes dans le sens de diminution de pentes.

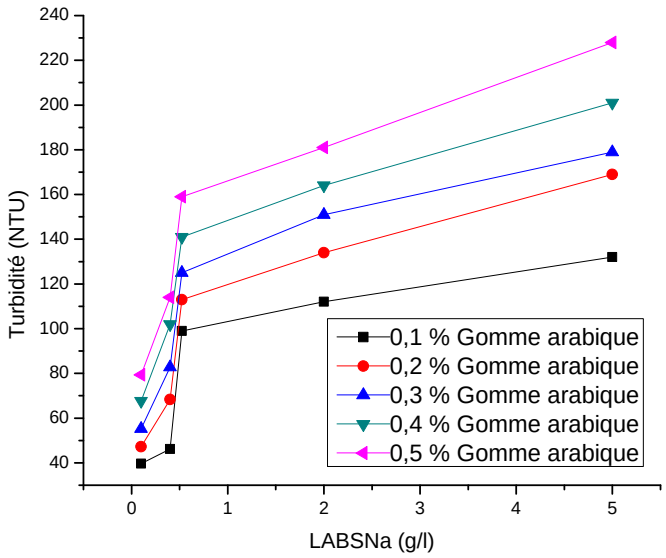


Figure (IV.20) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en gomme arabique.

C. Etude du système (SDBS/Cétomacrogol/huile) :

La figure (IV.21) représente la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique d'un système contenant le cétomacrogol, le tensioactif et l'huile. Les mêmes explications peuvent être données pour ce cas.

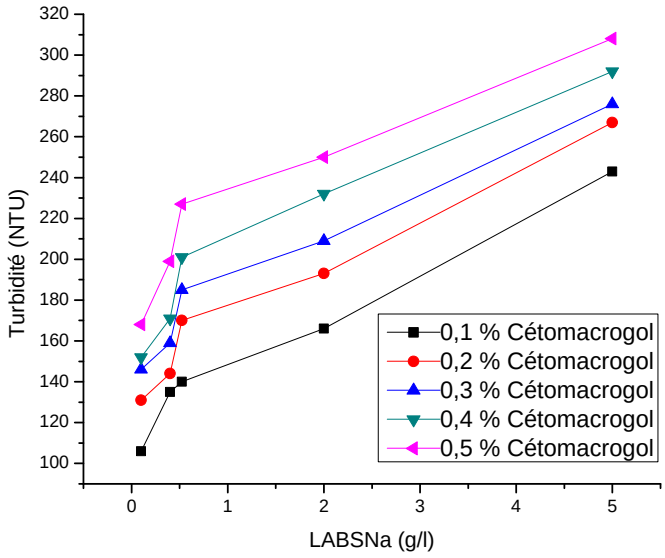


Figure (IV.21) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase organique : effet de la concentration en cétomacrogol.

2. Phase aqueuse :

A. Etude du système (SDBS/Amidon/huile) :

La figure (IV.22) représente la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant l'amidon, le tensioactif et l'huile.

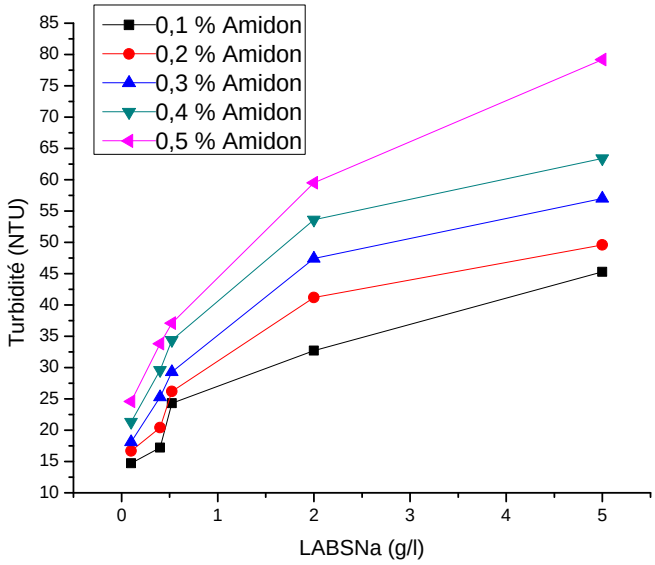


Figure (IV.22) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système (SDBS/Gomme arabique/huile) :

La figure (IV.23) représente la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant la gomme arabique, le tensioactif et l'huile.

