REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE DU DOCTEUR YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire de fin d'études

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de master en Génie des procédés pharmaceutique

Etude du comportement de phases d'un système micellaire : analyse par une méthode de planification expérimentale

Présenté par :

- GUESSOUMI AMINA
- MENACER SOUHILA

Proposé par :

Dr NEDJHIOUI MOHAMED

Promotion 2015/2016

Remerciement

Louage à Allah clément et miséricordieux de nous avoir aidé dans nos études, guider vers le bon chemin et donner le courage et la patience afin d'accomplir et de présenter ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciement tout d'abord à notre promoteur M.Nedjioui pour ce thème précieux, pour sa patience, et surtout ses judicieux conseils. Merci pour les encouragements qu'il n'a cesse de nous prodiguer tout au long de ce travail.

Nos remerciements vont également aux responsables des laboratoires du hall technologique de l'université de Médéa pour nous avoir accueillis chaleureusement dans leurs laboratoires.

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.

Nos remerciements vont aussi à touts les enseignants et le chef de département génie des procèdes pharmaceutiques.

En fin, nous remercier tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail de prés ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce travail à ceux qui m'ont donné la vie, qui se sont sacrifiés pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère, à mon père, Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes adorables sœurs Selma, Leila, Fatima Zohra, et Madina

A mon frère : Sid Ahmed

A Mon très cher mari Fouad pour l'amour, la confiance et pour m'avoir laissée libre de faire mes choix, je t'aime

A mes nièces : Amina, Amira, Ahlem, Maroua et feriale
A mes neveux : Abdo et Mohamed

A ma binôme Amina : je ne pourrais jamais oublier les moments agréables que nous avons passés ensemble.

A mes amis Amira, Amel, Zakia, Nassima, Raouia et surtout ma sœur Mahdia, tu restes toujours ma très proche et préfère amie.

A toutes la famille menacer et bencheneb sans exception.

Et enfin, A tous ceux qui me sont chers.

Souhila

Dédicace

Je dédie ce mémoire à ma mère, qui m'a encouragé à aller de l'avant et qui m'a donné tout son amour pour reprendre mes études.

A la mémoire de mon père qui nous a quittés voilà onze ans.

A mes très frères qui j'aime beaucoup : HAMZA, MOUHAMED .Mes très sœurs qui j'aime beaucoup : HABIBA, KHADIDJA, FATIMA, FELLA

A mes nièces : ihsen, yassmine, abir, rahma, sirine, soumia, essraa, hibah.

A mes neveux : loukmane, yassine , zakarai, abderrahmane.

A ma très chère binôme et sœur souhila, je te dis merci pour la pousse et les moments magnifique, j'amais je t'oublie, reste comme toi…et toute sa famille

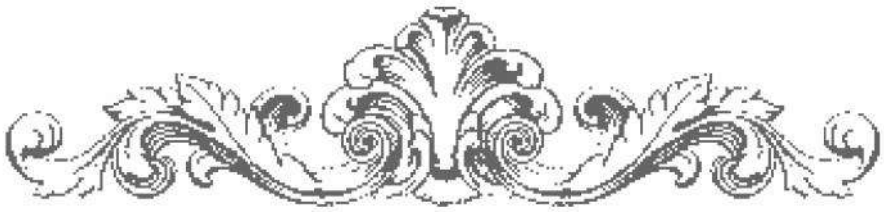
Une spéciale dédicace à une personne qui a été très paternaliste : MOUNIR

A mes meilleur amies : SOUHILA, AMINA.

A toutes mes amies : AMEL, AMIRA, ZAKIA, NASSIMA, MAHDIYA.

A tout ma promotion pour tous ces moments communs de rigolade ou de faux désespoir que nous avons partagés depuis les 5 ans

Amina.



“Votre temps est limité, ne le gaspillez donc pas à vivre la vie de quelqu’un d’autre.”

-Steve Jobs-



Sommaire

Sommaire I
Abréviations V
Nomenclature et symboles Vi
Liste des tableaux Vii
Liste des figures Viii

Introduction générale 1

Chapitre I. les agents de surfaces, les émulsions et microémulsion

I.1. Introduction 04
I.2. Les agents à activité de surface 04
I.2.1. Définitions 04
I.2.2. Domaines d'application des tensioactifs 05
I.2.3. Classification 06
I.2.3.1. Les tensioactifs anioniques 06
I.2.3.2. Les tensioactifs non ioniques 08
I.2.3.3. Les tensioactifs cationiques 08
I.2.3.4. Les tensioactifs amphotères 09
I.2.4. Propriétés des agents tensioactifs 09
I.2.4.1.Phénomène d'adsorption 10
I .2.4.2. Micellisation 15
I.2.4.3.Notion de HLB 18
I.3. Les émulsions 19
I.3.1. Définition 19
I.3.2. Différents types d'émulsions 20
I.3.3. Caractérisation d'une émulsion 20
I.3.3.1. Type 20
I.3.3.2. Taille des gouttes 21
I.3.4. Propriétés des émulsions huileuses 21
I.3.5 Stabilité 22
I.4 microémulsions 24
I.4 .1Définition 24
I.4.2.Propriétés des microémulsions 25
I.4.3 .Paramètres influençant la formation et la stabilité des microémulsions 26
I.4.3.1 Influence de La salinité 26
I.4.3.2Influence du cotensioactif 27
I.4.3. 3Influence de la température 27
I.5.Conclusion 27

Chapitre II: Les polymères et les effets combinés polymères/tensioactifs

II.1. Introduction 29
II.2. Définition 29
II.3. Classification des polymères 30
II.3.1 Selon leur nature chimique 30
II.3.1.1.Polymères minéraux 30
II.3.1.2.Polymères organiques 30
II.3.1.3.Polymères mixtes 30
II.3.2. Selon l'origine 30
II.3.2.1Les polymères naturels 31
II.3.2.2 Les polymères artificiels 31
II.3.2.3 Les polymères synthétiques 31
II.3.3. Selon leur domaine d'application 31
II.3.3.1 Les polymères de grande diffusion 31
II.3.3.2 Les polymères techniques 32
II.3.3.3 Les polymères spéciaux 32
II.3.4. Selon leur structure des chaines 32
II .3.4.1 Polymères linéaires ou monodimensionnels 32
II.3.4.2 Polymères bidimensionnels 33
II.3.4.3 Polymères tridimensionnels 33
II.3.5 Selon leur comportement thermique 34
II.3.6 Selon les usages technologiques 34
II.4 Caractéristiques des polymères 35
II.4.1 La masse moléculaire 35
II.4.2 Le degré de polymérisation 36
II.5 Propriétés des polymères 36
II.5.1 Propriétés physiques des polymères 37
II.5.2Propriétés thermiques 37
II.5.2.1 La température 37
II.6 Les interactions polymères/tensioactifs 38
II.6.1 Différents types d'interactions en solution aqueuse 38
II.6.2 Influence du polymère sur les caractéristiques d'un tensioactif 39
II.6.3 Différentes association polymère-tensioactif 42
II.6.4 Structure des complexes polymères-tensioactifs anioniques 43
II.6.5. Intérêt des interactions polymère/tensioactif 44
II.6.6 Applications des systèmes polymère/tensioactif 44
II.7. Généralités sur les polysaccharides 46
II.7.1 Définition 46
II.7.2 Dispersion des polysaccharides 47
II.7.3 Propriétés fonctionnelles des polysaccharides 47
II.8 Conclusion 48

Chapitre III: élément de rhéologie

III.1. Introduction 50
III.2.Definition 50
III.3. Principales grandeurs de la rhéologie 50
III.3.1. Contrainte de cisaillement τ 50
III.3. 2. Déformation et vitesse de cisaillement 51
III.4. Equation rhéologique d'état, rhéogrammes 52
III.5. Viscosités μ 52
III.5.1. Définition de la viscosité 53
III.5.2.Différents coefficients de viscosité 53
III.6.Classification des fluides en fonction de leur comportement rhéologique 54
III.6.1. Les Fluide indépendant de temps 54
III.6.2. Les fluides dépendants du temps 58
III.7.Conclusion 60

Chapitre IV : partie expérimentale

IV.1.Introduction 62
IV.2.produits et matériels utilisés 62
IV.2.1Produits utilisés 62
IV.2.1.1 les tensioactifs 62
IV.2.1.2 les polymères 65
IV.2.1.3 Huile d'olive 65
IV.2.1.4.l'eau distillée 66
IV.2.2 Matériel utilisé 67
IV.2.2.1 Conductimètre 67
IV.2.2.2 Turbidimètre 67
IV.2.2.3 Le viscosimètre 68
IV.2.2.4 Tensiomètre 69
IV.3 la méthodologie expérimentale 71
IV.3.1 Introduction 71
IV.3.2 Définition des facteurs 71
IV.3.3 définition des réponses 71
IV.3.4 surface de réponse 71
IV.3.5 Les variables centrées réduites 72
IV.3.6.effet d'un facteur sur réponse 72
IV.3.7.interaction 73
IV.3.8.domaine expérimental 73
IV.3.9 Expression des coefficients R^2, Q^2 : test de consistance de fisher, Et test de signification de student 't' 73
IV.3.10.quelques modèles de plans d'expériences 75
IV.4.préparation des mélanges 75
IV.4.1.Préparation des solutions de tensioactif 75

IV.4.2.établissement de la matrice d'expériences 76
IV.4.3préparation des mélanges relatifs à la matrice 77
IV.5.Résultats et discussion 78
IV.5.1.etude physico-chimique d'un système (tensioactif/huile d'olive/polymère) 78
IV.5.2.Modalisation en surface de réponse et méthode régression multilinéaire 79
IV.5.3.Optimisation des réponses expérimentales 81
IV5.3.1.Effets des facteurs sur la tension superficielle 81
IV.5.3.2.Effets des facteurs sur la conductivité 88
IV.5.3.3. Effets des facteurs sur la turbidité 92
IV.5.3.4. Effets des facteurs sur la viscosité 96
IV.6.Conclusion 101
Conclusion générale 103
Référence Bibliographiques

الملخص:

هذا العمل هو مساهمة في فهم الظواهر التي توجد بين العوامل المؤثرة في صيغة (ماء - الفاعل-زيوت مضافة (البوليمرات، الكهرباء...)).

يتم دراسة هذه الظواهر باتباع التفاعلات المتبادلة بين تشكل النظم المحددة. الدراسة التجريبية تبعتها علاج النتائج عن طريق تحسين تركيبات محددة باستخدام أسلوب التخطيط التجريبية

Résumé :

Cet ouvrage est une contribution à la compréhension des phénomènes qui existe entre les facteurs d'influence dans la formule (Eau/Tensioactif/Huiles additifs (polymères, électrolyte…)).

Ces phénomènes sont étudiés en suivant les interactions mutuelles entre les constituant les systèmes choisis. L'étude expérimentale est suivie par un traitement des résultats en optimisant les formulations sélectionnées par l'utilisation d'une méthode de planification expérimentale

Abstract:

This work is a contribution to the understanding of the phenomena that exists between influencing factors in the formula (water-surfactant-oil additives (polymers, electrolyte...)).

These phenomena are studied by following the mutual interactions between constituting the selected systems. The experimental study is followed by treatment of the results by optimizing formulations selected by the use of a method of experimental planning

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire	7
Tableau VI.1 :	Matrice des valeurs codées	76
Tableau VI.2 :	Matrice d'expériences	77
Tableau VI.3 :	Les valeurs des réponses expérimentales	79
Tableau IV.4 :	valeurs de R2 et Q2 obtenues à partir des résultats expérimentaux	80

Listes des figures

Fig I.1 :	Illustration schématique d'un tensioactif	4
Fig I.2 :	Classes de tensioactifs	6
Fig I.3:	Structure de la molécule de SDS	8
Fig I.4	Tensioactif cationique	9
Fig I.5 :	Exemples de tensioactifs amphotères	9
Fig I.6 :	Mouillabilité des surfaces par les liquides	10
Fig I.7	Résultante des forces à la surface du liquide	10
Fig I.8	Orientation des forces au sein et à la surface du liquide	11
Fig I.9	Dispersion moléculaire dans un liquide	11
Fig I.10 :	Etapes successives de l'agrégation des surfactants dans l'eau	13
Fig I.11:	les différents modes d'adsorption des tensioactifs	14
FigI.12:	Les micelles directes et les micelles inverses.	15
FigI.13 :	structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives	16
Fig I.14 :	Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC	16
Fig I.15 :	Représentation du point de Kraft (TK).	17
Fig I.16 :	Schéma du point de trouble	18
FigI.17:	Émulsion W/O/W observée au microscope optique à contraste de phase	19
Fig I.18 :	Les différents types d'émulsions.	20

Fig I.19 :	Phénomènes de crémage et de sédimentation	22
Fig I.20 :	Phénomène de floculation	23
Fig I.21 :	Phénomène de coalescence	23
Fig I.22 :	Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une Émulsion.	24
Fig I.23 :	Structure bicontinue des microémulsions	25
Fig II.1:	Représentation de la chaine d'un polymère linéaire.	32
Fig. II.2:	Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel : le carbone g	33
Fig. II.3:	Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel	34
Fig II.4:	Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé	36
Fig II.5:	représentation schématique d'une tension superficielle pour un mélange tensioactif/polymère	40
Fig II.6:	Association entre un tensioactif et un homopolymère	41
Fig II.7:	Modèles d'associations (polymères/tensioactifs en milieu aqueux)	43
Fig II.8:	Récupération du pétrole par un procédé chimique (microémulsion + Polymère)	48
Fig II.9:	Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse	48
Fig III.1:	un matériau cisaillé entre deux plans parallèles l'un mobile et l'autre fixe	51

Fig III.2:	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents types de fluides	56
Fig III.3:	Rhéogramme des fluides sans contrainte seuil	56
Fig III.4:	Courbe de viscosité d'un fluide pseudo plastique	57
Fig III.5:	Courbe de viscosité d'un fluide dilatant	58
Fig IV.1:	formule chimique de tween 80	62
Fig IV.2 :	formule chimique de CTAB	64
Fig IV.3 :	formule chimique d'huile d'olive	66
Fig IV.4 :	Le conductimètre	67
Fig IV.5 :	Turbidimètre	68
Fig IV.6 :	Le viscosimètre	69
Fig IV.7 :	Le Tensiomètre	69
Fig IV.8:	Dispositif expérimental représentant la méthode de l'arrachement de l'anneau de Du Nouÿ.	70
Fig IV.9:	les mélanges préparés.	78
Fig IV.10 :	Histogramme de R^2 et Q^2 relatif à la tension superficielle, la conductivité, la viscosité et la turbidité.	80
Fig IV.11 :	Courbes iso-réponse de la variation de la tension superficielle en fonction de cetomacrogol et de l'huile d'olive.	84
Fig IV.12 :	Courbes iso-réponse de la variation de la tension superficielle en fonction de cétomacrogol et de l'huile d'olive.	85
Fig IV.13 :	Courbes iso-réponse de la variation de la tension superficielle en fonction de CTAB et de Tween 80.	86
Fig IV.14 :	Courbes iso-réponse de la variation de la tension superficielle en fonction de CTAB et de Tween 80.	87
Fig IV.15 :	Courbes iso-réponse de la variation de la conductivité en fonction du cétomacrogol et de l'huile d'olive.	89

Fig IV.16 :	Courbes surface de réponses de la variation de la conductivité en fonction du cétomacrogol et de l'huile d'olive.	90
Fig IV.17 :	Courbes iso-réponse de la variation de la conductivité en fonction de CTAB et de Tween 80.	91
Fig IV.18 :	Courbes surface de réponses de la variation de la conductivité en fonction de CTAB et de Tween 80.	92
Fig IV.19 :	Courbes iso réponses de la variation de la turbidité en fonction du cétomacrogol et de l'huile d'olive.	93
Fig IV.20 :	Courbes surface de réponses de la variation de la turbidité en fonction du cétomacrogol et de l'huile d'olive.	94
Fig IV.21 :	Courbes surface de réponses de la variation de la turbidité en fonction du CTAB et de Tween 80.	95
Fig IV.22 :	Courbes surface de réponses de la variation de la turbidité en fonction du CTAB et de Tween 80 .	96
Fig IV.23 :	Courbes iso réponses de la variation de la viscosité en fonction du cétomacrogol et de l'huile d'olive.	97
Fig IV.24 :	Courbes surface de réponses de la variation de la viscosité en fonction du cétomacrogol et de l'huile d'olive	98
Fig IV.25 :	Courbes iso réponses de la variation de la viscosité en fonction du CTAB et de Tween 80 .	99
Fig IV.26 :	Courbes surface de réponses de la variation de la viscosité en fonction du CTAB et de Tween 80 .	100

Nomenclature

Symbole	signification	Unité
γ	La tension superficielle	[dyne/cm]
*d*G	La variation de l'énergie libre	[dyne.cm]
*d*A	L'accroissement de la surface	[cm^2]
T	La température	[°K]
P	La pression	[Pas]
Γ	excès superficielle de corps dissous par cm^3 de surface	
R	Constant des gaz parfait	[l.atm/mol K°]
C	Concentration en tensioactif	[g/l]
τ	Contrainte de cisaillement	[Pa]
γ	Déformation de cisaillement	[l]
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	[S^{-1}]
η	Viscosité dynamique	[Pa.s]
ηapp	Viscosité apparente	[Pa.s]
ν	Viscosité cinématique	[Pa.s.m^3/Kg]
µr	Viscosité relative	[Pa.s]
pH	L'acidité	
R^2	Coefficient de corrélation	
Q^2	La prédiction de modèle	

Abréviations

HLB : Balance Hydrophile Lipophile.

CMC : concentration micellaire critique.

SDS : Dodécyl Sulfate de Sodium.

CTAB : bromure d'hexadécyltriméthylammonium.

(H/E) : **(**émulsion huile dans eau.

(E/H) : émulsion eau dans huile.

TI : Tension interfaciale.

TS : Tension superficiale.

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des systèmes micellaires et les interactions entre les constituants de ces systèmes et des additifs (biopolymères, polyelectrolytes entrant dans différentes applications pratiques telles que les industries cosmétiques, pharmaceutiques, agroalimentaires et pétrolières détergents, traitement des eaux usées…) intéressent les scientifiques et ne cessent de progresser depuis quelques décennies en raison de l'importance de ces systèmes.

En raison donc de l'importance dans ces domaines, l'étude et la compréhension de ces sont toujours au stade expérimental, donc loin d'être achevées.

L'effet de la combinaison de divers paramètres est fonction de la nature des constituants de base (huile, tensioactifs, cotensioactif, eau) mais aussi fonction de la nature des additifs nécessaires à une formulation stable dont la variation dans la formulation

L'objectif de cette étude est une contribution à la compréhension des mécanismes du comportement de quelques paramètres sur quelques propriétés physicochimiques, à cet effet, nous avons utilisé une stratégie expérimentale dans la conduite de nos expériences et ce, dans le but d'estimer quelques effets de facteurs sur l'objectif visé ou « réponse ».

Nous intéressant donc à contribuer à la compréhension du phénomène qui peut exister entre les constituants de systèmes à base de polymère chargé et de tensioactifs, et de faire un choix d'un système qui répond aux conditions optimales. Dans cette étude, nous avons opté pour une méthodologie expérimentale qui est basée sur la planification des expériences. Cette méthode de planification permet d'obtenir un maximum de renseignements avec le minimum d'expériences et d'aboutir à des modèles mathématiques.

Notre travail se compose de deux parties :

- Une partie théorique où nous retrouvons

❖ Dans le premier chapitre nous avons donné des notions fondamentales sur les agents à activité de surface, les émulsions et les microémulsions.

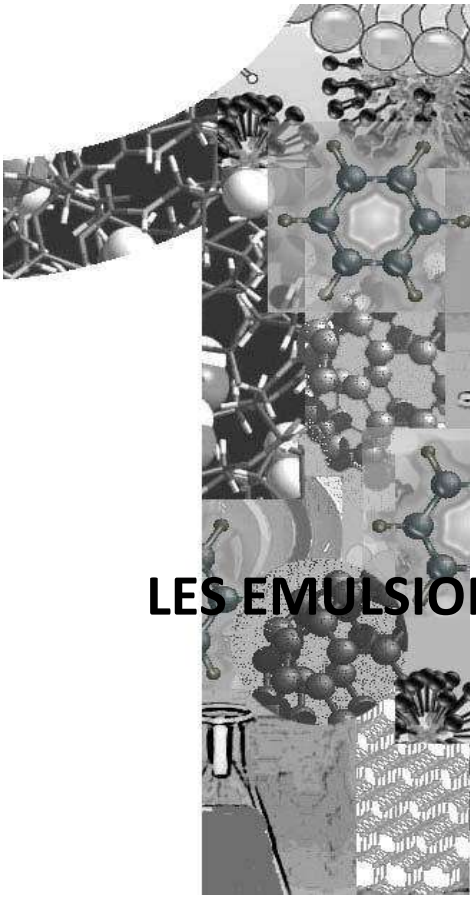
❖ Dans le deuxième chapitre, des aperçus des polymères et des effets combinés polymères/tensioactifs sont donnés.

❖ Le chapitre trois traite quelques notions de base sur la rhéologie.

- Une partie expérimentale est traitée dans le chapitre cinq, cette partie comporte les résultats expérimentaux et les interprétations qui en découlent.

Enfin notre travail se termine par une conclusion générale, qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE



LES AGENTS DU SURFACE,

LES EMULSIONS ET LES MICROEMULSION

I.1.Introduction :

Les microémulsions sont constituées de deux liquides non miscibles. Pour obtenir ces systèmes, il faut modifier la tension interfaciale entre les deux liquides. Ceci est réalisé par l'ajout de molécules particulières appelées agents de surface, amphiphiles, tensioactifs ou surfactants. [1]

Du fait que les agents de surface sont utilisés surtout en milieux aqueux, ils possèdent une même particularité fondamentale d'avoir dans les structures de leurs molécules deux parties distinctes qui leur confèrent deux propriétés antagonistes. [2]

Dans de très nombreux cas, les agents tensioactifs jouent un rôle irremplaçable dans la mise en contact de phases au cours d'opérations des séparations, et leur présence améliore les performances des procèdes correspondant. Toutefois le choix du tensioactif adéquat n'est pas toujours immédiat. [3]

I.2.Les agents à activité de surface :

I.2.1 Définitions :

Les agents à activité de surface ou agents tensioactifs ou encore appelés surfactif transposition du mot anglais surfactants, sont des substances naturelles ou synthétiques de structure particulière. [4]

Ils comportent deux parties de polarités différentes :

- Une partie apolaire exophile, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile).
- Une partie polaire endophile, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau) . [5]

Les représentations les plus utilisées des amphiphiles sont les suivantes : (fig I.1)

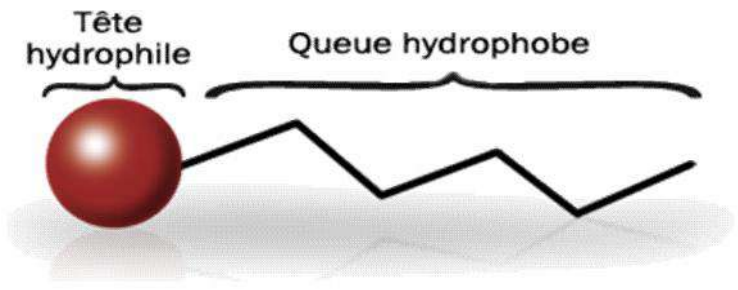


Figure I.1 : Illustration schématique d'un tensioactif. [6]

La queue peut être composée de différents composants, chaîne carbonée ou chaîne fluorée (dans notre cas) par exemple, son hydrophobie lui permet notamment de se fixer dans les graisses et lui donne ainsi son importance dans tous les savons, détergents, etc...

C'est sa structure amphiphile qui donne au tensioactif ses propriétés, entre autre de remonter à la surface d'une solution aqueuse ou de se regrouper en cas de forte concentration en tensioactifs.

I.2.2 .Domaines d'application des tensioactifs :

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents, cosmétiques et autres, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, etc. Principalement trois grands secteurs d'activités, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels sont distingués.

➢ Le secteur de la détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents, ils représentent en moyenne 20 % de leur composition. Le tensioactif est adapté à l'usage et à l'aspect souhaité pour le détergent, il peut se présenter sous forme de poudre ou de liquide.

➢ Le secteur de la cosmétique :

Il faut distinguer deux grands domaines d'application : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée englobe les produits d'hygiène lavant tels que les shampooings, gels douches et dentifrices. Dans ce domaine la propriété détergente du tensioactif est recherchée. La cosmétique blanche concerne les produits de beauté en général, c'est-à-dire, les crèmes, les laits, les maquillages et autres produits de soins. Les tensioactifs sont principalement utilisés pour générer des émulsions, leur pouvoir adoucissant est également fortement sollicité.

➢ Le secteur pharmaceutique :

La pharmacie utilise un grand nombre de tensioactifs. Ils entrent dans les formulations de principes actifs dans les pommades, sirops et autres. Les liposomes en tant que vésicules phospholipidiques bi lamellaires, sont ainsi un cas particulier d'émulsion d'eau dans l'huile où la solution aqueuse de principe actif est emprisonnée dans deux parois hydrophobes formant des microgouttelettes dispersées dans l'huile. Ils ont aussi des applications dans le domaine médical. [6]

- **Le secteur des usages industriels et agricoles :**

De nombreux domaines sont concernés : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, du cuir, des matières plastiques, métallurgique, minière, du papier, des peintures, du pétrole, routière, textile… Les produits phytosanitaires et les engrais sont également de gros consommateurs de tensioactifs. [7]

I.2.3 .Classification :

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en Fonction :

- De la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère).
- De la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents Mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22).
- De leur origine, naturelle ou synthétique.

Les tensioactifs sont classés en quatre catégories : ionique, cationiques, non ionique et amphotères. (fig I.2) [8]

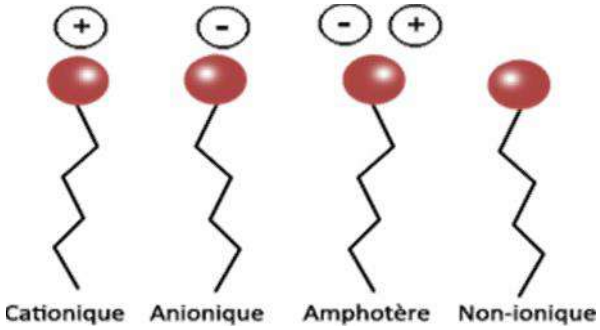


Figure I. 2 : Classes de tensioactifs.

I.2.3 .1 Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont des sels d'acides carboxyliques R-COO– M+, résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,…) ou animale. Peu après la première guerre mondiale, les alkyls sulfates R-O-SO3– M+ et alkyléthers sulfates R-(O-CH2-CH2) n-O-SO3–M+ ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones.

La plus connue est le dodecylsulfate de sodium (SDS). [9]

Le tableau suivant donne quelques exemples de tensioactifs les plus couramment utilisés :

Tableau I. 1 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire. [8]

Classe	**Exemples de tensioactifs**	**Principales propriétés et Applications**
Anioniques	savons (RCOO -) carboxylates (RCO2-) sulfonâtes (RSO3-)	agents nettoyants (détergents) agents moussants
Non Ioniques	Ethoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG)	Emulsifiants mouillants non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	amines (R3NH+) ammoniums quaternaires (R4N+) esters d'ammonium quaternaire	adoucissants textiles émulsionnants, bactéricides shampoings
Amphotères	Bétaïnes phospholipides	Moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle)

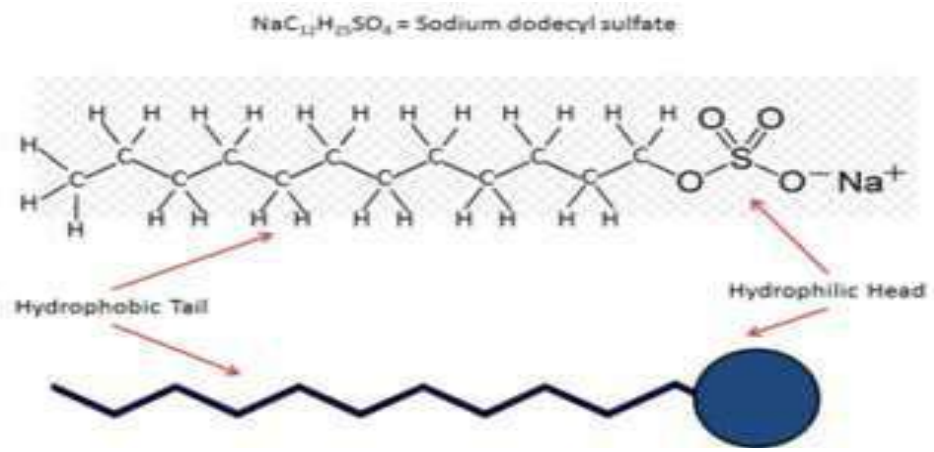
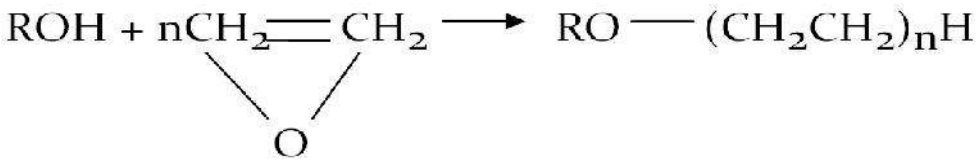


Figure I.3: Structure de la molécule de SDS [10]

I.2.3.2 Les tensioactifs non ioniques :

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction Générale : [8]



[11]

Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre…
- des éthers de polyols : éthers de glucose.
- des alcanolamines.
- des alkylpolyglucosides (APG). [8]

I.2.3 .3 Les tensioactifs cationiques :

Il existe de nombreux surfactants cationiques, mais seulement quelques uns sont utilisés dans la pratique. Ainsi, un groupe important de ces tensioactifs comporte les hétérocycles aromatiques ou saturés contenant un ou plusieurs atomes d'azote. Les tensioactifs cationiques

sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium (fig I.4)[10]

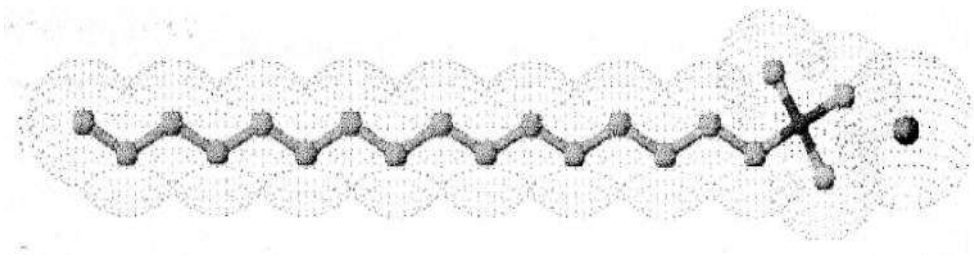
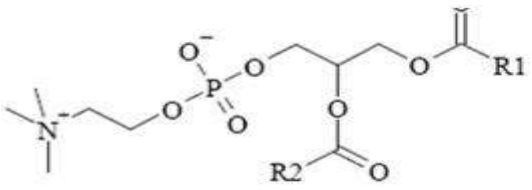


Figure I.4 : Tensioactif cationique [11]

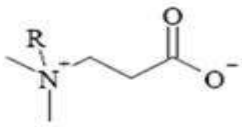
I.2.3.4 Les tensioactifs amphotères :

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelée «Zwitterionique ». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée. Ils sont donc utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Les dérivés de la bétaïne et les phospholipides sont les tensioactifs zwittérioniques les plus rencontrés. (fig I.5)[8]



R1 et R2 : chaîne aliphatique

Exemple de phospholipide



cétylbétaïne

exemple de dérivé de la bétaïne

Figure I-5 : Exemples de tensioactifs amphotères. [8]

I.2.4.Propriétés des agents tensioactifs :

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température

I.2.4.1 Phénomène d'adsorption :

a) La tension superficielle :

Le phénomène de tension superficielle fait apparaitre une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis.

Cette grandeur intervient principalement dans les phénomènes de capillarité et dans la formation des gouttes, des gouttelettes et des bulles, ainsi que dans les propriétés de mouillabilité des surfaces par les liquides. (fig I.6) [12]



Figure I. 6 Mouillabilité des surfaces par les liquides

La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre.

Au sein d'un liquide au repos, chaque molécule est soumise à l'attraction des proches voisines. La résultante de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle en moyenne

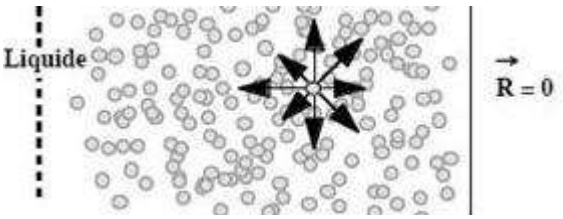


Figure I.7 Résultante des forces à la surface du liquide

A la surface de séparation entre le liquide et le gaz qui le surmonte, les forces de cohésion ne présentent plus cette symétrie moyenne : chaque molécule subit de la part des molécules placées à l'intérieur du liquide, des forces d'attraction dont la résultante, normale à la surface est dirigée vers l'intérieur du fluide, n'est compensée par aucune autre force.[12]

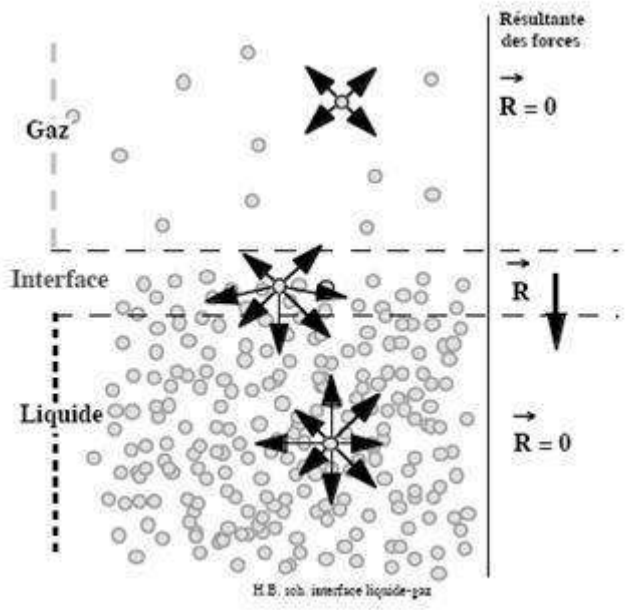


Figure I.8 Orientation des forces au sein et à la surface du liquide

Ces molécules de surface se comportent donc comme une membrane tendue sur les autres molécules, comme pour les retenir, membrane qui comprime le liquide dans certains cas. D'où le terme de **tension superficielle**. L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules varie entre 1 et 100nm. [12]

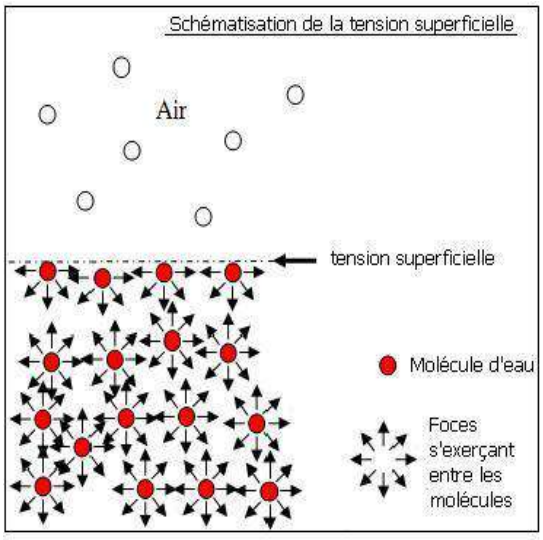


Figure I.9 Dispersion moléculaire dans un liquide

Pour accroitre la surface il faut donc apporter de l'énergie. Il y a une proportionnalité entre le travail que l'on fournit et l'augmentation de l'aire de la surface liquide ; on écrit simplement: [13]

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

γ : La tension superficielle (dyne/cm).

*d*G: La variation de l'énergie libre (dyne.cm).

*d*A : L'accroissement de la surface (cm^2).

T: La température (°K).

P: La pression (Pas).

b) La tension interfaciale :

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.

La variation de la tension interfaciale avec la concentration d'une solution est exprimée par la loi de Gibbs Duhem : [13]

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

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

C: Concentration en tensioactif

Les tensions superficielle et interfaciale sont influencées par les paramètres suivants :

- **la température :**

Lorsque la température s'élève, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celle des molécules superficielles diminuent. Ainsi, la tension superficielle décroit avec l'élévation de la température. [14]

- **Le pH :**

Les tensions superficielle et interfaciale sont très sensibles aux variations de pH, car d'une part les acides et les bases agissent avec les autres ions, et d'autre part ils peuvent modifier la constitution de la phase considérée. [15]

- **Les additifs :**

L'addition à un milieu liquide de composés solubles modifie la tension superficielle du milieu. [16]

c) Adsorption aux interfaces :

Les molécules de tensioactifs ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée, figure I.10 : [17]

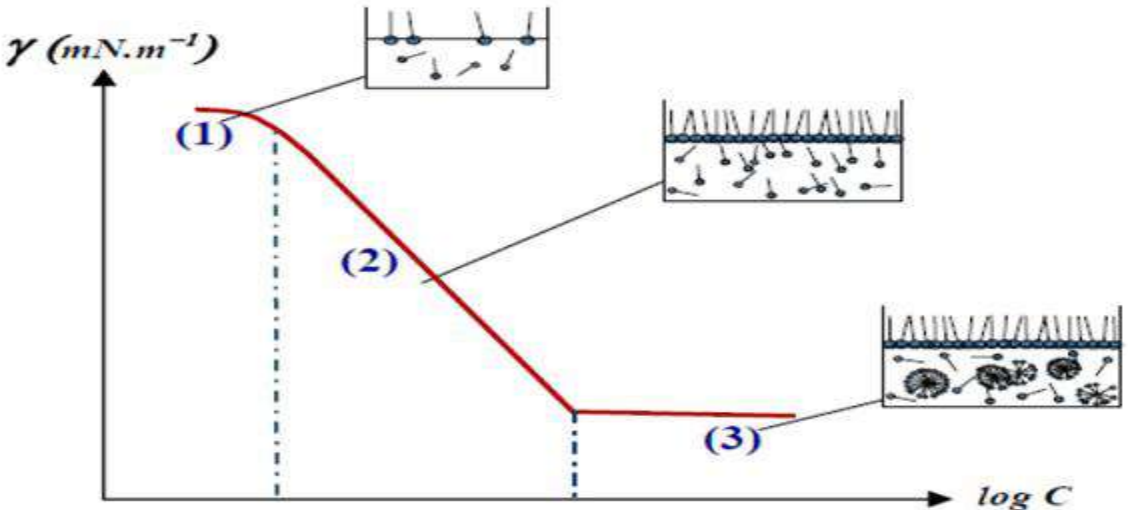


Figure I-10 : Etapes successives de l'agrégation des surfactants dans l'eau

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants :

- la dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquides – liquide (émulsions), aux dispersions air – liquide (mousses).
- le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide- liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile.(fig I.11) [18]

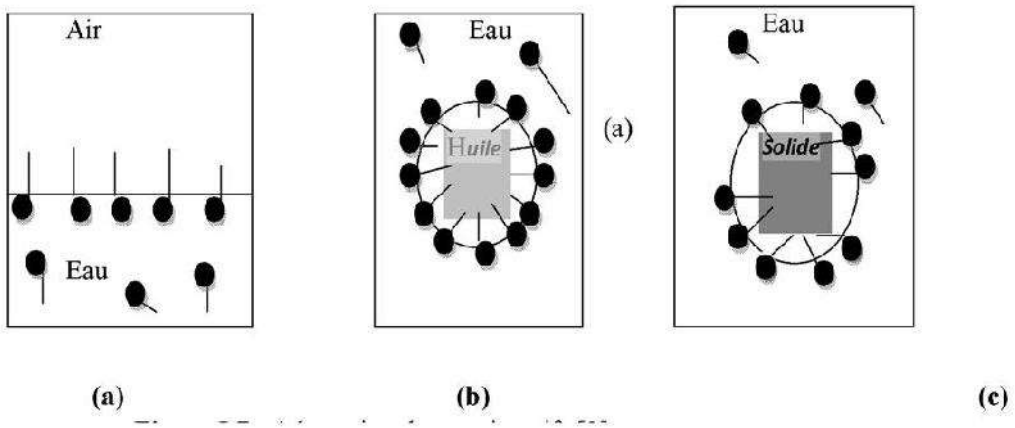


Figure I-11: les différents modes d'adsorption des tensioactifs [18]

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 [19] :

- 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.

I.2.4.2 Micellisation :

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrophobes à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de l'assemblage, immergé dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelle dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécule dissoute dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

Il existe deux types de micelles: Les micelles directes et les micelles inverses figure I.10). Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupes polaires sont au contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau. (fig I.12)[17]

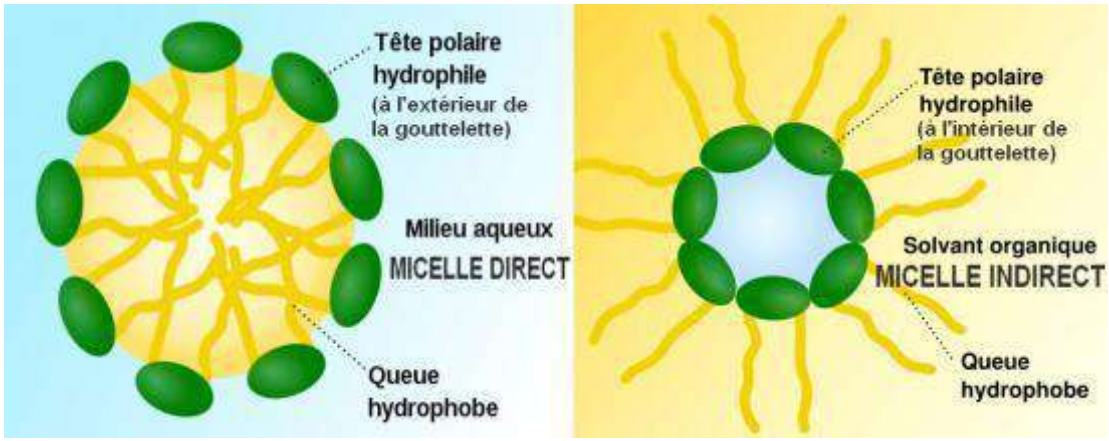


Figure I-12: Les micelles directes et les micelles inverses. [17]

Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches …) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile. [18] La formation des micelles dans l'eau est dépend des paramètres qui sont :

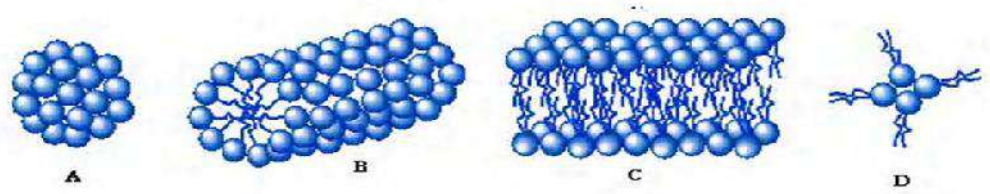


Figure I-13 : structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives
(a) Micelle sphérique, (b) cylindrique, (c) structure en bicouche, (d) micelle sphérique inverse

A. La concentration micellaire critique :

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent, en partie, sur leur capacité à former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme micellaire en solution aqueuse es t dénommée concentration micellaire critique (CMC). Cette formation est régie par la loi d'action de masse et met en jeu des forces antagonistes d'origines diverses. Elle entraîne une variation brusque des propriétés physico-chimiques du système, qui se traduit par des changements de pente rapides dans les courbes de variation de ces propriétés. [11]

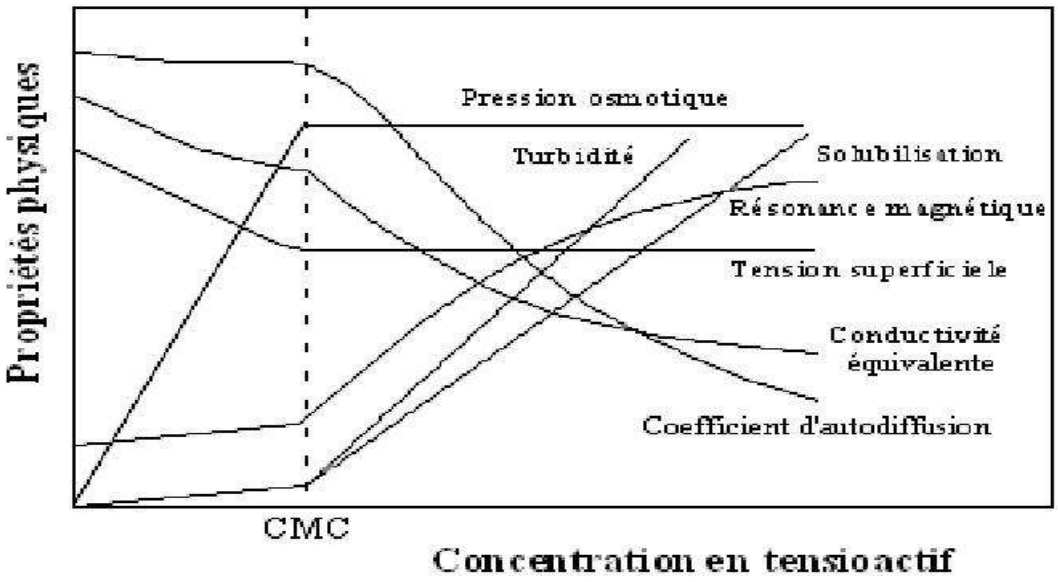


Figure I-14 : Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC [11]

La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température. [11]

B. Le point de Krafft :

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agit de la température au-dessous de la laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, la solubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. De plus, ce point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température composition du binaire eau-tensioactif ionique (figure I.9).