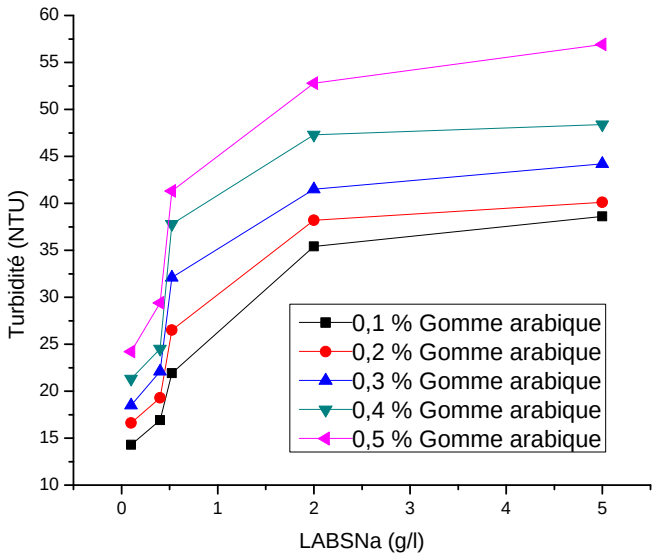


Figure (IV.23) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en gomme arabique.

C. Etude du système (SDBS/Cétomacrogol/huile) :

La figure (IV.24) représente la variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant le cétomacrogol, le tensioactif et l'huile.

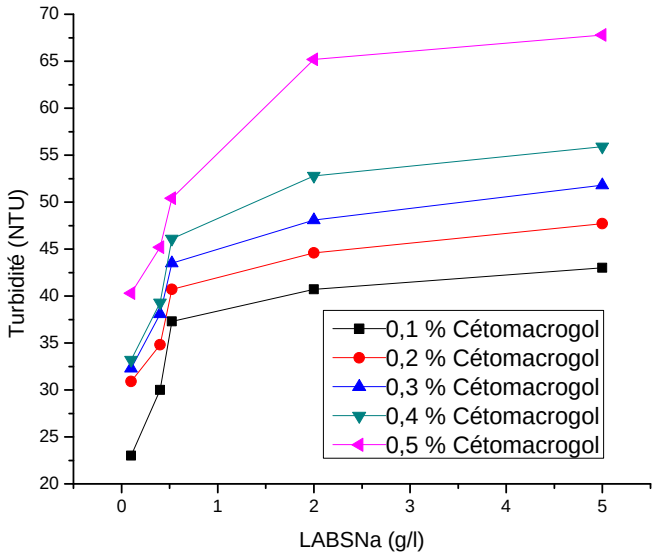


Figure (IV.24) : Variation de la turbidité en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en cétomacrogol.

❖ **conclusion :**

Les figures ((IV.19) à IV.24)) montrent que la turbidité augmente avec l'augmentation de la concentration en LABSNa et en polymère.

On remarque que les valeurs maximales de la turbidité atteintes pour la phase organique sont supérieures à celles atteintes pour la phase aqueuse.

Dans ce système les valeurs mesurées de la turbidité montrent que ces dernières sont plus importantes que celles mesurées dans les cas des systèmes (polymère/tensioactifs).

IV.4.2.3. Etude réfractométrique de la phase aqueuse des systèmes Polymère/Tensioactif/huile :

A. Etude du système (SDBS/Amidon/huile) :

La figure (IV.25) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant l'amidon, le tensioactif et l'huile.