Le point de Krafft est très sensible à la formule chimique du tensioactif, comme exemple citons : le lauryl sulfate de sodium (SDS) : (TK =16 °C) et le dodécanoate de sodium (TK=36°C). Dans nombreuses applications, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à sa température d'utilisation. [20]

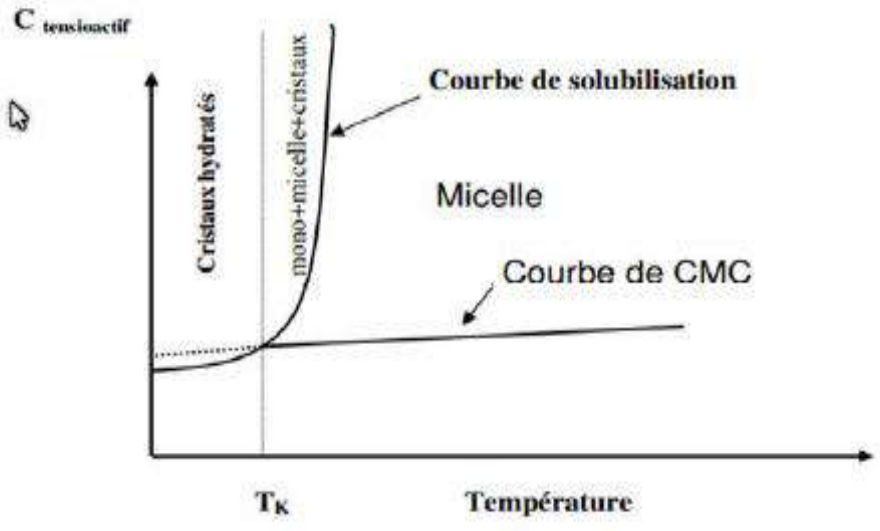


Figure I.15 Représentation du point de Kraft (T_K). [20]

C. Le point de trouble :

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs, principalement des espèces non ioniques poly éthoxylées: lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et l'eau. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre, la plus concentrée en tensioactif, et l'autre phase diluée dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC. Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes, tels que, les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques. [20]

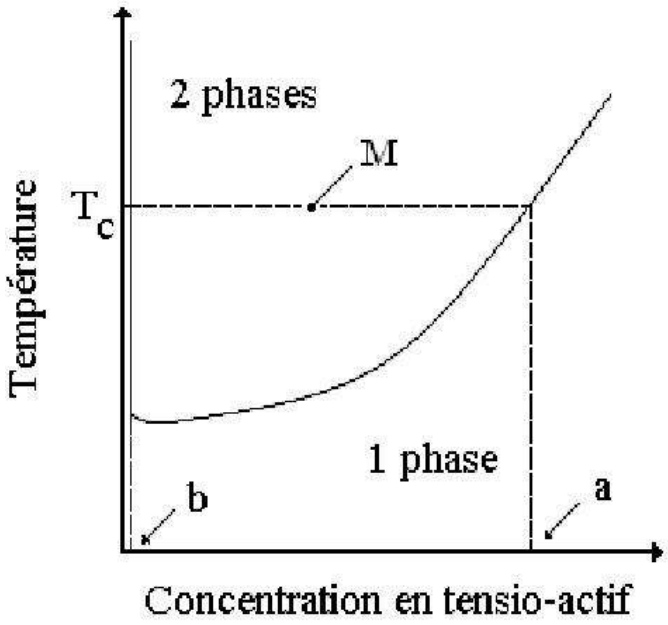


Figure I-16 : Schéma du point de trouble **a :** est le coacervat et **b :** la phase diluée [11]

I.2.4.3 Notion de balance lipophile hydrophile: HLB

Dans le domaine des tensioactifs, on utilise plus généralement la balance (HLB). C'est une échelle arbitraire, qui attribue la valeur 0aux molécules lipophiles, et la valeur 20 aux molécules hydrophiles. La HLB est un indice qui met en évidence le tensioactif vis-à-vis d'un

milieu huileux ou aqueux. En attribuant des contributions de HLB à tous les groupes chimiques qui peuvent constituer une molécule amphiphile, suivant la formule :

HLB=7+Σ (contributions des groupes hydrophiles) + Σ (contributions des groupes Hydrophobes

- Pour une HLB élevé entre 8 et 18, la fraction hydrophile est prédominante
- Pour une HLB faible entre 4 et 6, la fraction lipophile est prédominante

Pour une HLB de l'ordre de 7, les deux fractions sont utilisables indifféremment. [21]

I.3 .Les émulsions :

I.3 .1 Définition :

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes composés d'au moins deux liquides immiscibles ou faiblement miscibles, lesquels sont généralement l'huile et l'eau. De plus, ces deux liquides sont chimiquement non réactifs et forment des systèmes qui comportent une faible stabilité thermodynamique .Par ailleurs, selon \'International Union of Pure and Applied Chemistry .la phase interne d'une émulsion peut être constituée de gouttelettes liquides et/ou de cristaux liquides dispersés dans une phase continue liquide. Cette définition est donc plus large car elle inclut les suspensions. [22]

Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse. On parle d'émulsion directe lorsque c'est une émulsion d'huile dans l'eau (H/E ou E/H),la phase huileuse étant dispersée dans la phase aqueuse. Dans le cas contraire on parle d'émulsion inverse. On peut également trouver des émulsions multiples (H/E/H ou E/H/E) (fig I-17). [23]

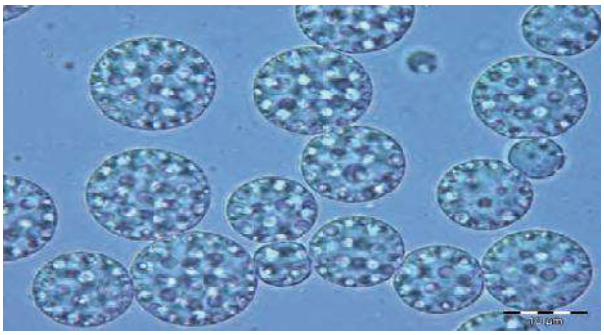


Figure I-17: Émulsion E/H/E observée au microscope optique à contraste de phase. [24]

I.3.2 Différents types d'émulsions :

Il existe différents types d'émulsions, représentés sur la figure I-16. Les émulsions simples où des gouttes d'eau ou d'huile sont dispersées respectivement dans l'huile ou l'eau sont appelées E/H et H/E. Il existe également des structures plus complexes appelées émulsions doubles ou émulsions multiples où la phase dispersée contient à son tour des gouttelettes. Les deux types d'émulsions doubles sont notées e/H/E et h/E/H où la phase la plus interne et la phase la plus externe sont soit aqueuses, soit huileuses.(fig I.18) [25]

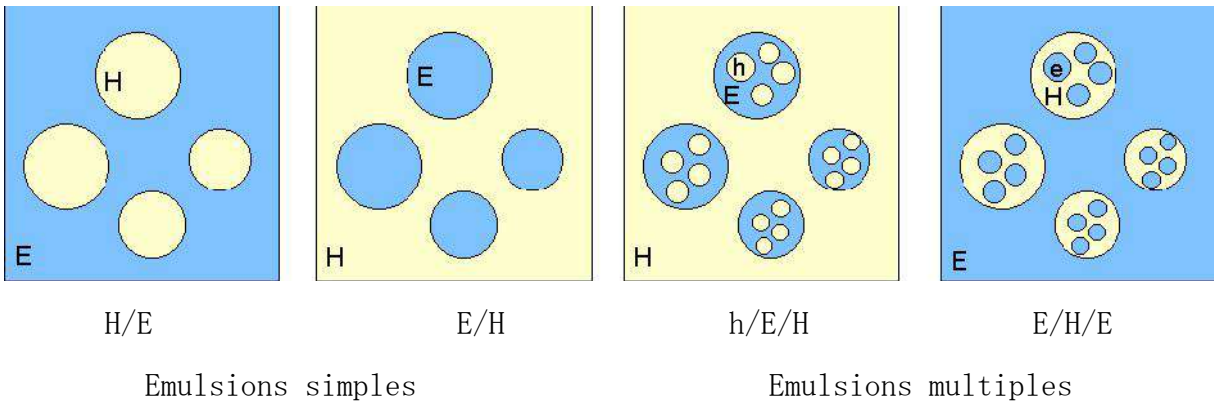


Figure I-18 : Les différents types d'émulsions.

Pour des raisons de clarté dans nos propos sur les émulsions multiples, nous définissons « Gouttelettes » et « gouttes » comme termes consacrés respectivement aux gouttes internes et aux gouttes externes. Les expressions « phase interne » et « phase dispersée » correspondent alors respectivement aux gouttelettes et aux gouttes. [25]

I.3.4 Caractérisation d'une émulsion :

I.3.4.1 Type :

Une propriété importante d'une émulsion est son type : H/E, E/H ou éventuellement émulsion multiple. Déterminer le type d'une émulsion revient à caractériser la phase externe.
Il y a différentes méthodes pour le déterminer. Le contact avec l'émulsion se faisant par la phase externe, les propriétés de mouillabilité et de dispersion sont celles de la phase continue. Par exemple, une petite quantité d'émulsion H/E va s'étaler sur un substrat hydrophile comme un morceau de verre propre ou de papier filtre, alors que l'émulsion E/H ne s'étalera pas. Si une petite quantité d'émulsion H/E est versée dans un milieu aqueux, sa phase externe va se dissoudre dans la phase aqueuse et les gouttelettes d'huile vont se disperser, ce qui n'est pas le cas pour une émulsion E/H. On peut aussi utiliser la méthode des colorants, c'est-à-dire

qu'on ajoute à l'émulsion un colorant liposoluble en poudre (du soudan III par exemple) : si l'émulsion est du type E/H, la coloration se propage dans l'émulsion, si elle est du type H/E, elle ne s'étend pas. On a des phénomènes inverses avec un colorant hydrosoluble (érythrosine ou bleu de méthylène).

Ces méthodes sont simples et rapides pour caractériser la nature de la phase externe. [26]

I.2.4.2 Taille des gouttes :

Après avoir caractérisé le type de l'émulsion, la seconde information importante est la taille des gouttes de la dispersion, l'émulsion qui en résulte est un système polydispersé dans lequel coexistent des petites et des grosses gouttes. Cet équilibre dépend de l'agitation, de la viscosité, de la température et de la formulation. La meilleure description consiste à donner une distribution de ses tailles de goutte qui traduit un inventaire statistique de la fragmentation de la phase dispersée.

La taille des gouttes peut être mesurée par plusieurs techniques : turbidité, diffraction laser, sédimentométrie, atténuation ultrasonore, comptage individuel ou fractionnement capillaire. La diffraction laser est aujourd'hui la méthode la plus répandue. [26]

I.2.4Propriétés des émulsions huileuses:

- 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.
- Les systèmes E/H sont souvent utilisés comme bases pour des crèmes protectrices (avec une teneur en eau faible) pour des crèmes pour bébés. [28]

I.2.5 Stabilité :

Les émulsions, contrairement aux microémulsions, sont thermodynamiquement instables car leur décomposition résulte d'une diminution d'énergie libre. Cependant les mécanismes cinétiques impliqués dans la démixtion des 2 phases peuvent être si lents que l'émulsion peut être considérée comme stable.

La stabilité d'une formulation revêt plusieurs aspects : physiques, chimiques et microbiologiques. Pour être stable physiquement, l'émulsion ne doit pas montrer de démixtion, qui peut être provoquée soit par de la coalescence, soit par un phénomène de crémage/sédimentation. La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie. [26]

➢ Sédimentation et crémage

Ce mécanisme résulte de la différence de densité entre phase dispersée et phase continue. On parle de crémage quand il s'agit d'une ascension de la phase dispersée et de sédimentation quand la phase dispersée chute (figure I-19). C'est un phénomène réversible : l'interface existe toujours, il suffit d'agiter pour revenir à l'émulsion. [26]

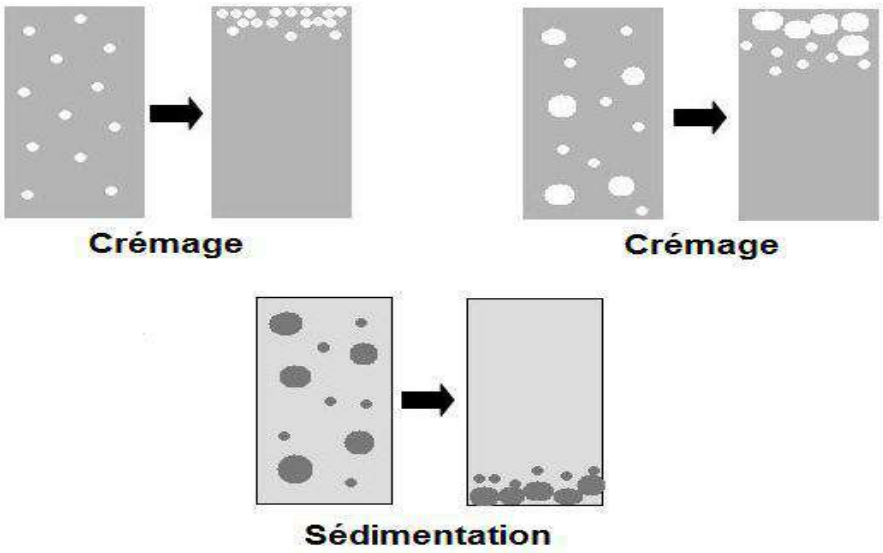


Figure I-19 : Phénomènes de crémage et de sédimentation

➢ Floculation

Ce mécanisme résulte de l'agrégation des gouttelettes due aux interactions attractives. L'énergie d'interactions entre les particules est due à la somme des forces de répulsions électrostatiques et au potentiel d'attraction de type Van der Waals. Ce phénomène peut être

réversible lorsque l'attraction est peu énergétique ou irréversible lorsqu'elle est très énergétique (figure I.20). [26]

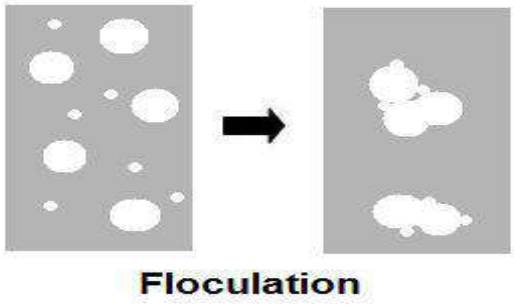


Figure I-20 : Phénomène de floculation

- **Coalescence**

Ce mécanisme, irréversible, résulte de la rupture du film interfacial entre les gouttes de la phase dispersée. Deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse.
Le processus se répétant, l'aire interfaciale devient de plus en plus petite et la phase dispersée démixte, et à terme on revient au système diphasique de départ (figure I.21). C'est un processus énergétiquement favorable. [26]

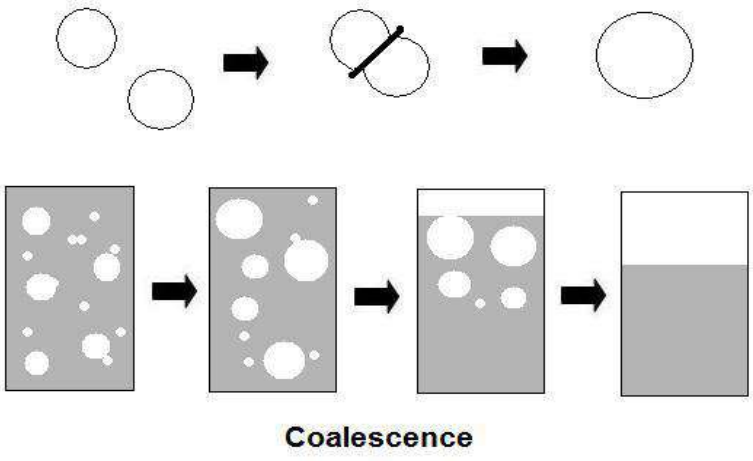


Figure I-21 : Phénomène de coalescence

➢ 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 la dépendance de plusieurs facteurs qui sont. [27]

- La proportion et la nature de la phase dispersée.
- La température.

La nature et l'hydrophile de l'émulsionnant.

I.4 microémulsions :

I.4 .1Définition :

Le terme de microémulsion a été introduit en 1959 par Schulman pour décrire des émulsions transparentes. Le plus souvent, les microémulsions sont décrites comme des systèmes diphasiques composent de gouttelettes très fines, Mais une autre description les microémulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et d'amphiphile qui forment une phase unique a l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse et la description la plus satisfaisante admet plusieurs structures en équilibre : une structure de type biphasique, avec des microgouttelettes dispersées (figure I.22).[24]

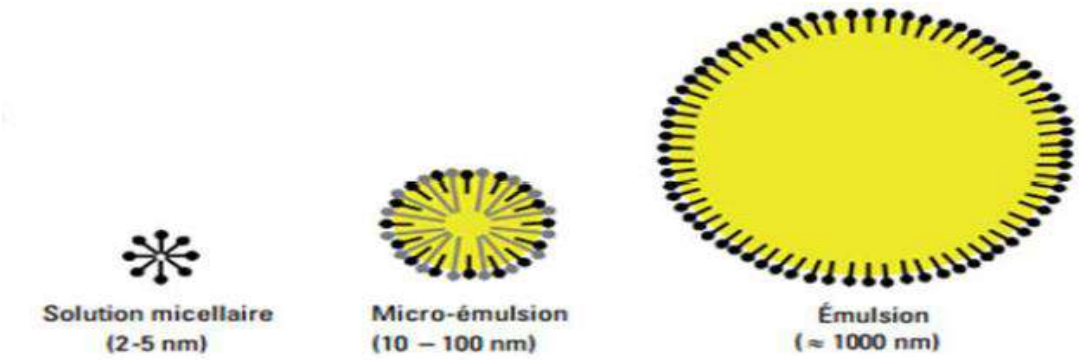


Figure I-22 : Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une Émulsion. [24]

I.4.2 Propriétés des microémulsions :

- **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. [29]
- **Viscosité :** présentée par les microémulsions bicontinues et les microémulsions qui ne sont pas le siège de phénomènes de percolation est très différent. 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. [29]

  - **Fluidité :** il a été démontré que si une interphase rigide stabilise une émulsion, une trop forte rigidité nuit à la formation d'une microémulsion. [29]
  - **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. [29]
  - **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. [29]
  - **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 (Figure I-23). [29]

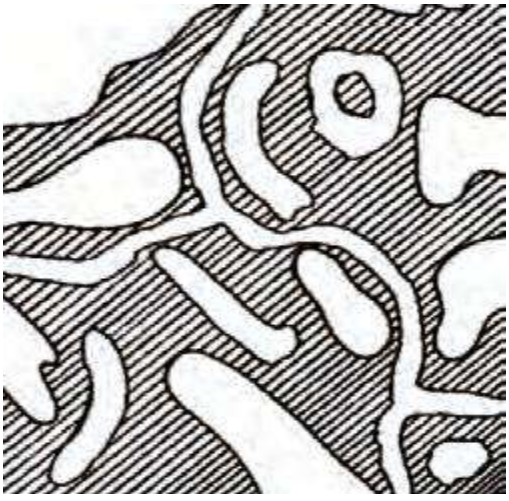


Figure I-23 : Structure bicontinue des microémulsions

- **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. [29]
- **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. [30]
- **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. [30]
- **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. [30]

I.4.3 Paramètres influençant la formation et la stabilité des microémulsions

I.4.3.1 Influence de La salinité :

Le principal intérêt des émulsions et des microémulsions est d'associer deux milieux de polarités très différentes. Il faut donc déterminer le rôle de la force ionique sur la structure des microémulsions. Il y a une augmentation du domaine d'existence des microémulsions avec un faible ajout de sel provoqué par la diminution des interactions entre les particules, puis, lorsque la proportion de sel devient trop importante, les molécules de tensioactifs sont moins ionisés et les forces électriques deviennent faibles : le domaine des microémulsions diminue.[31]

I.4.3.2Influence du cotensioactif:

Le cotensioactif est une molécule 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 alcools, 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 ultrabasses.
- Introduire plus de richesse dans les structures possibles.
- Améliorer la fluidité du film interfacial. [32]

I.4.3. 3Influence de la température :

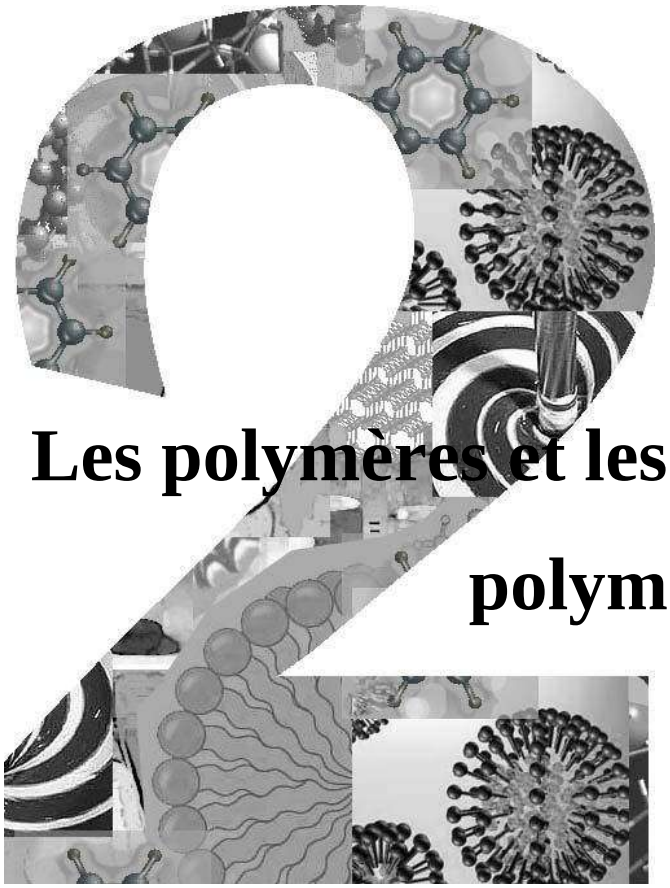
La température influence le comportement des microémulsions puisque la solubilité plus ou moins grande des agents émulsifiants en dépend. L'élévation de température tend à diminuer la tension interfacial donc à favoriser la dispersion : en effet, l'énergie cinétique des molécules augmentant, l'attraction 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. [31]

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). [32]

I.5 Conclusion :

- La stabilité des liquides dispersants des agents de surface due aux zones interfaciales jouent des rôles très importants.
- Les tensioactifs sont présents dans des nombreux produits d'usage quotidien tel que les industries pharmaceutiques, cosmétologique ainsi qu'en agriculture…. etc.
- 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 interactions entre les particules dans les émulsions sont très importantes pour la stabilité et la texture des produits.

CHAPITRE



Les polymères et les effets combinés polymères/tensioactifs

II.1.Introduction :

Les matériaux polymériques sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Ce chapitre a pour objet une présentation de la principale généralité sur les polymères. [33]

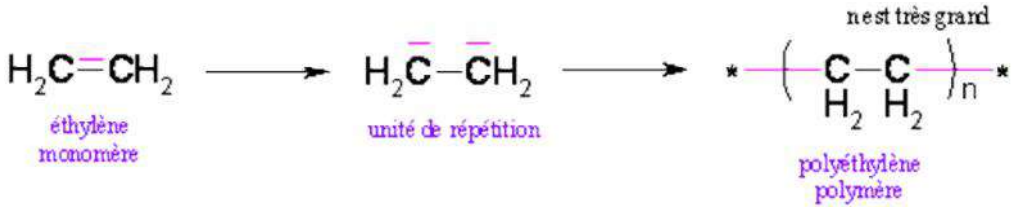
L'utilisation d'un polymère combiné avec un tensioactif a un effet recherché important : c'est d'avoir un bon comportement rhéologique.

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 .

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]

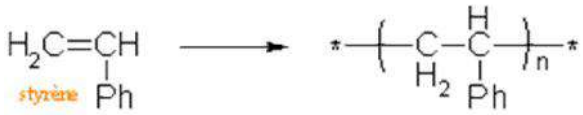
II.2. Définition :

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs molécules appelées monomères (qui sont également nommées motifs), tel que le polyéthylène synthétisé par polymérisation du monomère éthylène. [17]

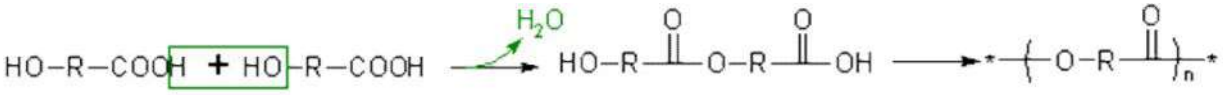


CH_2-CH_2- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison. [34]



Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères : [34]



II.3. Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

II.3.1 Selon leur nature chimique : On distingue :

II.3.1.1 Polymères minéraux :

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre…Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile). [35].

II.3.1.2 Polymères organiques :

C'est la classe la plus riche comme : les polydiéne, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyles. [35].

II.3.1.3 Polymères mixtes :

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones. [35].

II.3.2 Selon l'origine :

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques : [35]

II.3.2.1 Les polymères naturels :

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur importance économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur à assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années.

Exemples :

- Les polysaccharides (cellulose, amidon…).
- Les protéines (la laine, la soie …).
- Le caoutchouc naturel... [35].

II.3.2.2 Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels)

Sont obtenue par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemples :

-Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose …etc.).
-l'ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre). [35].

II.3.2.3 Les polymères synthétiques :

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. [35].

II.3.3 Selon leur domaine d'application :

On regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

II.3.3.1 Les polymères de grande diffusion :

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette Catégorie d'une importance économique considérable. [35].

II.3.3.2 Les polymères techniques :

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques…) pour nombreuses application ; les polyamides, les polyacétales…fond partie de cette famille. [35].

II.3.3.3 Les polymères spéciaux :

Ou polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. [35].

II.3.4 Selon leur structure des chaines : (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

II.3.4.1 Polymères linéaires ou monodimensionnels :

Pour lesquels, chaque chaine macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère, chaines polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité. [35].

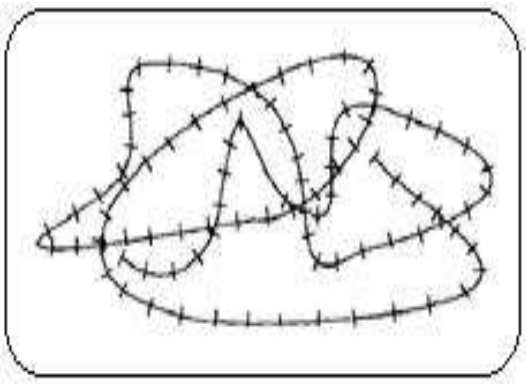


Figure. II.1: Représentation de la chaine d'un polymère linéaire.

II.3.4.2 Polymères bidimensionnels :

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine…) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples. [35]

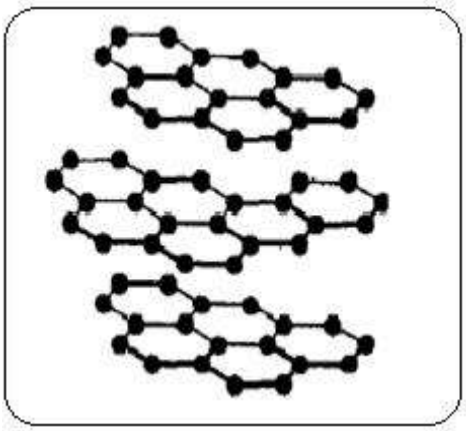


Figure. II.2: Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel : le carbone graphite.

II.3.4.3 Polymères tridimensionnels :

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnels), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. [35]

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seul macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel peut été représenté sur la (figure II.3). [35]

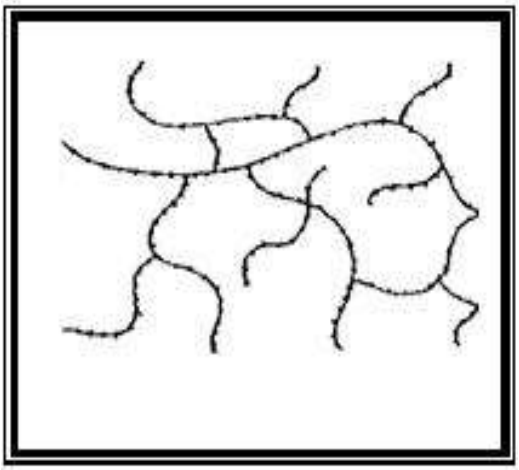


Figure. II.3: Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

II.3.5 Selon leur comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

•Les thermoplastiques.

•Les thermodurcissables,

•Les élastomères,

•Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaine ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité. [35]

II.3.6 Selon les usages technologiques :

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.
- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.

- Caoutchoucs naturels. [35]

II.4 Caractéristiques des polymères

La taille de la molécule d'un polymère est caractérisée soit par sa masse moléculaire M, soit par son degré de polymérisation.

II.4.1 La masse moléculaire :

De nombreuses propriétés de polymères dépendent de la masse moléculaire dont la valeur évolue de quelques milliers à plusieurs millions.

Pour un échantillon de polymère qui est un mélange de N_i chaînes de masse M_i, on distingue : [34]

La masse en nombre $\overline{M_n}$ d'un échantillon est :

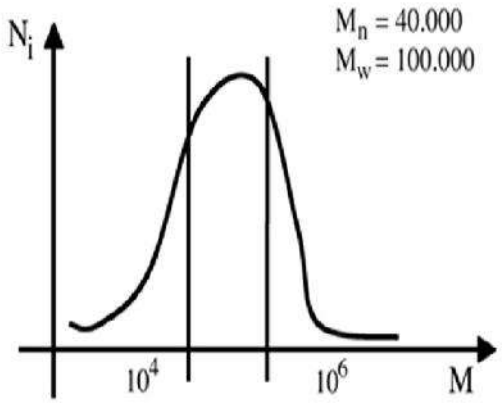
$$\overline{M_n} = \frac{\text{masse totale des chaines}}{\text{nombre total des chaines}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

La masse moyenne d'un polymère $\overline{M_w}$ en poids est : [34]

$$\overline{M_w} = \sum_i w_i M_i$$

Où w_i est la fraction massique et $w_i = \frac{C_i}{C}$

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$



$$M_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i}$$

$$M_w = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i}$$

Figure II.4 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé.

II.4.2 Le degré de polymérisation :

Le degré de polymérisation est le nombre « n » de molécules de monomères formant la macromolécule de polymère.

On appelle $\overline{DP_n}$ le degré de polymérisation. Il est égal à : [34]

$$\overline{DP_n} = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M_n}}{m}$$

II.5 Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,…..), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées). [35]

II.5.1 Propriétés physiques des polymères :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques. Une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport : résistance à la traction / masse volumique, certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone). [35]

II.5.2 Propriétés thermiques :

II.5.2.1 La température :

La température de transition vitreuse **"Tg"** et la température de fusion **"Tf"** sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement. [11]

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique. [35]

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température. [35]

II.6 Les interactions polymères/tensioactifs :

II.6.1 Différents types d'interactions en solution aqueuse :

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 [36] :

a- Les interactions électrodynamiques :

Elles décrivent les interactions d'attraction entre atomes, parmi ces interactions, on peut cite [39] :

- 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 à la force de cohésion de Vander Waals qui sont fonction de la distance entre les deux particules. [37]

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 chauvechement se traduit par une interaction répulsive entre les surfaces. [38]

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 [39].

d- Mouvement thermique brownien :

Généralement, le mouvement brownien a toujours lieu à des températures supérieures à 0K dans les suspensions de macromolécules et de particules, où elles sont dotées d'une énergie libre du mouvement [39].

II.6.2 Influence du polymère sur les caractéristiques d'un tensioactif :

a. La tension superficielle et interfaciale d'un système polymère/tensioactif :

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).

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

−Effet de polymère sur un 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 II.5). [39]

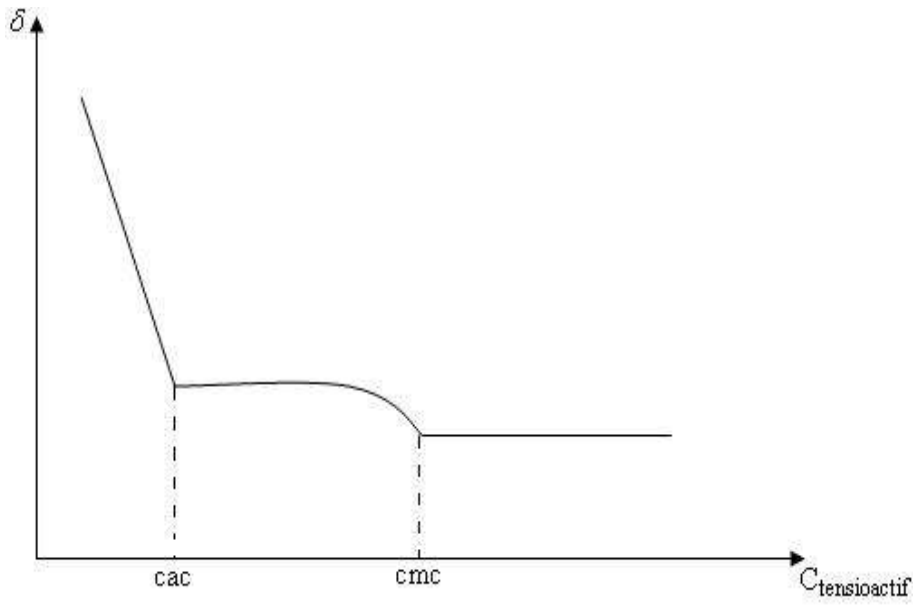


Figure II.5 : Représentation schématique d'une tension superficielle pour un mélange tensioactif/polymère

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

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) qui 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 à la première concentration micellaire critique [40].

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 II.6), après la saturation des molécules du polymère en tensioactif, les molécules tensioactives libres tendent à former des micelles libres.

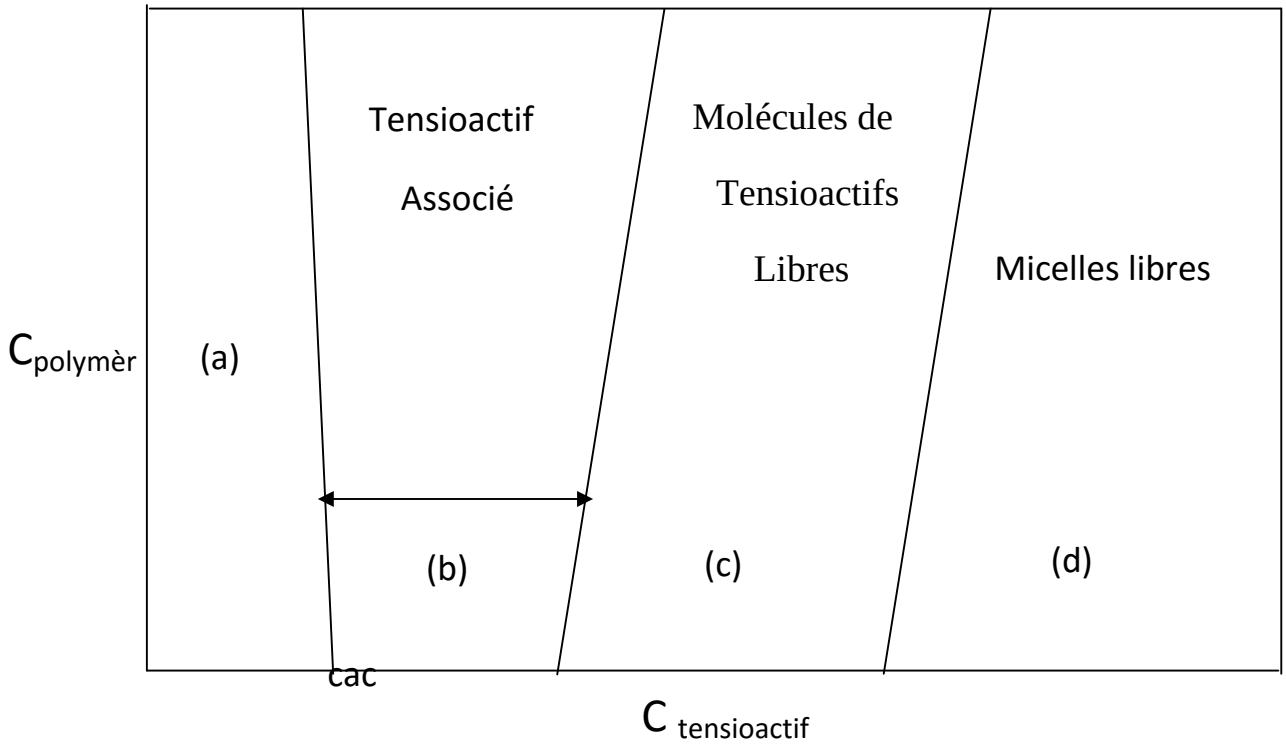


Figure II.6: Association entre un tensioactif et un homopolymère [40].

c- Viscosité et comportement rhéologique d'un mélange polymère/ tensioactif :

L'addition du tensioactif aux solutions de polymère ou inversement, entraîne une augmentation importante de la viscosité [39], 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. [41]

La variation de la viscosité dans le cas d'un mélange de polyélectrolyte 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 polyélectrolyte. [42]

d- Comportement de phase d'un système polymère/tensioactif :

Plusieurs études ont été menées pour modéliser le comportement de phase d'un système polymère/tensioactif, où les micelles sont modélisées comme étant un deuxième polymère.

Pour un mélange polymère/tensioactif on distingue deux types de séparation de phases : ségrégative et associative. S'il n'y a pas d'interactions attractives, la séparation de phase est de type ségrégative, tandis que, s'il existe de fortes attractions entre les deux substances, la séparation de phase sera de type associative, où une phase concentrée des deux substances et en équilibre avec une phase diluée.

Par analogie à un mélange de deux polymères, le système polymère/tensioactif est caractérisé par le degré de polymérisation, qui est un facteur important dans le phénomène de séparation de phase. Ce facteur constant dans le cas d'un mélange de polymères dépend des conditions opératoires : température et concentration en électrolyte, car l'augmentation des micelles non ioniques dépend de la température et celle des micelles ioniques dépend de la concentration d'électrolyte [39]. Pour un mélange de polymère non ionique et tensioactif non ionique, la séparation de phases est ségrégative pour les faibles températures et associative pour les hautes températures, ceci est dû aux associations hydrophobiques [40].

II.6.3 Différentes association polymère-tensioactif :

Les associations polymères-tensioactifs sont classées en deux grandes familles : [40]

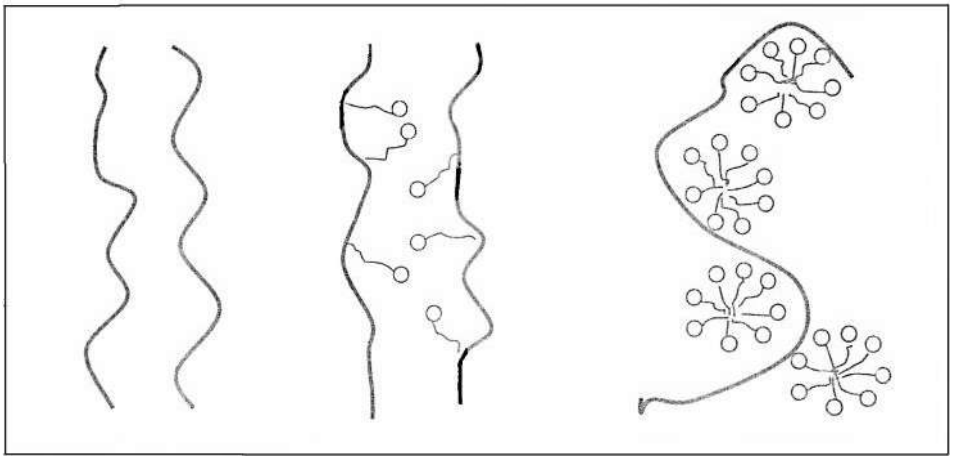
- Les associations polymères non ioniques / tensioactif :
  - Polymère non ionique / T.A anionique.
  - Polymère non ionique / T.A cationique.
  - Polymère non ionique / T.A non ionique.
- Les associations polymères ioniques / tensioactifs ioniques (de charge opposée) :
  - Polymère anionique / T.A cationique.
  - Polymère cationique / T.A anionique.

II.6.4 Structure des complexes polymèresJtensioactifs anioniques :

La structure des complexes polymères–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 II.7).

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.



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

Figure II.7: Modèles d’associations (polymères/tensioactifs en milieu aqueux). [43]

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 renforcée quand, à l’interaction hydrophobe s’ajoute une interaction hydrophile, c’est le cas de PVP (Polyvinylpyrolidone) 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. [44]

II.6.5. Intérêt des interactions polymère/tensioactif :

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 [39].
- 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 [40].
- 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 [45].

II.6.6 Applications des systèmes polymère/tensioactif :

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

a- Domaine pharmaceutique :

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).

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 de sa solubilité et/ou de l'amélioration de ces caractéristiques rhéologiques [39].

b- Domaine agroJalimentaire :

Pour certaines émulsions alimentaires (comme les sauces cuisinées) ont une durée de vie faible et sauvant 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 de 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 [39].

c- Domaine pétrolier :

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 II.8), 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 [46].

II.7 Généralités sur les polysaccharides :

II.7.1 Définition :

Les polysaccharides sont des macromolécules de nature glucidique composées essentiellement d'oses lies par des liaisons de nature glucosidiques. Les polysaccharides sont constitues de polymères de masses moléculaires différentes, le nombre de monomères constituant un polymère pouvant varier au sein d'un même échantillon. Des ouvrages (Glyn and Williams, 2000, Walter, 1997, Colonna and Thibault, 1986) peuvent être consultes sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des polysaccharides. [47]

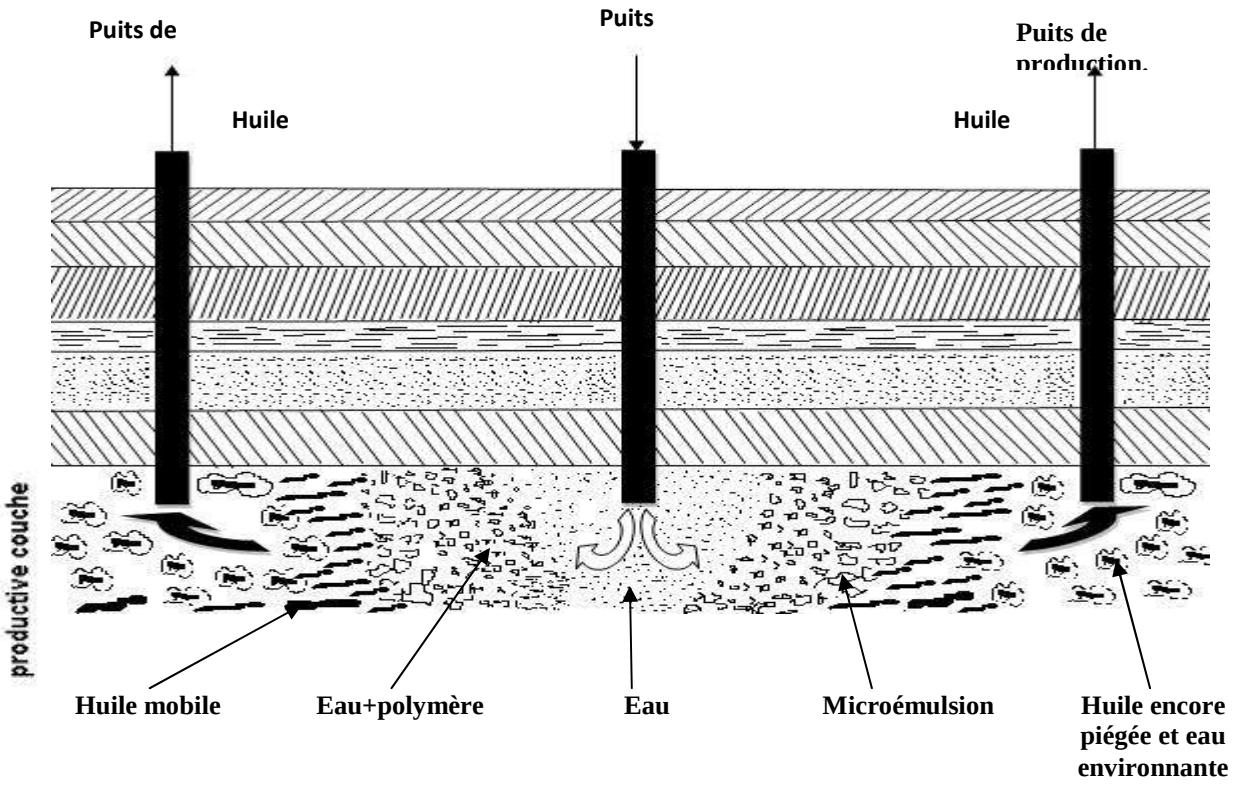


Figure II.8: Récupération du pétrole par un procédé chimique (microémulsion + Polymère) [46].