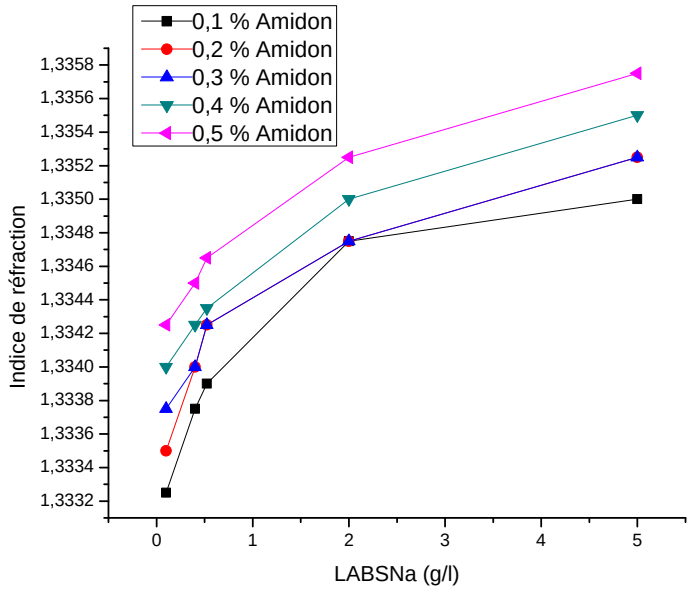


Figure (IV.25) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en amidon.

B. Etude du système (SDBS/Gomme arabique/huile) :

La figure(IV.26) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant la gomme arabique, le tensioactif et l'huile.

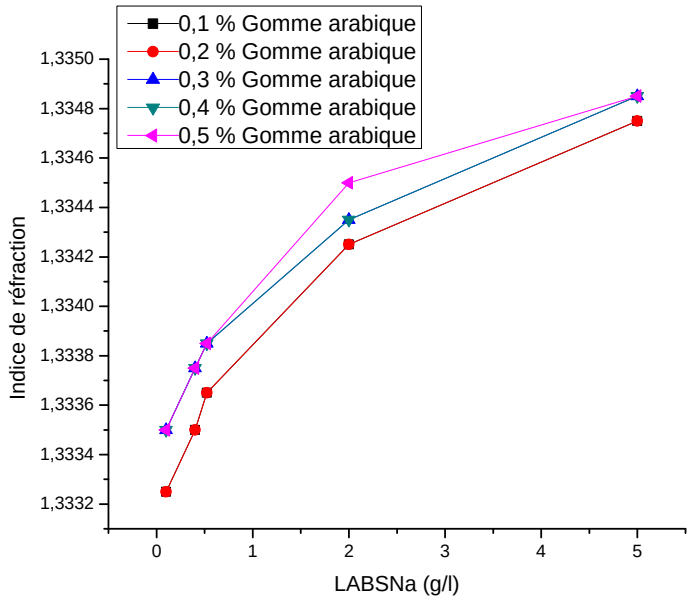


Figure (IV.26) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en gomme arabique.

C. Etude du système (SDBS/Cétomacrogol/huile) :

La figure(IV.26) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse d'un système contenant le Cétomacrogol, le tensioactif et l'huile.

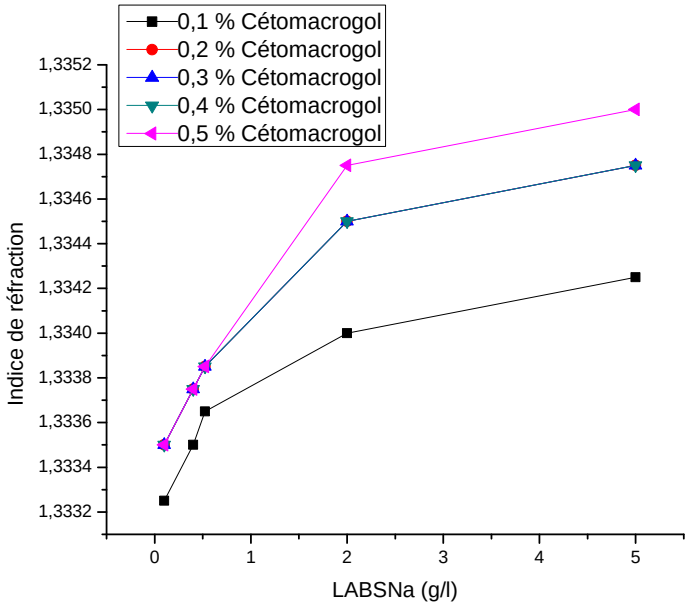


Figure (IV.27) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en LABSNa de la phase aqueuse : effet de la concentration en Cétomacrogol.

❖ conclusion :

Les figures ((IV.25), (IV.26) et (IV.27)) montrent que l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la concentration en LABSNa et en polymère et que ces valeurs se situent au dessus de celles du système (polymère/tensioactifs). Nous constatons que ces augmentations sont dues à l'introduction d'un nouveau paramètres (l'huile) qui joue un rôle dans la réfraction de la lumière.