II.7.2 Dispersion des polysaccharides

Les polysaccharides ont une affinité pour l'eau du fait de la présence des fonctions hydroxyles. Lors de leur dispersion, les polysaccharides peuvent augmenter de volume jusqu'a 10 fois leur volume initial. Cette caractéristique leur confère des propriétés de rétention d'eau. La dispersion des polysaccharides passe par une étape de gonflement des grains, suivie d'une solubilisation complète accompagnée de la structuration finale du mélange (fig. II.9). Il est de ce fait nécessaire d'individualiser les grains de polysaccharides afin de faciliter le gonflement par hydratation avec les molécules d'eau. Pour cela, des agents dispersant peuvent être utilises, qui contribuent a isoler les grains les uns des autres et permettent d'éviter leur agglomération (formation de grumeaux) au contact de l'eau. La formation de grumeaux peut également être limitée en ajoutant lentement la poudre de polysaccharide dans un liquide soumis à une forte agitation.

La solubilité des polysaccharides dépend de leur structure moléculaire. La présence de ramifications augmente leur solubilite. Les polysaccharides portant des charges électriques sont solubles sous forme saline, et deviennent insolubles sous forme acide.[47]

II.7.3 Propriétés fonctionnelles des polysaccharides

Les polysaccharides possèdent différentes propriétés qui sont exploitées dans différents domaines industriels. Ils peuvent développer des viscosités élevées pour de faibles concentrations. De ce fait, ils sont largement utilises comme agent texturant ou stabilisant dans l'industrie alimentaire, cosmétique, pharmaceutique. Leurs propriétés rhéologiques dépendant du temps (thixotropie) sont également exploitées dans la formulation des peintures. Ils possèdent également des propriétés de rétention en eau utilisées en pharmacologie. En outre ils possèdent des propriétés d'adhérence utilisées dans les encres à imprimer.

Des fortes sollicitations telles que les forts cisaillements des solutions des polysaccharides peut entrainer une dégradation mécanique qui peut résulter d'une dépolymérisation, qui peut entrainer une modification des propriétés rhéologiques de la solution. [47]

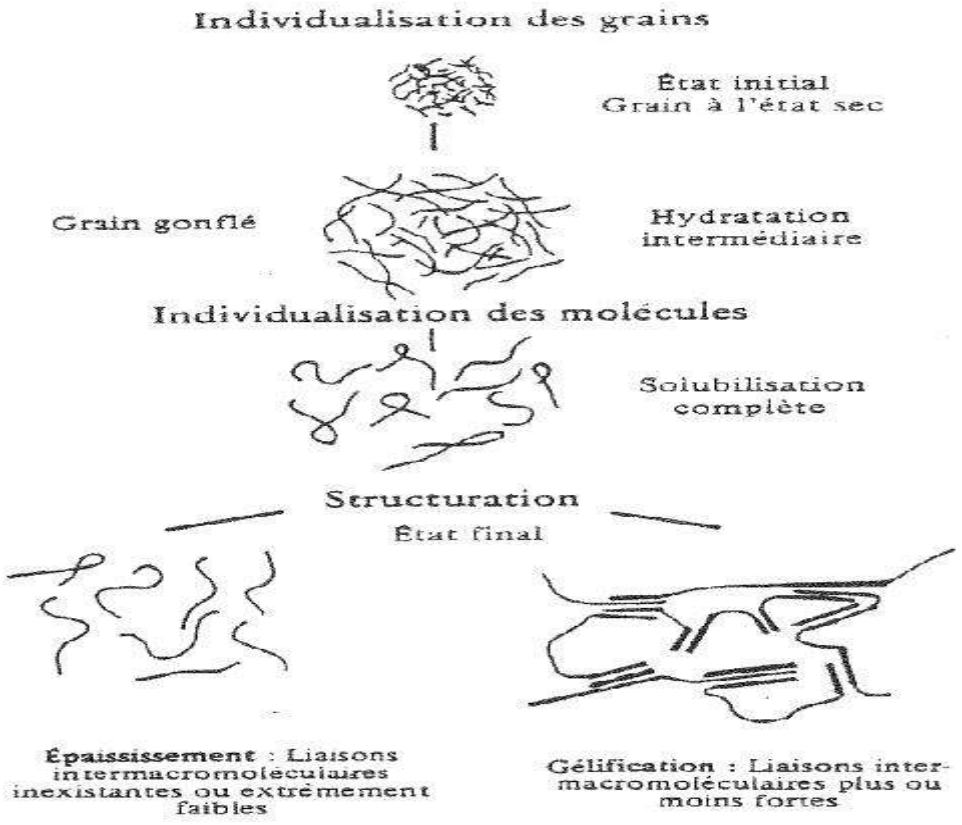
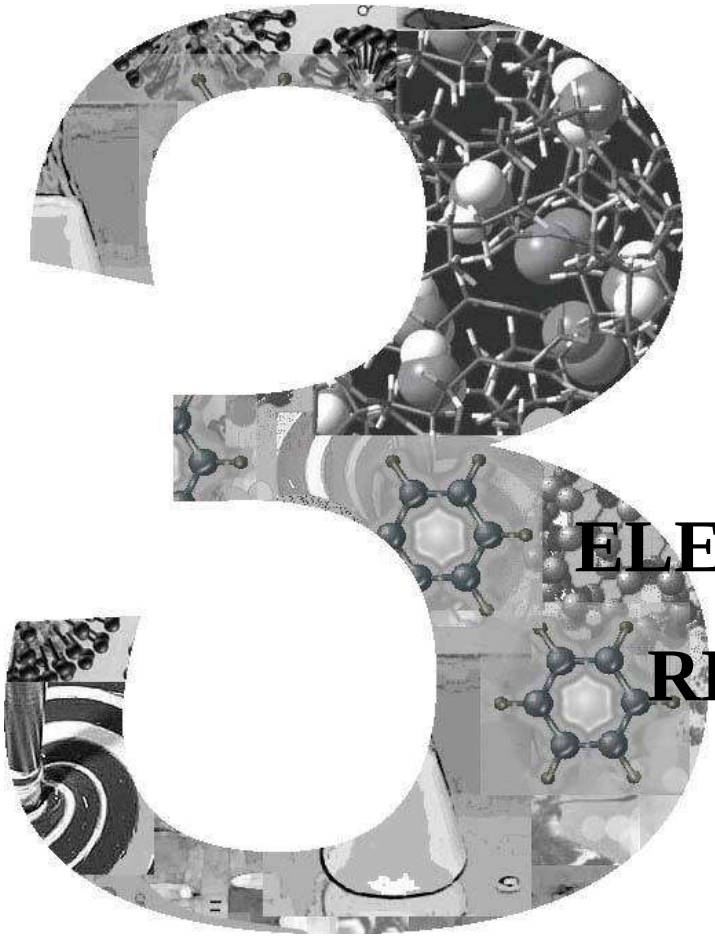


Figure II.9 : Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse (Colonna and Thibault, 1986)

II.8 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.

CHAPITRE



ELEMENTS DE RHEOLOGIE

III.1. Introduction :

La rhéologie désigne la science qui étudie les phénomènes de déformation de la matière sous l'effet de contraintes. Cette définition pose l'étendue qu'occupe cette science. En effet, pour une échelle d'observation particulière, la matière est continuellement en mouvement. La définition la plus large pourrait être la suivante : [54]

III.2.Definition :

La rhéologie est une branche de la physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps. [53]

III.3. Principales grandeurs de la rhéologie :

III.3.1. Contrainte de cisaillement τ :

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). [54]

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

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

III.3. 2. Déformation et vitesse de cisaillement :

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.[54]

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.1). 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 :

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

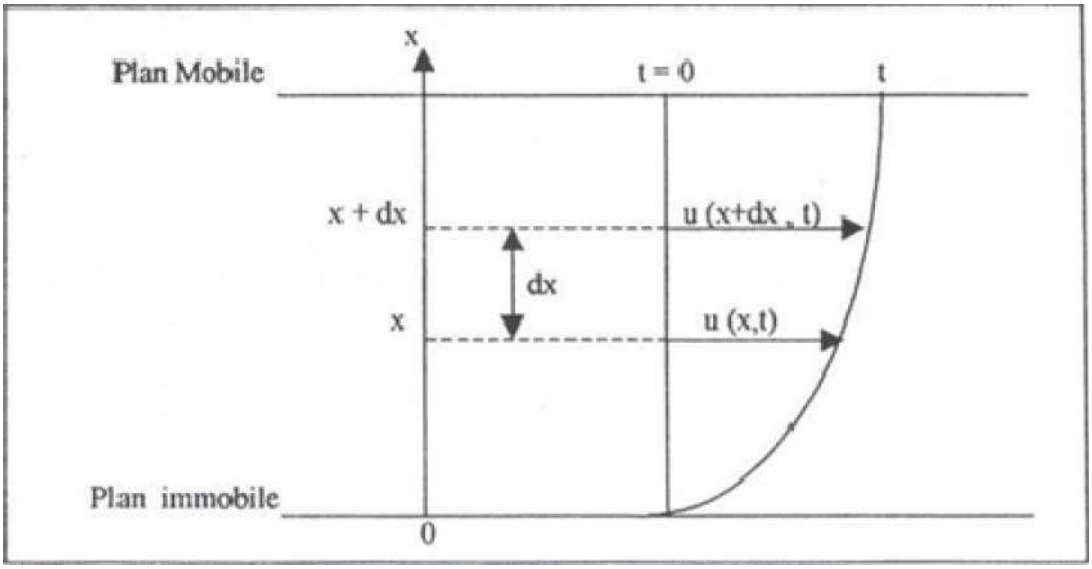


Figure (III.1) : un matériau cisaillé entre deux plans parallèles l'un mobile et l'autre fixe.

b) Vitesse de cisaillement :

La vitesse 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}.

III.4. Equation rhéologique d'état, rhéogrammes :

a) Equation rhéologique d'état :

Il existe en rhéologie une relation entre la déformation de 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 :[54]

$$\gamma = f(\tau) \qquad \text{(III4)}$$

b) Rhéogrammes :

Les courbes qui traduisent graphiquement l'équation rhéologique d'état sont appelées rhéogrammes, parmi eux les plus utilisés sont :

- Les graphes (τ, γ) à pressions et température extérieurs constantes.
- Les graphes (τ,$\dot{\gamma}$) à pressions et température extérieurs constantes.
- Les graphes (τ, t) traduisant l'évolution de τ au cours du temps, à température et pression extérieures constantes, lorsque une déformation $\dot{\gamma}$ imposée à l'instant initial t=0 et maintenue constante (essai de relaxation).
- Les graphes ($\dot{\gamma}$, t)) traduisant l'évolution de $\dot{\gamma}$ au cours du temps, à température et pression, , lorsque la contrainte est appliquée à l'instant t=0 et maintenue constante :essai de fluage.[54]

III.5. Viscosités μ :

Il convient de définir en premier lieu ce qu'est un fluide ,u n fluide est un corps susceptible de se déformer indéfiniment dès lors que la résultante des forces appliquées n'est pas nulle.[55]

III.5.1. Définition de la viscosité :

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.[55]

III.5.2.Différents coefficients de viscosité :

a) Viscosité absolue η : (dynamique)

Elle est définit par la relation :

$$(\mu)\ \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \text{(III.5)}$$

Où η n'est fonction que de la température et de la pression extérieures.

Son unité est le (Pa.s) dans le système MKSA.

b) Viscosité apparente η_{app} :

Par analogie avec les fluides newtoniens, on traduit la notion de la viscosité apparente η_{app} comme étant le rapport entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ correspondante, où η_{app} est une fonction de la température T et de la pression extérieure, mais aussi de la contrainte de cisaillement, ou encore selon un point de vue tout à fait équivalent, de la vitesse de cisaillement.

c) Viscosité cinématique:

Ce coefficient est définit par la relation suivante :

$$\nu = \mu/\rho \qquad \text{(III.6)}$$

Où ρ est la masse volumique du fluide.

Son unité est le m^2/s dans le système MKSA

d) Viscosité relative μ_r :

Elle est définit comme étant la viscosité d'un liquide donné par rapport à celle d'un autre liquide de référence.

Elle est donnée par la relation suivant :

$$\mu_r = \mu / \mu_s \qquad \text{(III.7)}$$

Avec μ_s : viscosité du solvant.

Ces coefficients de viscosité sont des grandeurs physiques qui jouent un rôle très important en rhéologie. Leur connaissance suffit parfois à caractériser de façon précise le comportement rhéologique du fluide

III.6.Classification des fluides en fonction de leur comportement rhéologique :

La rhéologie est une science physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées. Le terme rhéologie fut inventé , du mot grec signifiant écoulement.

On distingue trois catégories principales de fluide, selon la nature des paramètres qui influe sur l'aspect de courbe de l'écoulement :

- Les fluides indépendants de temps.
- Les fluides dépendants de temps.
- Les fluides viscoélastiques.

III.6.1. Les Fluide indépendant de temps :

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.[55]

Leur équation générale s'écrit :

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}) \qquad \text{(III.8)}$$

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 :

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

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 :

$$\tau = \mu_a \qquad \text{(III.10)}$$

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.2)).

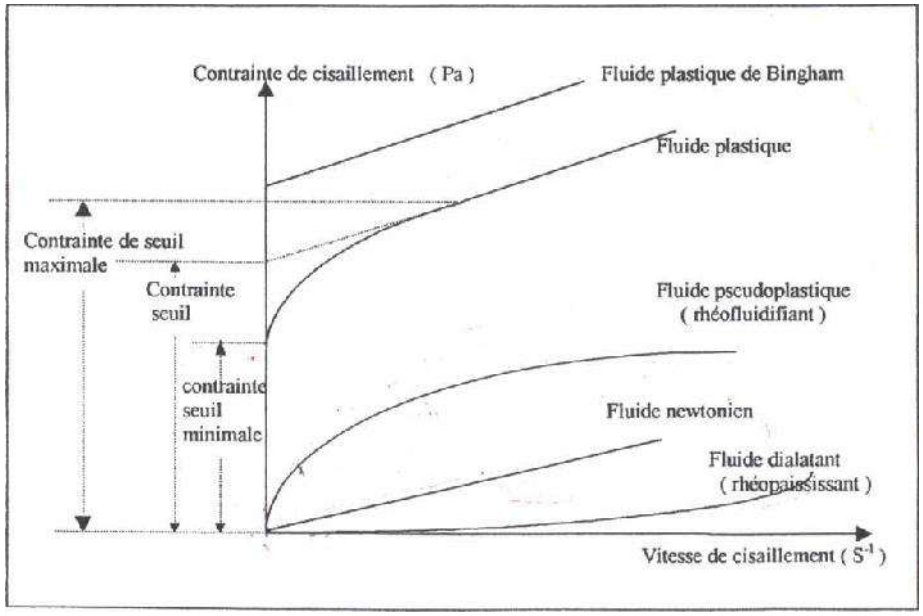


Figure (III.2) : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents types de fluides.

b.2) Les fluides sans contrainte seuil :

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.3)).

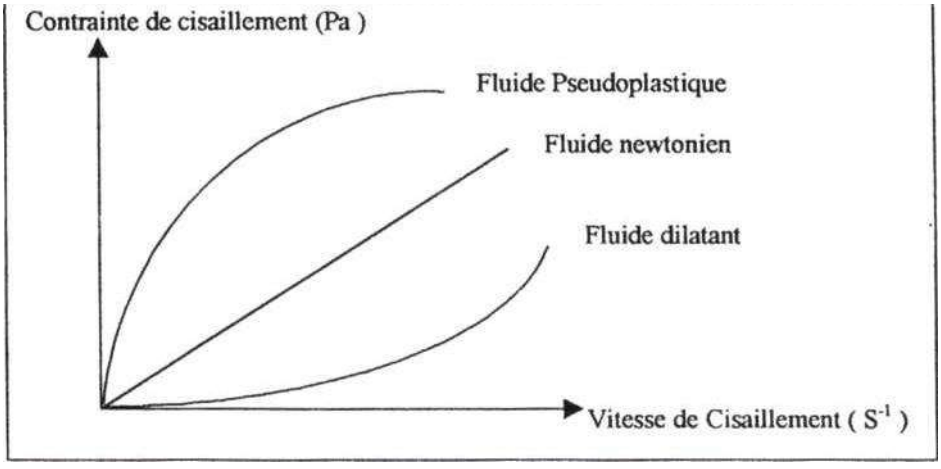


Figure (III.3): Rhéogramme des fluides sans contrainte seuil.

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 [56].

La viscosité apparente de tels fluides diminue progressivement lorsque la vitesse de cisaillement augmente (figure (III.4)).

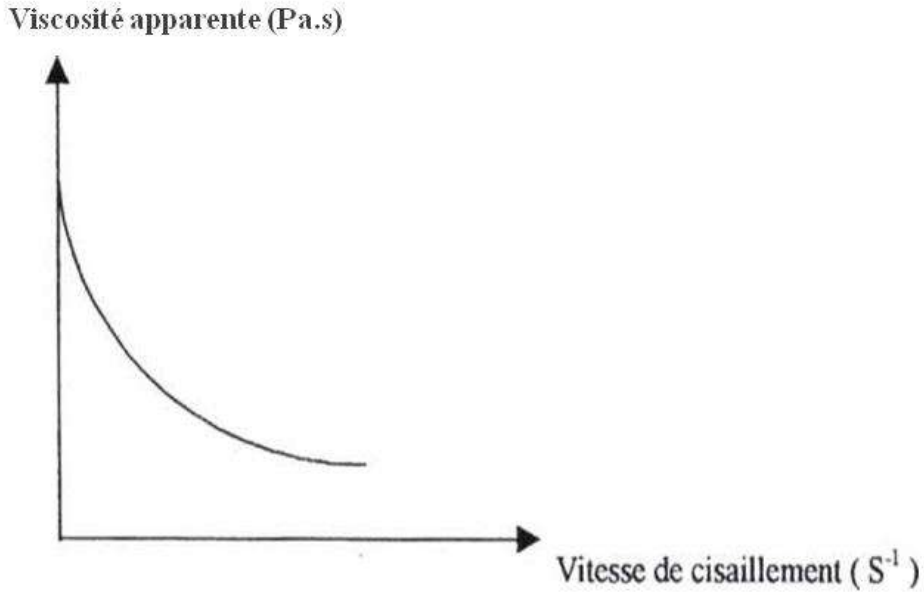


Figure (III.4) : Courbe de viscosité d'un fluide pseudo plastique.

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

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

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 fia croît avec la vitesse de cisaillement γ (figureIII.5).

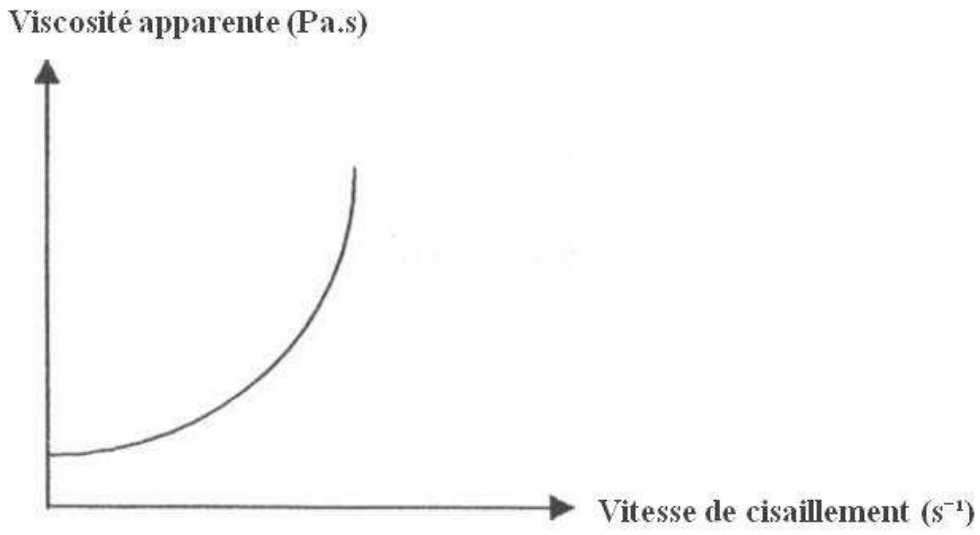


Figure (III.5) : Courbe de viscosité d'un fluide dilatant.

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

III.6.2. Les fluides dépendants du temps :

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 :[57]

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

a) Les fluides thixotropes :

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 [57].

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 :

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 :

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 [58,59].

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.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 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.

CHAPITRE



PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1 Introduction :

L'objectif de ce travail, consiste en une caractérisation physico-chimique et rhéologique d'un système micellaire, c'est donc une étude des effets combinés de trois types de tensioactifs de natures déférentes (tween 80, cetomacrogol et CTAB) en présence d'huile d'olive, cette méthodologie expérimental est basée sur l'établissement d'un plan d'expérience .

Les étapes suivantes on été suivies :

- Etude des effets combinés de trois types de tensioactifs (tween 80, cetomacrogol et CTAB) en présence d'huile d'olive
- Etude de l'effet de variables ou facteurs sur les réponses choisies
- Etude et interprétation des courbes surface de réponse .

IV.2 produits et matériels utilisés :

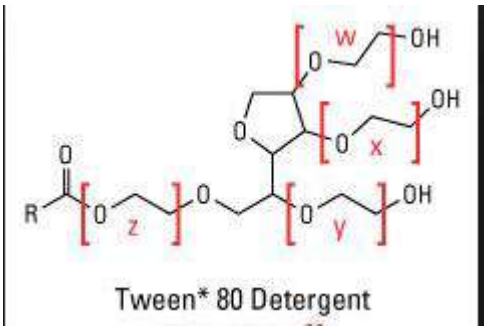
IV.2.1 produits utilisés :

IV.2.1.1 les tensioactifs :

a- Le sorbitane-momolaurat du polyxyéthyléne : tween 80 :

Le tween 80 (polysorbate) est le nom commun de la sorbitane-momolaurat du polyxyéeyhylène (80), c'est un agent tensioactif non ionique largement répondu, qui a une concentration micellaire critique très base, d'environ 2.10^{-5} mol/l il est fourni par FLUKA.

-sa formule chimique est :



X+Y+Z+W= 80 R= $C_{11}H_{23}C$-O-O-$C_{11}H_{23}$

Figure IV.1: formule chimique de tween 80

➢ Propriétés physiques et chimiques :

Forme:	liquide	
Couleur:	jaune	
Odeur:	inodore	
PH à 50 g/l H2O	(20 °C)	5-7
Viscosité cinématique	(25 °C)	300-500 mm2/s
Point de fusion		non disponible
Point d'ébullition		> 100 °C
Température d'inflammation		> 180 °C
Point d'éclair		> 149 °C coupelle fermée
Limites d'explosion inférieure		non disponible
Supérieure		non disponible
Pression de vapeur		< 1.33 hPa
Densité	(25 °C)	1.07 g/cm3
Solubilité dans		
Eau	(20 °C)	soluble
Éthanol	(20 °C)	soluble

➢ Mesures de sécurité :

Les utilisatrices et utilisateurs des tensioactifs doivent recevoir une formation sur les risques et sur l'utilisation sécuritaire du produit, et connaître les procédures appropriées de nettoyage et décontamination. Des mesures de protection doivent être prises lors de la manipulation, portant les équipements de protection individuelle suivants : un sarrau fermé, des chaussures fermées, des gants résistants aux produits chimiques et des lunettes de sécurité adéquates.

➢ Procédures d'urgence suite à l'exposition au tensioactif :

- En cas d'inhalation : faire respirer de l'air frais.
- En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau. Enlever les vêtements contaminés, laver la région affectée avec du savon et de l'eau froide et rincer abondamment au moins 15 minutes.

- En cas de contact avec les yeux : rincer immédiatement et abondamment à l'eau pendant au moins 20 minutes
- En cas d'ingestion: faire boire beaucoup d'eau, ne pas provoquer le vomissement. Consulter un médecin. [49]

b- le bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou CTAB:

Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou CTAB est un détergent ionique (cationique) utilisé comme produit désinfectant dans l'industrie et les hôpitaux. Cette molécule est amphiphile, elle possède une tête hydrophile Br- chargée négativement et d'une longue chaîne hydrophobe $(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3$ est chargée positivement. [48]
Sa formule chimique est :

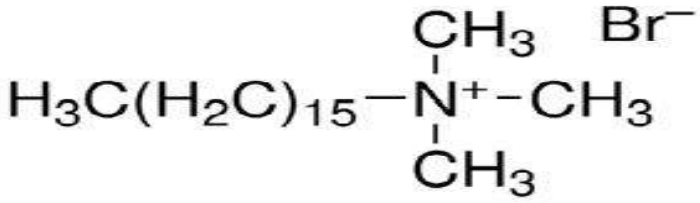


Figure IV.2 : formule chimique de CTAB

- Formule moléculaire brute **:** **(**$(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3Br$
- Masse molaire **:** 364.00 g/mol
- Aspect : poudre ,Couleur : blanc cristallin
- Pureté : 99.95%
- Solubilité : soluble dans l'eau à 20 °C
- CMC : 3.6
- Point de fusion **:** 240 °C
- Fournisseur :FLUKA

- ***Effets aigus*** :

- Irritation grave de la peau, des yeux (brûlures graves) et les membranes muqueuses;
- l'inhalation des poussières peut irriter les voies respiratoires; on se réfère à la toxicité

- des détergents cationiques: si ingéré: nausées, vomissements, corrosion de
- l'œsophage, collapsus, hypotension, convulsions, coma, mort possible. [45]

➢ ***Effets chroniques*** :

- Les solutions aqueuses à 10% sont corrosives pour les membranes muqueuses
- (nécrose possible), les yeux (conjonctives) et la peau. [45]

IV.2.1.2 les polymères :

Le polymère utilisé est le cetomacrogol.

- Formule brute : $(C_2H_4O)\ nC_{16}H_{34}O$
- Nom chimique. Éther de polyéthylèneglycol de monohexadecyl ; A-hexadecyl-ω-hydroxypoly (oxy-1,2-ethanediyl).
- Odeur : odeur d'intrinsèque peu
- Forme : poudre, Couleurs : blanc à jaune pâle
- Solubilité :Soluble dans l'eau, l'éthanol (~750 g/l) TS et acétone R; pratiquement insoluble dans l'éther de pétrole R.
- Catégorie : Agent de surface non ionique.
- Stockage :Cetomacrogol 1000 devraient être conservés dans un récipient bien fermé, protégé contre la chaleur < + 30 ° C.
- Le pH : (20 ° C) 6,0 - 7,5).
- Point d'éclair : 249-251 ° C.
- Densité : (70 ° C) 0,9 - 1,0 g/cm^3.

IV.2.1.3 Huile d'olive:

L'huile utilisée est une huile d'olive d'origine algérienne .C'est la matière grasse extraite des olives (fruits de l'olivier) .Elle est composée essentiellement de : 99% de matières grasses réparties en :

Fraction liposoluble :

- Triglycérides
- Acides gras 1%

Fraction non liposoluble (composants secondaires) : Stérols, phénols,

- Dialcools tri terpéniques.
- Vitamines : A, D, E, K.
- Cires.
- Matières volatiles.

Certains de ces ingrédients fonctionnent comme antioxydants protègent le corps humain contre les dommages qui proviennent de l'oxydation par les radicaux libres.

Les caractéristiques de l'huile d'olive sont les suivantes :

- point de fumée : 210 °C contre 180 °C pour la température normale friture
- densité : 0,92 (1 litre d'huile d'olive pèse environ 920 grammes) ;
- apport calorique : 9 kcal par gramme. [50]

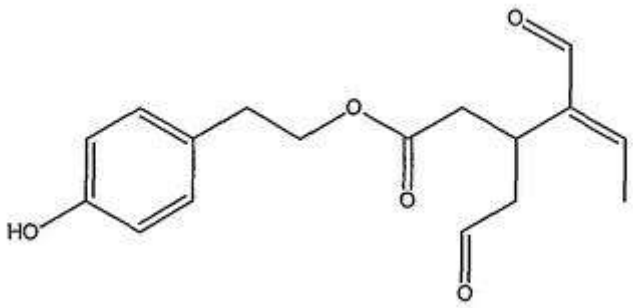


Figure IV.3 : formule chimique d'huile d'olive

IV.2.1.4 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.

IV.2.2 Matériel utilisé :

IV.2.2.1 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.

La variation des valeurs de mesure d'un conductimètre permet de contrôler la qualité de la sonde utilisée et les performances de l'appareil de mesure. On utilise des solutions étalons pour vérifier et calibrer les conductimètres, ceci pour assurer la meilleure qualité de prestation.



Figure IV.4 : Le conductimètre

IV.2.2.2 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 caractéristique « WTW turbe 550 IR » pour vins blancs, rouges ; roses ; de référence 600110.

Ce turbidimètre pour mesures nephelometriques avec calibration automatique 1à3 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 succint intégré est livré avec 3cuves vides et 3étalons (0.02-10.0-1000 NUT).

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



Figure IV.5 : Turbidimètre.

IV.2.2.3 Le viscosimètre:

Le viscosimètre utilisé dans cette étude est de type HAAK RVT5 à mobile tournant, ce dernier permet de déterminer 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 4 mobiles (R6, R12, R30 et R60) 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.



Figure IV.6 : Le viscosimètre

IV.2.2.4 Tensiomètre :

Le tensiomètre utilisé pour évaluer les tensions superficielle et interfaciale un tensiomètre bidirectionnel de type du Nouy 70545 à anneau en platine, la méthode de mesure est basée sur le principe de l'arrachement de l'anneau.



Figure IV.7 : Le Tensiomètre

Mode opératoire :

Les mesures de tension superficielle (γ) ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre dont le principe est basé sur la méthode de Du Noüy et fonctionne sur une plage de valeurs allant de 0 à 90 Dyne/cm avec une précision de 0,05 Dyne/cm.

Techniques :

- Placer un petit cristallisoir rempli de solution sur un support élévateur et suspendre le dynamomètre (100 mN) au-dessus du liquide.
- Suspendre l'anneau à l'extrémité inférieure du dynamomètre et fixer le manchon mobile face au zéro (anneau "mouillé" dans l'air).
- Immerger complètement l'anneau en relevant le support. (L'anneau en platine est immergé dans la solution avec une force ascendante appliquée sur lui).
- Abaisser lentement le support afin de sortir l'anneau du liquide. Le dynamomètre s'allonge sous l'effet des forces de tension superficielle.
- On soulève lentement l'anneau et, au moment de son arrachement de la surface du liquide, on mesure la force F. La force requise pour l'arrachement de l'anneau est égale à la tension superficielle qu'on peut lire directement sur l'appareil étalonné (voir figure *IV* .8), On en déduit une valeur de (γ).

$$F=4\pi r\,\gamma \qquad (IV.1)$$

Avec :

F : la force en mN
r : le rayon de l'anneau en mm
γ : est la tension superficielle en dyne/cm.

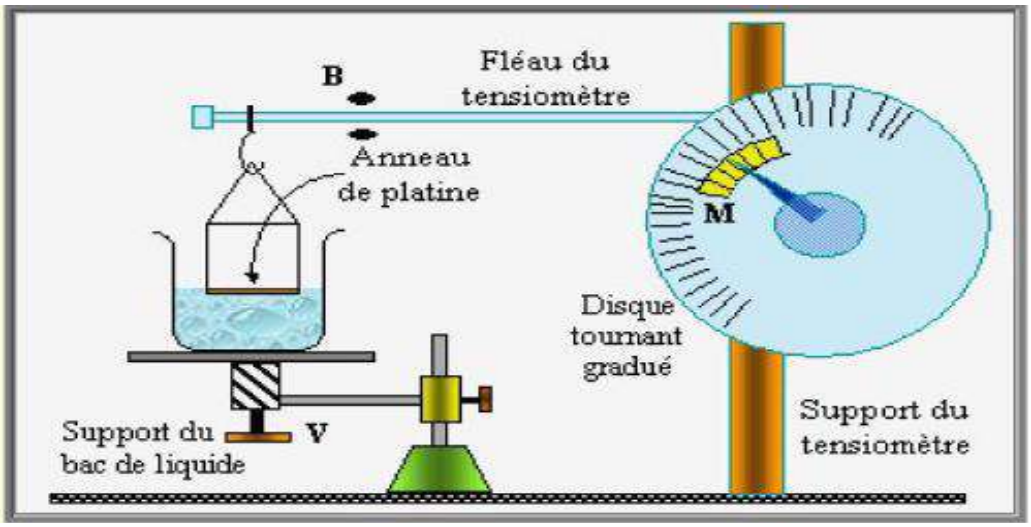


Figure IV.8: Dispositif expérimental représentant la méthode de l'arrachement de l'anneau de Du Nouÿ.

IV.3 la méthodologie expérimentale :

IV.3.1 Introduction :

Les plans d'expériences est un bagage scientifique de toute expérimentation. ces derniers servent à optimiser l'organisation des essais, cette organisation permet d'obtenir un maximum de renseignements avec le minimum d'expériences.ils permettent également d'obtenir la meilleure précision possible sur la modélisation des résultats. La méthode des plans d'expériences est basée sur les règles mathématiques strictes et elle exige une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur.

Cette science de l'organisation des essais et de la modélisation des résultats expérimentaux nécessite une terminologie adaptée, précise et une mise en œuvre rigoureuse.

IV.3.2 Définition des facteurs :

Les variable que l'on désire étudier sont appelées facteur. En général, un facteur varie entre deux niveaux, un niveau supérieur (+1) et un niveau inférieur (-1).les valeurs entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur.

Les facteurs peuvent être quantitative (facteurs dont la valeur est mesurable) ou qualitative (facteurs dont la valeur est non mesurable). [51 ,52]

IV.3.3 définition des réponses :

Le résultat d'une mesure est appelé « réponse expérimentale » ou « réponse » on dit qu'un facteur a un effet sur une réponse si la modification de ce facteur entraine une modification de la réponse.[51]

IV.3.4 surface de réponse :

En l'absence de toute information sur la fonction qui liée la réponse aux facteurs, on se donne, à priori, une loi d'évolution, c'est le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé. La forme la plus générale de ce modèle est : [51]

$$Y=f(x_1,x_2,x_3\ldots..x_k)$$

Y= est la réponse ou la grandeur d'intérêt.

X_K= représentent les niveaux des différents facteurs.

IV.3.5 Les variables centrées réduites :

Le fait d'attribuer la valeur (-1) au niveau bas du facteur et (+1) au niveau haut revient à réalise un changement d'unité de mesure et un changement d'origine qui permettent de traiter tous les facteurs de la même manière .Les variables sont alors dites centrées réduites ou codées. [52]

Pour le passage des valeurs réelles aux valeurs centrées réduites dans le cas de facteurs ayant plus de deux niveaux nous avons :

$$X = \frac{A - A_0}{pas} \qquad \text{(IV.2)}$$

x : est la variable centrée réduite mesurée avec le pas comme unité.

A : est la variable courante mesurée en unités habituelles.

A_0 : est la valeur mesurée en unités habituelles.

Pas : la valeur correspondant à l'unité de la variable centrée réduite mesurée en unités d'origine.

IV.3.6 Effet d'un facteur sur réponse :

L'effet d'un facteur x_i est la comparaison entre la valeur prises par la réponse y lorsque ce dernier passe de niveau (-1) au niveau (+1) .il est caractérisé par une constante notée A_i qui sera :

- Positive si cette variation du facteur est favorable à l'accroissement de la réponse
- Nigative si elle est favorable à la diminution de la valeur de la réponse
- Nulle si elle est sans influence sur le systéme

Cette constante intervient dans le modèle mathématique décrivant cette réponse

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^{K} X_i A_i \qquad \text{(IV.3)}$$

Y : réponse prédite par le modèle

A_0 = constante du modèle elle répond à la moyenne des résultats de mesure

X_i = facteur i

A_i = effet du facteur i

K= nombre de facteurs étudiés

IV.3.7 interaction :

Nous avons une interaction entre deux facteurs ou plus si l'effet de chacun sur la réponse du système dépend des niveaux des autres

IV.3.8 domaine expérimental :

On attribue un axe à la réponse, cet axe est orthogonal à l'espace expérimental. La représentation géométrique d'un plan d'expériences et d'une réponse associée nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental, a chaque point du domaine d'étude correspond une réponse

- plan à un facteur le domaine est un segment de droite
- plan à deux facteurs le domaine est un carré
- plan à trois facteurs le domaine est un cube
- pour un plan à plus de trois facteurs le domaine est un hypercube à plus de trois dimensions

IV.3.9 Expression des coefficients R^2, Q^2 : test de consistance de Fisher, et test de signification de Student 't' :

a/ Expression des coefficients R^2, Q^2 :

La qualité au sens statique des résultats, obtenue à l'issue des ajustements, est conditionnée par le coefficient expliquant la variance R^2, et le coefficient de prédiction Q^2.

La première indique à quel point le modèle explique les valeurs observées. Plus ; il est proche de 1, plus de modèle est bien ajusté (adéquat).

Le second indique la puissance prédictive du modèle. Au delà de 0.7, le modèle présente un bon pouvoir prédictif.[48]

Les expressions mathématiques de ces deux coefficients sont :

$$R^2 = \frac{\sum(Y_i - \bar{Y})^2 - \sum e_i^2}{\sum(Y_i - \bar{Y})^2} \; ; \qquad 0 \leq R \leq 1 \qquad \text{(IV.4)}$$

$$Q^2 = \sum(Y_i - \bar{Y})^2 - \sum\left(\frac{Y_I - \hat{Y}_i}{1 - h_i}\right)^2 ; \qquad 0 \leq Q^2 \leq 1 \qquad \text{(IV.5)}$$

Avec : $\bar{Y}$: moyenne de l'ensemble des réponses Y_i .

e_i : résidu au point i.

$\hat{Y}_i$: Réponse prédite par le modèle au point i.

h_i : la variance de prédiction au point i, c'est la $i^{éme}$ élément diagonal de la matrice $X(X^tX)^{-1}X^t$, ou X est la matrice de calcul des coefficients du modèle.

b/ Test de consistance du modèle (test de Fisher) :

On fait appel au test de Fisher pour vérifier que l'équation est adéquat avec : [52]

$$F = \frac{S^2_{rés}}{S^2_{rep}} \qquad \text{(IV.6)}$$

Avec :

$$S^2_{rés} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(Y_i - Y_i)^2}{N - L} \qquad \text{(IV.7)}$$

Avec :

N : nombre des essais.

Y_i : réponse expérimentale.

Y_i' : réponse calculée.

L : le nombre de coefficients significatifs.

c/ Test de significatifs de Student :

Ce test nous permet de tester la signification des coefficients de régression en utilisant la formule suivante : [52]

$$t_{ij} = \frac{b_{ij}}{S_{bj}} \qquad \text{(IV.8)}$$

Avec :

$$S_{bj} = \frac{S_{repr}}{\sqrt{N}} \qquad \text{et} \qquad S_{repr} = \sqrt{S^2_{rep}} \qquad \text{(IV.9)}$$

$$\text{et} \quad S^2_{rep} = \frac{\sum_i^m (Y_i^{(0)} - Y^{(0)})^2}{m-1} \qquad \text{(IV.10)}$$

Avec : m : le nombre d'essais au point central.

$$\text{Et} \qquad \bar{Y}^0 = \frac{\sum_{i=1}^m Y_i^0}{m} \qquad \text{(IV.11)}$$

Avec : Y_i^0 : représente les réponses au point central.

Si $t_{ij} < t_p$:le coefficient est exclu de l'équation de régression.

t_p : représente la valeur tubulée de test de Student.

IV.3.10 quelques modèles de plans d'expériences :

- Plan factoriel complet.
- Plan D-optimal.
- Plan composites.
- Plan de doehlert.
- Plan de Box-Behnken.

IV.4 Préparation des mélanges :

IV.4.1 Préparation des solutions de tensioactif :

L'ensemble des tensioactifs étant solubles en milieu aqueux à des températures inferieures à 25°C, les solutions (surfactant/eau) ont été préparées à température ambiante.

IV.4.2 établissement de la matrice d'expériences :

Le type de matrice d'expériences qui répond à la stratégie de minimisation d'erreur dans l'estimation des coefficients, ainsi que l'erreur globale.

La matrice contient 16 essais au centre de différents domaines de variation de facteurs pour minimiser l'erreur au centre, et estimer l'écart type des valeurs naturelles.

Le tableau suivant donne la matrice des valeurs codées à cette stratégie. Qui donne les facteurs qui sont définis comme suit :

X_1= représente la concentration massique du CTAB variant entre [0.01, 0.2]%

X_2= représente la concentration massique du TWEEN 80 variant entre [0.01, 0.04]%

X_3= représente la concentration massique du CETOMACROGOL variant entre [0.3, 0.8] %

X_4= représente la concentration massique du Huile d'olive variant entre [0.1, 0.3] %

- La matrice contient 16 essais

Tableau IV.1 : Matrice des valeurs codées

Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	CTAB	TWEEN	HUILE D'OLIVE	CETOMACROGOL
1	N1	12	Incl	-1	-1	-1	-1
2	N2	15	Incl	1	-1	-1	-1
3	N3	8	Incl	-1	1	-1	-1
4	N4	16	Incl	1	1	-1	-1
5	N5	4	Incl	-1	-1	1	-1
6	N6	5	Incl	1	-1	1	-1
7	N7	9	Incl	-1	1	1	-1
8	N8	7	Incl	1	1	1	-1
9	N9	11	Incl	-1	-1	-1	1
10	N10	2	Incl	1	-1	-1	1
11	N11	6	Incl	-1	1	-1	1
12	N12	1	Incl	1	1	-1	1
13	N13	14	Incl	-1	-1	1	1
14	N14	10	Incl	1	-1	1	1
15	N15	13	Incl	-1	1	1	1
16	N16	3	Incl	1	1	1	1

A partir de la matrice codée précédente, on déduit la matrice d'expériences

Tableau IV.2: Matrice d'expériences

Expériens N°	Concentration CTAB	Concentration TWEEN80	Concentration Huile d'olive	Concentration CETOMACCROGOL
1	0.01	0.01	0.1	0.3
2	0.2	0.01	0.1	0.3
3	0.01	0.04	0.1	0.3
4	0.2	0.04	0.1	0.3
5	0.01	0.01	0.3	0.3
6	0.2	0.01	0.3	0.3
7	0.01	0.04	0.3	0.3
8	0.2	0.04	0.3	0.3
9	0.01	0.01	0.1	0.8
10	0.2	0.01	0.1	0.8
11	0.01	0.04	0.1	0.8
12	0.2	0.04	0.1	0.8
13	0.01	0.01	0.3	0.8
14	0.2	0.01	0.3	0.8
15	0.01	0.04	0.3	0.8
16	0.2	0.04	0.3	0.8

IV.4.3 préparation des mélanges relatifs à la matrice :

Les mélanges des solutions aqueuses considérées ont été préparés en faisant dissoudre les quantités correspondantes de CTAB, et TWEEN80, et en mesurant les volumes de TWEEN80, du cetomacrogol et d'Huile d'olive correspondants aux pourcentages massiques suivant la matrice d'expériences donnée par le tableau **(**IV.2**)**

IV.5 Résultat et discussion :

IV.5.1 Etude physico-chimique d'un système (tensioactifs/huile d'olive/polymère/) :

Pour mener notre travail, nous avons choisi les réponses Y_i suivantes :

Y_1 : représente la tensio superficiale (Dyne/cm)
Y_2 : représente la Conductivité (mS/cm)
Y_3 : représente la viscosité (mPa.s)
Y_4 : représente la turbidité (NTU)
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (IV.3) en suivant les valeurs de la matrice d'expériences du tableau (IV.2).