IV.5. Conclusion :

Le traitement des différentes courbes ont montré les effets de trois facteurs (concentrations en SDBS, en polymère et en huile) sur les paramètres : la conductivité la turbidité, l'indice de réfraction et la viscosité.

Les résultats montrent, en général, l'augmentation de la conductivité avec l'augmentation des concentrations. Ce résultat est prévu puisque les réactifs ajoutés apportent leurs contributions en charges. Ces résultats ont montré donc le rôle important des charges qui sont responsables de la répulsion électrostatique entre les molécules chargées à l'interface, ce qui influence le caractère hydrophile et lipophile du tensioactif et modifie l'énergie d'interaction à l'interface. La mesure de la turbidité qui est déterminé grâce à un système optique, en général un spectrophotomètre classique, qui mesure la diminution due à l'absorbance, de l'intensité d'un rayon lumineux et qui donne aussi le degré de turbidité d'une suspension a permit de donner quelques informations sur le trouble des solutions testées et les courbes obtenues ont permit de vérifier ce comportement. La mesure des indices de réfraction, qui met en œuvre une méthode d'incidence rasante et de réflexion totale, est utilisée et les résultats obtenus ont montré les effets de quelques facteurs sur cette propriété.

L'étude de la viscosité des systèmes considérés a permis de déterminer le comportement de ces derniers. Ainsi, l'examen des résultats de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement que cette dernière présente les mêmes comportement pour tous les polymères utilisés en présence d'huile. Enfin, ce travail a montré que la combinaison entre polymère et tensioactif montre l'existence des interactions entre les systèmes choisis.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail une contribution à la compréhension des phénomènes d'intéraction entre les principaux paramètres de formulation, (huile et tensioactif) constituant un système micellaire et quelques additifs utilisés : les polymères pour améliorer les caractéristiques d'une formulation telle que la stabilité, en vue de l'utiliser dans diverses situations pratiques. A cet effet, nous avons utilisé la conductimétrie, la turbidimétrie, la réfractomètrie et la viscosimétrie, ce sont des techniques de mesures qui permettent de donner des informations sur l'évolution des systèmes choisis. On s'est intéréssé alors à l'étude des effets qui peuvent exister dans un système contenant des polymères hydrosolubles chargés : l'amidon, le cétomacrogol et la gomme arabique, et un tensioactif anionique : le LABSNa et l'effet de ces combinaisons sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques de tels systèmes.

- Concernant la conductivité, l'existence d'une linéarité des courbes représentant la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif et les courbes présentant deux points de répture à la cmc (et la cac) en présence du polymère et du PSP. Ça montre que les polymères et les tensioactifs utilisés influent fortement sur cette propriété en raison de la charge que présentent ces derniers. En cas de la présence d'huile on constate que la conductivité diminue dans la phase organique à cause de la formulation de ce système où on observe la diminution de la charge du polymère et du tensioactif. Ce qui diminue l'interaction entre ces derniers.
- Le système polymère / tensioactif fait augmenter la turbidité, ça peut être due à l'accumulation des particules des polymères et de tensioactif dans la solution, donc ce dernier devient trouble. Et on atteint des hautes valeurs de la turbidité en cas de la présence d'huile, puisque celle-ci influe fortement sur cette propriété.
- D'après les résultats obtenus pour l'indice de réfraction on constate que le système polymère / tensioactif en présence et en absence d'huile influe légèrement sur cette propriété, ceci est peut être due aux caractéristiques qui possèdent les polymères et les tensioactifs à ralentir et à dévier la lumière.
- L'étude de la viscosité des systèmes considérés a permis de déterminer le comportement de ces derniers. Ainsi, l'examen des résultats de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement que cette dernière présente les mêmes comportement pour tous les polymères utilisés en présence d'huile. Mais en cas

d’absence d’huile, on constate que le système polymère / tensioactif n’influe pas sur cette propriété, cet effet est peut être due à la viscosité du polymère.

Ce travail, réalisé par les méthodes de mesure disponibles, a montré que la combinaison entre polymère et tensioactif montre des comportements différents après chaque addition d’un élément nouveau aux systèmes choisis au départ.