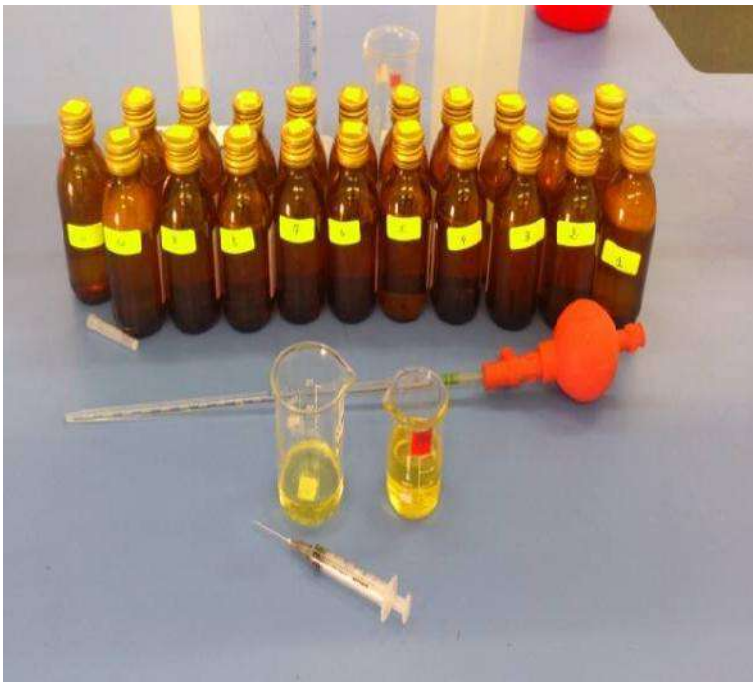


Figure IV.9 : les mélanges préparés.

- Les mélanges préparés sont ainsi agités pendant une durée adéquante

Tableau IV.3: les valeurs des réponses expérimentales

Tension superficielle	Conductivité	viscosité	Turbidité
37,9	300	100	150
37	355	110	184
38,4	365	115	195
36,5	380	125	251
35,4	385	125	268
34,7	390	165	290
39	395	175	300
38	400	185	315
38	345	120	250
36,8	390	165	280
35,5	385	180	278
33,4	425	185	305
32	395	187	285
31,5	425	205	315
32,9	420	220	320
32	435	237	350

IV.5.2 Modalisation en surface de réponse et méthode de régression multilinéaire :

a) Histogramme des valeur de R^2 et de Q^2 :

La détermination des coefficients du modèle polynomial choisi s'effectue par la méthode de régression multilinéaire (MLR), l'histogramme suivant donne les valeurs de R^2 et Q^2 en fonction de tension superficielle, la conductivité, la viscosité et la turbidité. Cet histogramme montre la valeur de la variance R^2 et la prédiction de modèle Q^2.

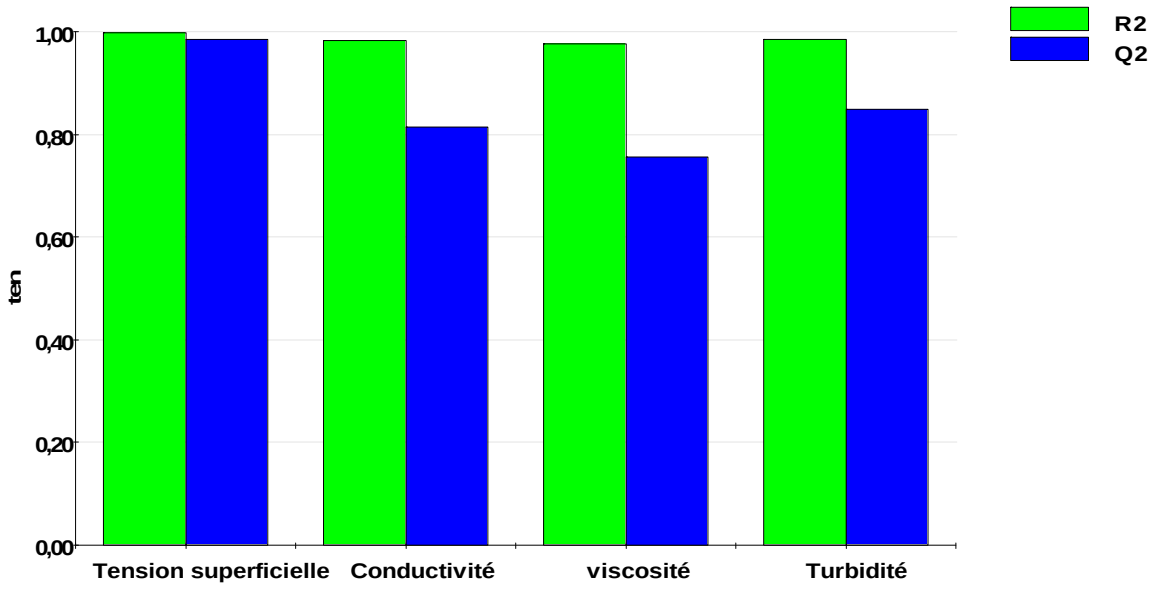


Figure IV.10 : Histogramme de R^2 et Q^2 relatif à la tension superficielle, la conductivité, la viscosité et la turbidité.

b) Etablissement des reponses en fonction des facteurs de formulations :

Les valeurs obtenues de Q^2 et R^2 permettent de dire que le modèle obtenu peut être prédictif à un certain degré (ces valeurs sont résumées dans le tableau suivant) :

Tableau IV.4 : valeurs de R^2 et Q^2 obtenues à partir des résultats expérimentaux

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N
Tension superficielle	0,998517	0,995552	0,984819	2,53137	0,168819	16
Conductivité	0,981779	0,945338	0,813418	34,1504	7,98436	16
viscosité	0,976194	0,928582	0,756226	41,8632	11,1876	16
Turbidité	0,985318	0,955955	0,849658	54,1812	11,371	16

Les modèles polynomiaux donnant les réponses en fonction des variables ou facteurs sont représentés par les équations suivantes :

La tension superficielle:

TS (mN/m) =35,5625+-0,574999 X_1+0,15 X_2+1,125 X_3 +1,55 X_4-0,162499 X_1 X_2+0,187501 X_1 X_3+-0,0125005 X_1 X_4+0,887498 X_2 X_3+-0,7125 X_2 X_4-0,787502 X_3 X_4 **(IV.12)**

La conductivité:

K (mS /cm) = 386,875+13,125X_1+ 13,75X_2+18,75X_3+15,625 X_4 -74999 X_1 X_2-6,24999X_1 X_3+3,12499 X_1 X_4+6,87502 X_2 X_3-1,41114e-005X_2 X_4 -2,50001X_3 X_4 (**IV.13)**

La Viscosité :

(mPa.s)= 162,438+9,6875 X_1+15,3125 X_2+24,9375 X_3+24,9375 X_4-4,43749 X_1 X_2 + 0,937503 X_1 X_3+1,56249 X_1 X_4+2,81249 X_2 X_3- 0,0625074X_3 X_4 **(IV.14)**

La Turbidité :

(NTU)= 271+15,25 X_1 +18,25 X_2 +26,875 X_3 +0,750011 X_4 -3,12499 X_1 X_2-0,625008 X_1 X_3+-2,37502 X_1 X_4+2,87501 X_2 X_3+-14,75 X_3 X_4 **(IV.15)**

IV.5.3 Optimisation des réponses expérimentales

IV.5.3.1 Effets des facteurs sur la tension superficielle :

L'étude des effets combinés entre les polysaccharides et les tensio-actifs a été réalisée par les méthodes conductimétrique et par la méthode de détermination de la tension interfaciale et superficielle et ce, par le tracé des courbes de ces propriétés en fonction de la concentration en agent tensio-actif [60]. La mesure de la tension superficielle est également utilisée pour expliquer les phénomènes de micellisation des solutions de tensioactifs ainsi que la distribution des molécules en présence d'un additif (un polymère, un électrolyte ou une huile par exemple).

Le comportement de la tension superficielle du système à plusieurs constituants peut être obtenu à partir des relations thermodynamiques classiques pour les propriétés interfaciales. La formulation retenue est celle due à Gibbs et représentée par [61, 63]:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \qquad \text{(IV.16)}$$

Où γ, Γi, et μi est la tension superficielle ou la tension interfaciale, l'excès superficiel et le potentiel chimique du composant respectivement

$$(\mu i = + \mu i_0\ RT\ln a_i \qquad \text{(IV.17)}$$

μi_0 est le potentiel chimique standard et a_i est l'activité de i)

En utilisant l'expression du potentiel chimique dans l'équation (IV.17), on obtient, pour une solution diluée (ai = Ci):

$$d\gamma = -RT \sum \Gamma_i d \ln C_i \qquad \text{(IV.18)}$$

Dans un système de composants multiples mixte de composition constante, on a:

$$C1 = KC2 = KC3 = \ldots \qquad \text{(IV.19)}$$

Prenant le journal et la différenciation, nous avons:

$$d\ln C1 = d\ln C2 = d\ln C3 \ldots \qquad \text{(IV.20)}$$

L'utilisation de cette identité dans (IV.17), l'équation d'adsorption de Gibbs pour un système comprenant quatre composants (CTAB, Tween 80, le cetomacrogol et l'huile d'olive) devient:

$$d\gamma = -RT(\Gamma \text{ CTAB} + \Gamma \text{ Tween 80} + \Gamma \text{ cetomacrogol} + \Gamma \text{ huile})\ d\ln C1 \qquad \text{(IV.21)}$$

La dissociation de CTAB, cetomacrogol est supposé complète, et la dissociation du produit CTAB en CTA^- et et en Br^- + et de force égale, inférieure à la concentration micellaire critique (CMC), d'où:

$$\Gamma \text{ CTAB} = + \Gamma \text{ CTA}^+ + \Gamma \text{ Br}^- \qquad \text{(IV.22)}$$

Cette hypothèse est de considérer une adsorption positive, donc, seul le soluté occupe la surface (l'excès de surface du solvant pur (ici l'eau) ΓSolvant = 0)). Ainsi, la variation de Γ, en fonction de la variation de la concentration de tout composant peut conduite à l'évaluation de l'excès total:

$$\Gamma\text{tot} = \Gamma \text{ CTAB} + \Gamma\text{Tween 80} + \Gamma\text{cetomacrogol} + \Gamma\text{huile} \qquad \text{(IV.23)}$$

Nous considérons que seule la tension superficielle totale γ a été obtenue à partir des mesures de tension superficielle.

a) Effet du CTAB et du tween80 sur la tension superficielle :

La tension superficielle en fonction de la concentration est obtenue à partir de l'équation IV.12 et illustrées sur les figures IV.11 à IV.14.qui est représentent les courbes isoréponses et les courbes surface de réponses en faisant varier deux facteurs : les concentrations en CTAB et en tween 80 et en gardant les deux autres constants : le cetomacrogol et l'huile d'olive. Chaque courbe isoréponses donne les effets de deux facteurs en gardant les deux autres constants.

Les courbes isoréponses des figures (IV.11) et (IV.13) et les courbes surfaces des de réponses des figures (IV.12), (IV.14) obtenues de la relation (IV.12) représentent la variation de la tension superficielle en fonction des facteurs: (CTAB et TWEEN 80 à cetomacrogol et huile d'olive constant) et cetomacrogol et huile d'olive à CTAB et TWEEN 80 constants respectivement.

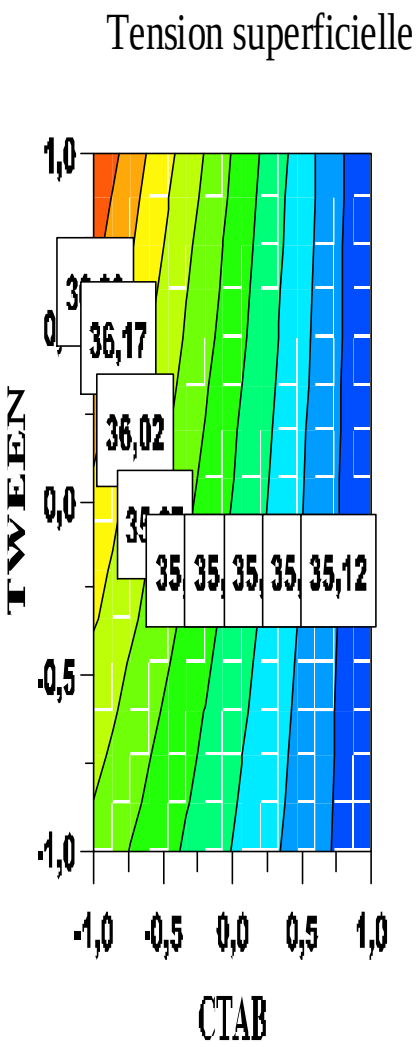


Figure IV.11 : Courbes iso-réponse de la variation de la tension superficielle en fonction de TWEEN et de CTAB.

Les courbes de la figure IV.11 et de la figure IV.12 montre que la valeur maximale de la tension superficielle est de (36.71 Dyne/cm) obtenue pour CTAB allant de 0.75 à 1 en valeurs codées et Tween 80 allant de -1à +1 et une valeur minimale de (35.12 Dyne/cm) pour des valeurs en CTAB allant de -0.70 à -1 et pour des valeurs en Tween 80 allant de -1 à -0.75

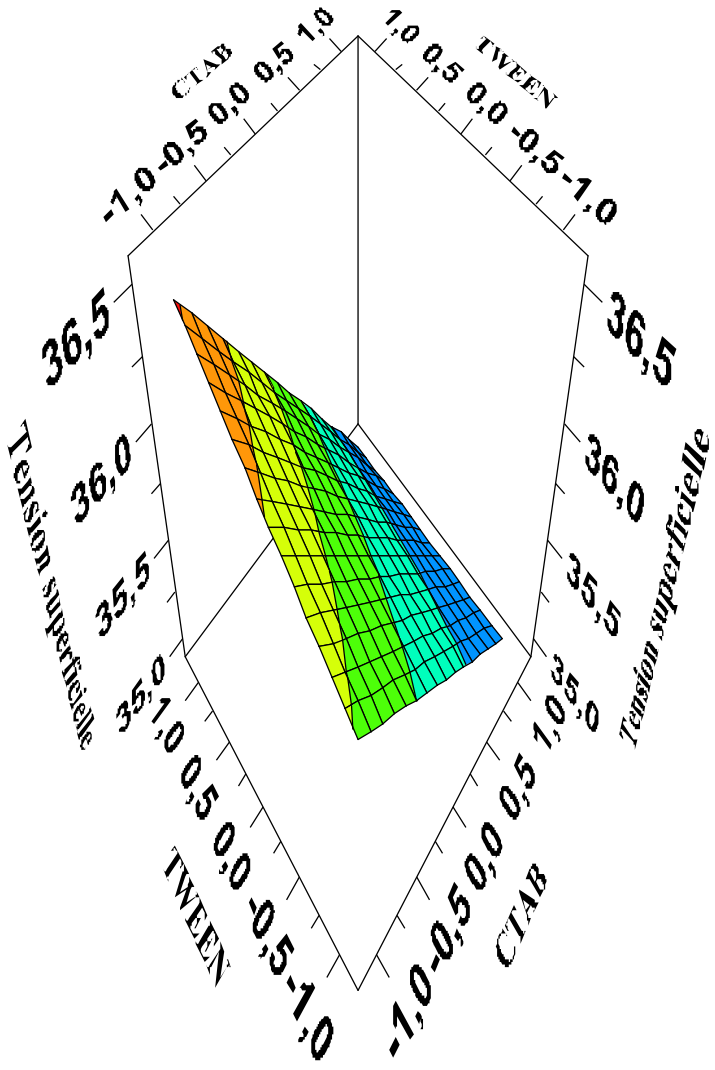


Figure IV.12 : Courbes iso-réponse de la variation de la tension superficielle en fonction de TWEEN et de CTAB.

b) Effet de l'hiule d'olive et du cetomarogol sur la tension superficielle

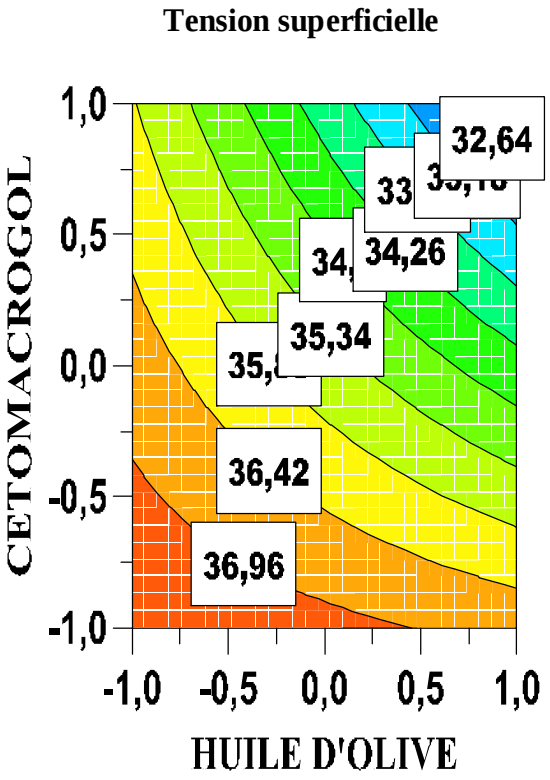


Figure IV.13 : Courbes iso-réponse de la variation de la tension superficielle en fonction de CETOMACROGOL et de HUILE D'OLIVE

Les courbes de la figure IV.13 et de la figure IV.14 obtenue à partir de l'équation IV.12 montrent que la valeur maximale de la tension superficielle est de (36.95 Dyne/cm) obtenue pour une concentration en valeur codée en cetomacrogol allant de -1 à -0.375 et huile d'olive allant de -1 à +0.4 et une valeur minimale de (32.75 Dyne/cm) pour des valeurs en cetomacrogol allant de +0.6 à +1 et pour des valeurs en huile d'olive allant de +0.5 à +1

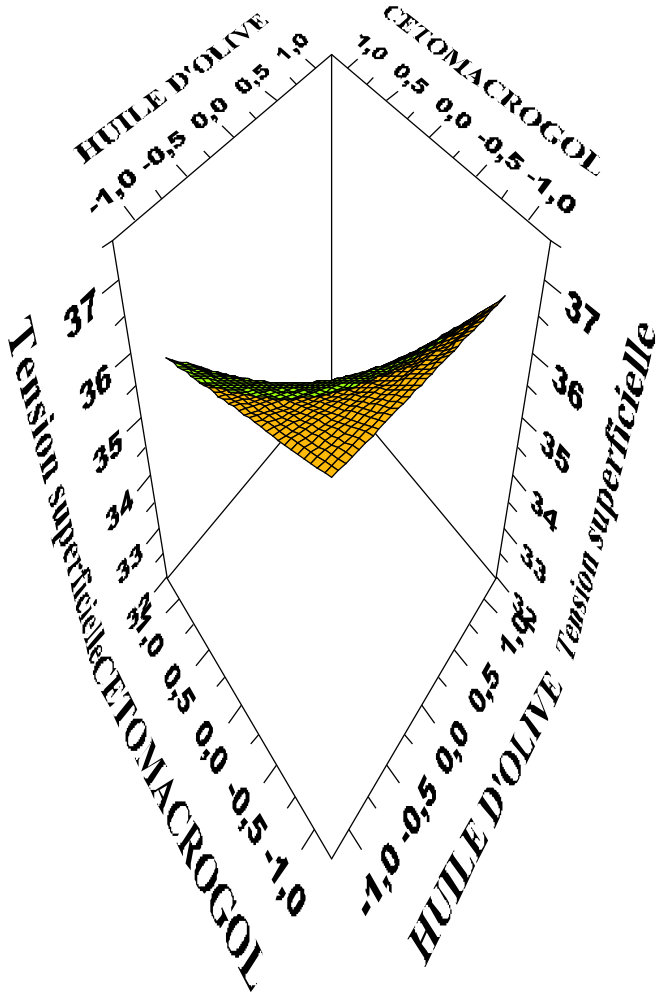


Figure IV.14 : Courbes iso-réponse de la variation de la tension superficielle en fonction de CETOMACROGOL et de HUILE D'OLIVE

IV.5.3.2 Effets des facteurs sur la conductivité :

a) Effet de CTAB et du tween 80 sur la conductivité :

Le calcul de la conductivité de la solution peut être 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 d'une solution contenant du Br^- : K_{Br-} (dans CTAB ($(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3Br$)) ; des ions $CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3$ (CTA^+), K_{CTA+} ; la faible contribution du Tween80 : K_{TW} et la contribution du polymère, le cetomacrogol (ceto), (K_{ceto}) est donnée par l'équation IV.23

$$K = K_{Br-} + K_{CTA+} + K_{TW} + K_{ceto} \qquad (IV.23)$$

Dans notre cas, seule la conductivité de la solution K est obtenue à partir des mesures conductimétrique.

Les courbes de la conductivité spécifique en fonction de la concentration obtenues à partir de l'équation IV.13 et illustrées sur les figures IV.15 à IV.18 .Il représentent les courbes isoréponses et les courbes surface de réponses en faisant varier deux facteurs : les concentrations en CTAB et en tween80 et en gardant les deux autres constants : le cetomacrogol et l'huile d'olive. Chaque courbe isoréponses donne les effets de deux facteurs en gardant les deux autres constants.

Les courbes isoréponses des figures (IV.15) et (IV.17) et les courbes surfaces de réponses des figures (IV.16), (IV.18) obtenues de la relation (IV.13) représentent la variation de la conductivité en fonction des facteurs en ordre : (CTAB et TWEEN 80 à cetomacrogol et huile d'olive constant) et cetomacrogol et huile d'olive à CTAB et TWEEN 80 constants respectivement.