Enfin, ce travail est loin d’être achevé, il serait souhaitable de poursuivre par d’autres travaux dans des conditions meilleures, et de déterminer les conditions optimales qui seront destinées aux domaines d’applications correspondantes.

[1] Collection Galenica ; "Agent de surface et émulsion", technique et documentation Lavoisir, 1983.

[2] J.Wiley ; "Surfactants and polymers in aquereous solution" Edition Chichester New York 1999.

[3] C.Larpent ; tensioactifs, Ed. Technique de l'ingénieur, k432, 1995.

[4] J.L.Salager ; "surfactifs types et usages", Ed. Laboratoire de formulation, interfaces, rhéologie et procèdes, vénézuéla, 2002.

[5] www.champignons-passion-be/SDS.Pdf.

[6] F. Puisieux., M. Seiller,. Galenica 5 : les systèmes dispersés. 1. Agents de surface et émulsions. Ed. Tec. et Doc. 1983.

[7] www.google.com: Notions générales sur la physico-chimie des interfaces (Notions de tensioactifs).Pdf.

[8] Schorsch G**.,** l'industrie des tensioactifs à l'épreuve du développement durable, l'actualité chimique, 323-324, pp1-8 , 2008.

[9] A.Lattes ; I.Rico ; catalyse aux interfaces liquide-liquide, Ed. Technique de l'ingénieur, J1230, 1995.

[10] J. Poré., Les dispersions aqueuses, Ed. Technique des industries des corps Gras. 1976.

[11] A.M.Cazabat ; M.reyssie ; colloïdes et interfaces, Ed. Les éditions de physique, 1983.

[12] J. Poré ; « émulsions-microémulsions-émulsions multiples », Ed. Techniques des industries des corps gras. 1996.

[13] S.Ali Kacem ; Etude de l'influence de la combinaison polymères/surfactants sur ses propriétés rhéologiques et surfaciques, P.F.E ; C.U de Médéa, 2001/2002.

[14] www.google.com : émulsion (E/H), crèmes grasses.Pdf.

[15] A.Berthod., Mise au point : structure physicochimique des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions, J. Chim. Phys. 80, 5, 407-423. (1983).

[16] Marianna.Rondón Gonzàlez ; inversion de phase d'émulsions induite par agitation. Thèse de doctorat, 2007.

[17] M.Seiller, et M.Martini, «forme pharmaceutique pour applicaton local», éditions londres, New York, 1996.

[18] Y.Zouambia ; volarisation de la pictine dans la formulation d'une émulsion à usage pharmaceutique ; P.F.E ; C.U.Médéa, 2001.

[19] M.Rebiha ; Etude rhéologique et physico-chimique des émulsions à base de caseinate de sodium, Thèse de Magistère, Université Saad Dahleb ; Blida.

[20] S.Bellarbi ; Etude des propriétés rhéologiques de la gomme AGAR, application à la mise au point d'une émulsion, C.U de Médéa, 2002.

[21] CR.LARPENT ; «Catalyse Micellaire», Ed Thechnique d'ingénieur, catalyse par transfert de phase, Vol J1, 1993.

[22] P.Bothorel, «les microémulsions», l'atualité chimique, Mai-1985.

[23] Z.Raoul ; "microémulsions" octobre 1993, accepted 1st Décembre 1993, vol 1. P145-157 (1994).

[24] http://www.bagherra.eu/fr/foire_aux_questions.php.

[25] http://www.iut-acy.univ-savoie.fr/fileadmin/DUT/MPH/fichiers/semestre3/structure-materiaux-polymeres-composites/Introduction-polymeres-composites.pdf.

[26] http://www.valbiom.be/files/gallery/amidonpla20111297333283.pdf.

[27] :http://www.techniques-ingenieur.fr.www.sndl1.arn.dz/res/pdf/encyclopedia/42163210-bio4150.pdf (conclusion).

[28] http://chimie.sup.pagesperso.orange.fr/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.html.

[29] http://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A8re.

[30] http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf.

[31] http://www.techniques-ingenieur.fr.www.sndl1.arn.dz/res/pdf/encyclopedia/42163210-am3580.pdf (pdf différente famille de biopolymère).

[32] RG STOKES, « fundamental of interfacial engineering », edition Wiley new york, 1997.

[33] B. JONSON, B. LINDMAN, K.HOLMBERG, « surfactants and polymer in aqueous Solution», Ed. John Wiley and sons, pp 200-231.1999.

[34] BAGGER, « polymères effets micro- émulsion and lamellaire systèmes », chemical centre Lund 1997.

[35] MORSLI Aicha ;"Étude de l'effet combiné dans systèmes surfactant /biopolymere /huile/alcalin/électrolyte sur quelques propriétés physico-chimique et rhéologique". Mémoire ingénieur, en Médéa, 2004.

[36] http://www.techniques-ingenieur.fr.www.sndl1.arn.dz/res/pdf/encyclopedia/42426210-f4350.pdf.

[37] http://www.techniques-ingenieur.fr.www.sndl1.arn.dz/res/pdf/encyclopedia/42426210-f4690.pdf.

[38] ARVISENET (G.). – Influence des interactions physico-chimiques entre amidons et composés d'arôme sur la libération des arômes et les propriétés rhéologiques dans des matrices aqueuses complexes. (2001) Thèse de l'université de Bourgogne, Enesad, Ensbana.

[39] ATKIN (N.J.), CHENG (S.L.), ABEYSEKERA (R.M.) et ROBARDS (A.W.) ; Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold labelling. Stärke 51, no 5,(1999), p. 163-172.

[40] www.google.com: Chapitre IV : Elaboration des polymères. J-M.Haudin.

[41] J.Burno, "un polymère thermosensible à l'interface eau-air : interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces", thèse de doctorat de l'université paris6,2000.pdf.

[42] M. Nedjhioui, N.Moulai Mostefa, A. Bensmaili, A. Morsli, Combined effects of polymer/ surfactant/oil/alcalin on physical chemical properties, Desalination, vol 185, pp543-550. (2005),

[43] J.Merta; P.Stenius; E.Pirttinen, "interactions between cationic starch and anionic surfactants", dispertion science and technology, 677-696, 1999.

[44] Van Uss.C.J; "sources interfaciales en milieux aqueux " Ed. Masson, Paris.1996.

[45] R.Khelladi, contribution à l'étude de l'influence des interactions polymère/ tensioactif sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques de ces systèmes, Mémoire de Magistère, C.U de Médéa, 2001.

[46] B. Derjaguim; L.Lindu; « theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and if the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes », Acta physiochim, V.11, (1941).802.

[47] E.Dickinson; «les colloïdes alimentaires» ; série science de l'ingénieur ; industries alimentaires ; Ed Masson ; pp12-68. Paris 1996.

[48] M.Leguil, H.Djabali, comportement physico-chimique de solution aqueuses de surfactants et de biopolymères. Utilisation d'une planification expérimentale, P.F.E, C.U.Médéa.2006/2007.

[49] I.M. Harrison., F. Candau, R. Zana, , Interactions between polyampholytes and ionic surfactants, Colloid Polymer Science, 277, 1, 48-51. 1999.

[50] www.google.com: "Les interactions polymère/tensioactif".pdf.

[51] Seiller.M ; «formes pharmaceutiques pour application locale» ; Ed.Lavoisir ; paris ; 1996.

[52] H. Aissa Dilmi ; étude de l'effet combiné des systèmes tensioactifs/biopolymères sur quelques propriétés physico-chimiques et rhéologiques, P.F.E ; C.U de Médéa, 2005.

[53] http://iusti.polytech.univ-mrs.fr/~guazzelli/publiperso/Rheo.pdf.

[54] E. Dickinson ; "Les colloïdes alimentaires", Ed, Masson, 1996.

[55] J.Scher ; rhéologie, texture et texturation des produits alimentaires, technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, 1998.

[56] H.Benrekia, S.Souadki ; caractérisation rhéologique des fluides complexes, P.F.E, université de Blida, 1999/2000.

[57] N. Kherfellah, caractérisation rhéolo^ique d'une substance complexe en régime dynamique, thèse de magister, institut de physique, USTHB Alger, 1998.

[58] N.Midoux, «mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique », lavoisier 2 nd Ed, 1988.

[59] D.Quernada, « Lois de comportement ,modélisation macroscopique, viscosité, thixotropie, viscoélasticité », 16, 82, 1977.

[60] http://www.pertorqueo.com/index.php?view=article&catid=44:olive-oil&id=52:olive-oil-co.