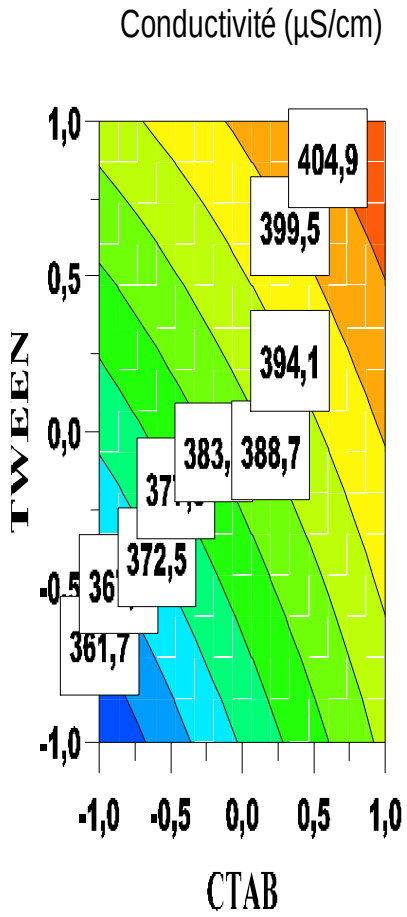


Figure IV.15 : Courbes iso-réponse de la variation de la conductivité en fonction du TWEEN 80 et de CTAB

Ces dernières(les figures IV.15/IV.16) montre que la conductivité atteint une valeur maximale de (404 µS/cm) pour une concentration en CTAB entre 0.5 et 1 et une concentration en Tween 80 variant de 0.5 à 1 valeurs codées et une valeur minimale de (361.7 µS/cm) pour des valeurs en CTAB allant de -0.70 à -1 et pour des valeurs en Tween 80 allant de -1 à -0.75

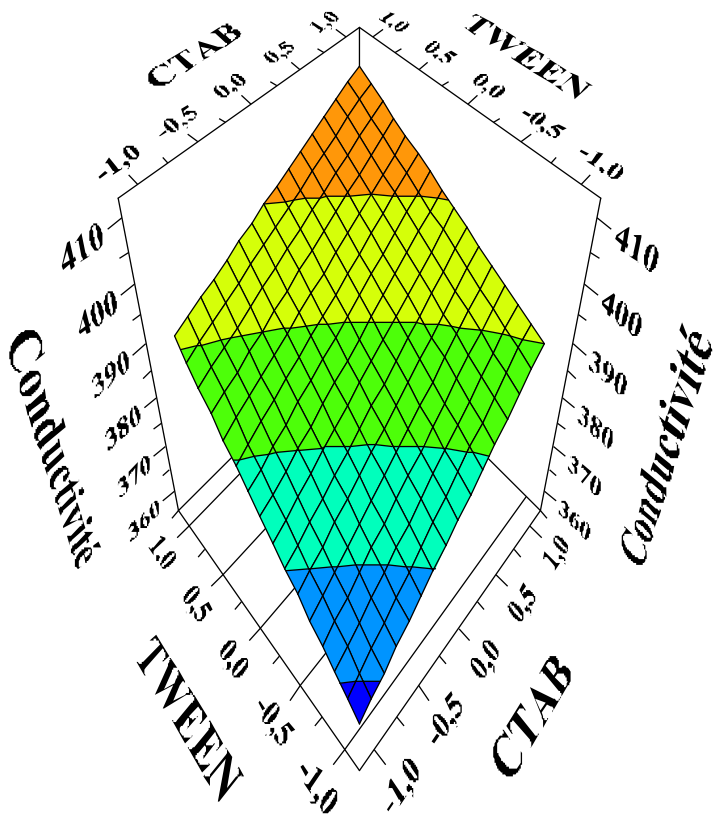


Figure IV.16 : Courbes surface de réponses de la variation de la conductivité en fonction du TWEEN 80 et de CTAB.

b) Effet de l'huile d'olive et du de cetomacrogol sur la conductivité :

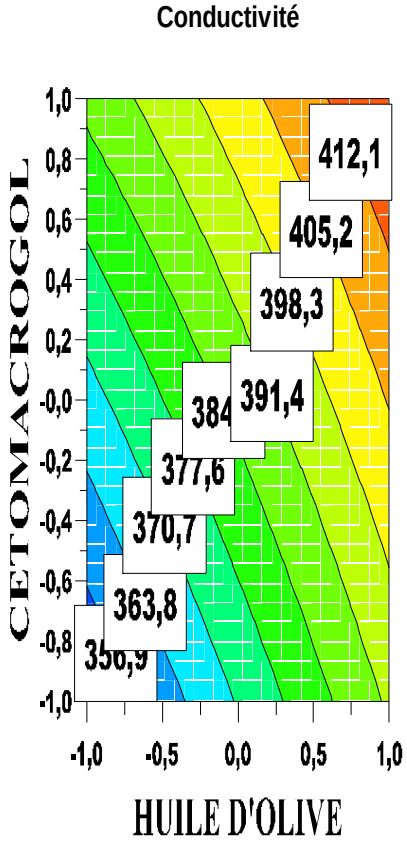


Figure IV.17 : Courbes iso-réponse de la variation de la conductivité en fonction de CETOMACROGOL et de HUILE D'OLIVE

Ces dernières montrent que la conductivité atteint une valeur maximale de (412.1 µS/cm) pour une concentration en cetomacrogol entre 0.5 et 1 et une concentration en huile d'olive variant de 0.25 à 1 en valeurs codées et une valeur minimale de (358.9 µS/cm) pour des valeurs en cetomacrogol entre -1et -0.6 et pour des valeurs en huile d'olive allant de -1 à -0.55.

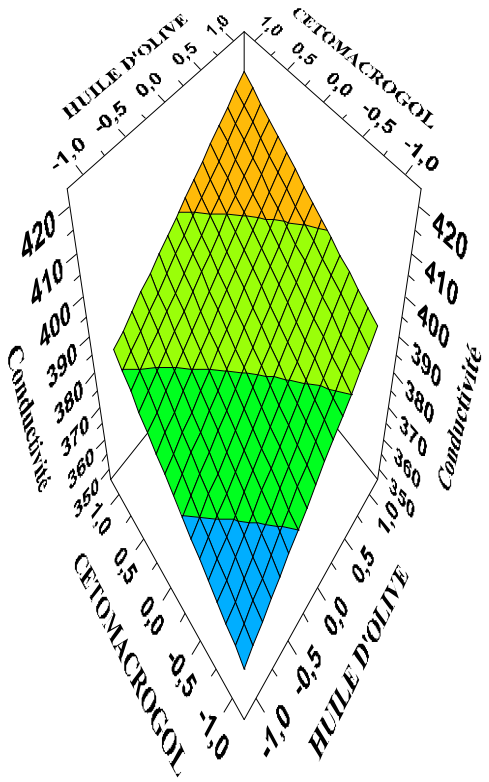


Figure IV.18 : Courbes surface de réponses de la variation de la conductivité en fonction de CETOMACROGOL et de HUILE D'OLIVE

IV.5.3.3 Effets des facteurs sur la turbidité :

a) Effet de CTAB et du Tween80 sur la turbidité :

Les figures (IV.19) et (IV.20) représentent les courbes isoréponses et les courbes surface de réponses obtenues à partir de l'équation IV.15 et donnent la variation de la turbidité en fonction de deux variables ou facteurs : (CTAB et Tween 80), les deux autres facteurs (cetomacrogol et l'huile d'olive) sont gardés constants à leurs valeurs centrales codées (0, 0). Les figures (IV.21), (IV.22) représentent les courbes surface de réponses obtenues aussi à partir de la relation (IV.15) et donnent la variation de la turbidité en fonction de deux variables ou facteurs : (cetomacrogol et l'huile d'olive), les deux autres facteurs (CTAB et Tween 80) sont gardés constants à leurs valeurs centrales codées (0, 0).

Les figures (IV.19), (IV.20) montrent que la turbidité est maximale (290 NTU) pour des concentrations en CTAB =0.15 et en Tween 80 =0.25 en valeurs codées, et une valeur minimale (250 NTU) à des concentrations en CTAB =- 0.22et en Tween 80 = -0.3 aussi en valeurs codées.

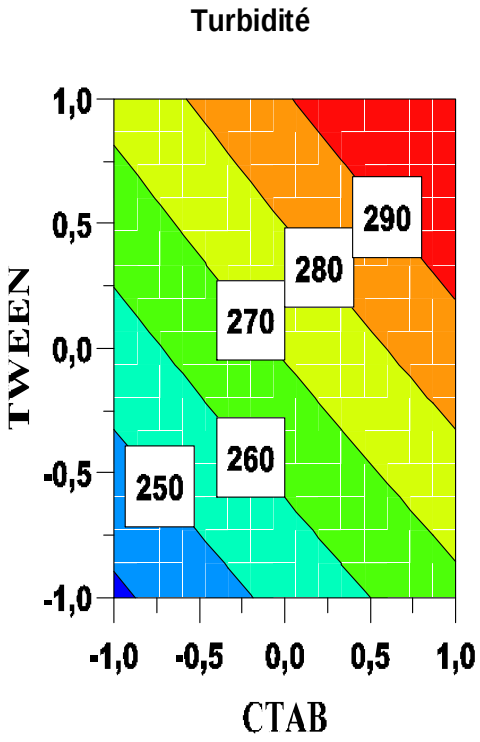


Figure IV.19 : Courbes iso réponses de la variation de la turbidité en fonction duTWEEN 80 et de CTAB.

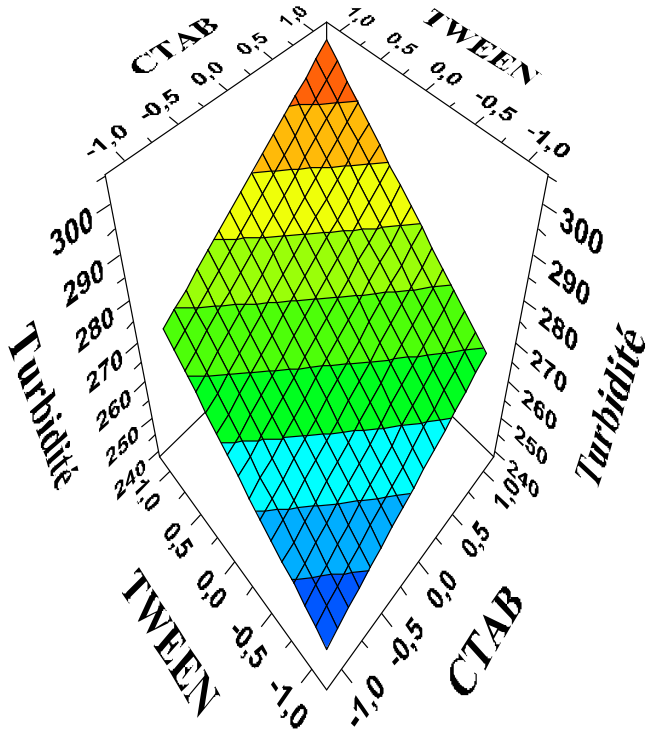


Figure IV.20 : Courbes surface de réponses de la variation de la turbidité en fonction du TWEEN 80 et de CTAB .

b) Effet de l'huile d'olive et du cetomacrogol sur la turbidité :

Les figures (IV.21), (IV.22) montrent que la turbidité est maximale (290 NTU) pour des concentrations en Cetomacrogol allant de -1 à +1 et en huile d'olive allant de -0.3 à 1 en valeurs codées, et une valeur minimale (210 NTU) à des concentrations en Cetomacrogol allant de -1 à

- 0.22 et en huile d'olive allant de -1 à -0.70 aussi en valeurs codées.

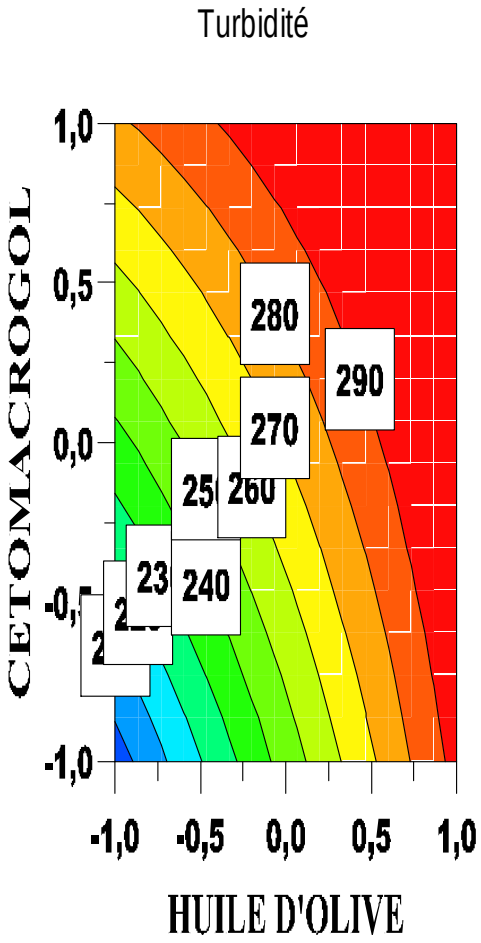


Figure IV.21 : Courbes surface de réponses de la variation de la turbidité en fonction du CETOMACROGOL et de HUILE D'OLIVE.

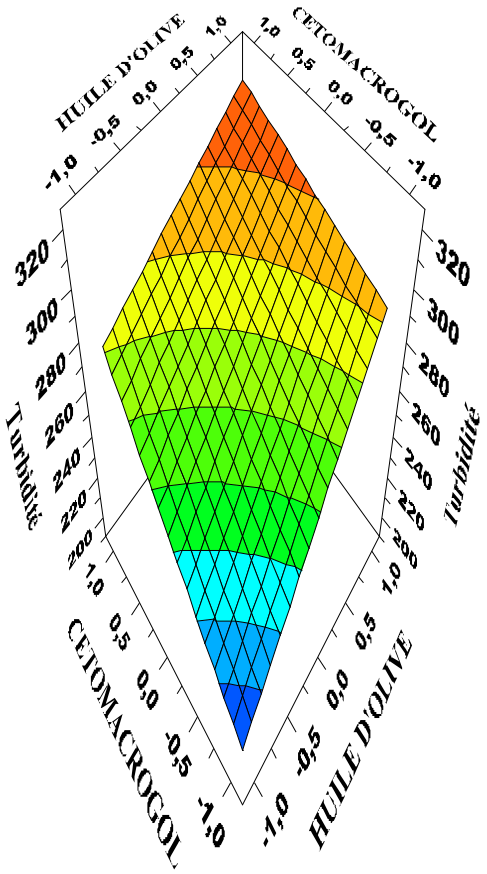


Figure IV.22 : Courbes surface de réponses de la variation de la turbidité en fonction du CETOMACROGOL et de HUILE D'OLIVE.

IV.5.3. 4 Effets des facteurs sur la viscosité :

La variation de la viscosité du système testé est dû essentiellement et dans un premier temps à la présence du biopolymère : le cetomacrogol. Les courbes obtenues de la viscosité montre l'important effet du polymère sur la viscosité. Les valeurs de la viscosité apparente augmentent avec l'augmentation de la concentration en cetomacrogol, ce résultat est attendu en raison de la grande taille de la molécule du biopolymère. Ce comportement peut être expliqué par la dispersion des molécules du polymère chargé en présence de CTAB et le Tween 80 qui montre un changement significatif des valeurs de la viscosité avec l'augmentation des concentrations en électrolytes. La variation de la viscosité est du aussi à la présence de l'huile d'olive qui contribue aussi positivement à l'augmentation de cette dernière

a) Effet du CTAB et de Tween80 et sur la viscosité:

Les courbes isoréponses et surface de réponses des figures de (IV.23) à (IV.26) représentent la variation de la viscosité en fonction des facteurs suivants : (CTAB et Tween 80), (Cetomacrogol et huile d'olive).

Les figures (IV.23) et (IV.24) obtenues à partir de la relation (IV.14) montrent que la viscosité atteint un maximum (178 mPa.s) à des concentrations en CTAB de (0.2 à 1) et en Tween 80 de (0.55 à 1), et un minimum (138 mPa.s) à des concentrations en CTAB de (-0.1 à -0.5) et en Tween 80 de (-1à -0.5).

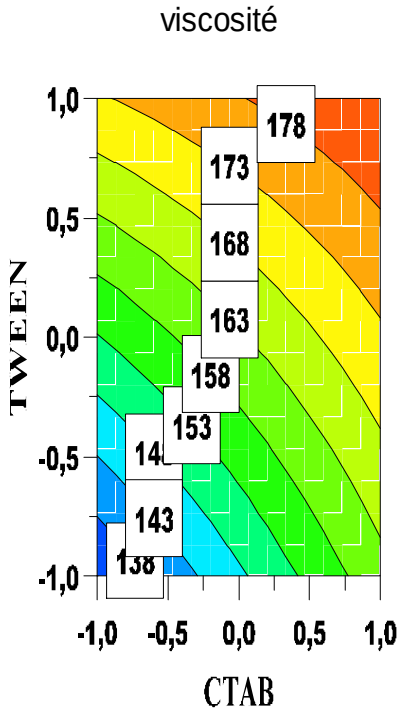


Figure IV.23 : Courbes iso réponses de la variation de la viscosité en fonction du TWEEN 80 et de CTAB.

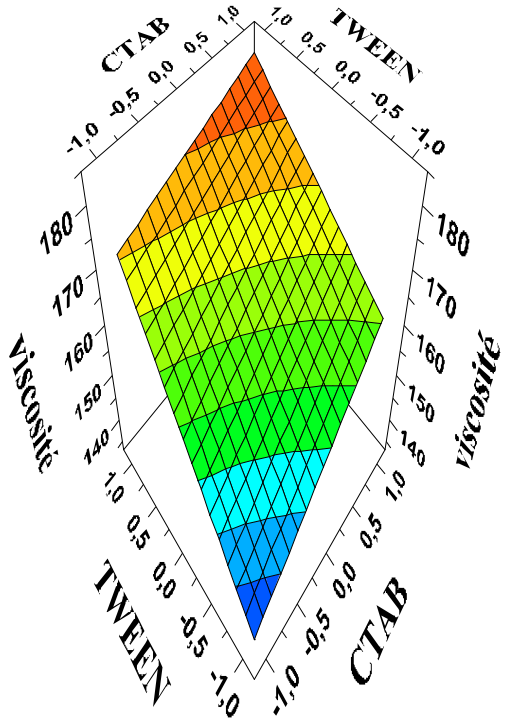


Figure IV.24 : Courbes surface de réponses de la variation de la viscosité en fonction du TWEEN 80 et de CTAB.

b) Effet de l'huile d'olive de cetomacrogol sur la viscosité :

Les courbes isoréponses et surface de réponses des figures de (IV.25) à (IV.26) représentent la variation de la viscosité en fonction des facteurs suivants : (Cetomacrogol et huile d'olive) en gardant le CTAB et le Tween 80 constants à leur valeurs centrales),

Les figures (IV.25) et (IV.26) obtenues à partir de l'équation (IV.14) montrent qu'on obtient une valeur maximale de la viscosité (190 mPa.s) à des concentrations en cetomacrogol allant de (0.2 à 1) et en huile d'olive de (0.2 à 1), et un minimum (130 mPa.s) à des concentrations en en cetomacrogol allant de (-1 à -0.3) et à des concentrations en huile d'olive allant de -0.28 à -0.1.

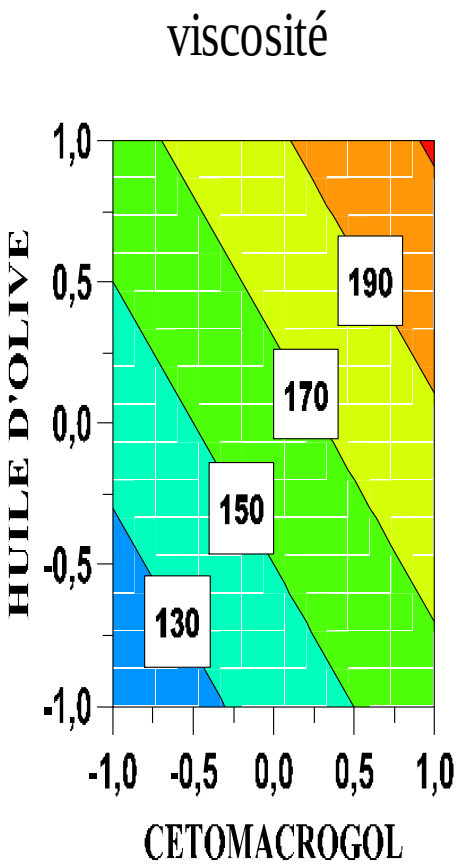


Figure IV.25 : Courbes iso réponses de la variation de la viscosité en fonction du CETOMACROGOL et de HUILE D'OLIVE

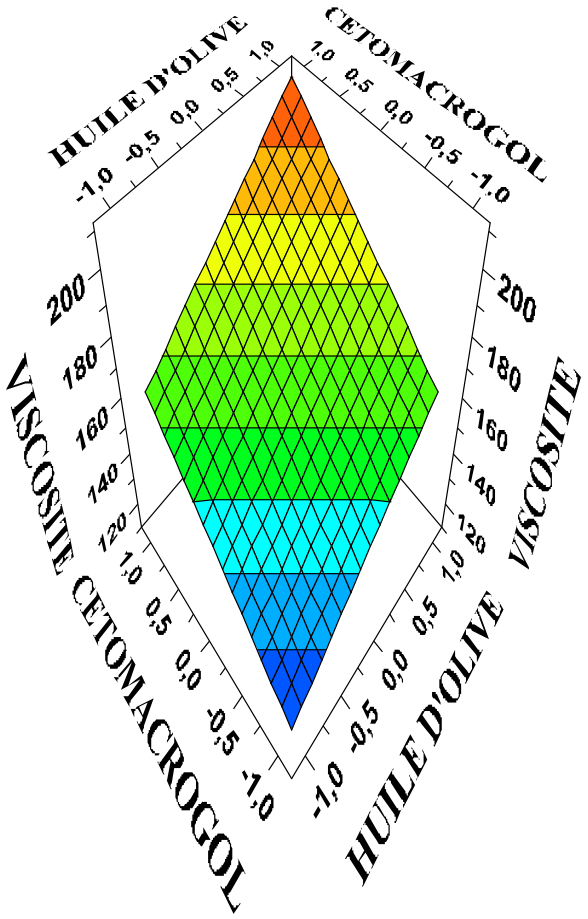


Figure IV.26 : Courbes surface de réponses de la variation de la viscosité en fonction du CETOMACROGOL et de HUILE D'OLIVE.

Conclusion :

Au terme de cette partie expérimentale qui consistait en l'étude des interactions entre un biopolymère (cétomacrogol) et un tensioactif cationique le CTAB et un tensioactif non ionique : le Tween 80 dans un système micellaire contenant une huile d'olive locale en utilisant une méthodologie expérimentale, on peut dire que la méthode de planification d'expériences à permis de déterminer les effets de quelques facteurs sur les réponses (la tension de surface, la conductivité, la turbidité et la viscosité) dans le domaine expérimental choisi. Ces expériences ont permis d'établir un modèle mathématique et d'obtenir des informations concluantes.

Le traitement des différentes courbes des effets, des courbes isoréponses et des courbes surface de réponses données par sur les figures IV.11 à IV.26 ont montré les effets de quatre facteurs (concentrations en CTAB, en Tween 80, en cetomacrogol et en huile d'olive locale) sur quatre réponses : la tension superficielle, la conductimétrie, la turbidité, 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 mélanges préparés et les courbes obtenues ont permit de vérifier ce comportement. La mesure des tensions superficielles nous renseigne à quel point les tensioactifs, caractérisés par leurs parties hydrophile et lipophile, utilisés contribuent à la diminution de cette dernière, en particulier le tensioactif cationique. Les résultats obtenus ont montré les effets des facteurs sur les réponses dans chaque cas.

Dans de nombreuses situations pratiques, notamment en récupération améliorée du pétrole, parmi les buts recherchés, on a la réduction de la mobilité de la phase aqueuse et l'augmentation de la viscosité. Cette dernière peut être réalisée par l'addition d'un polymère, ce qui est prouvé par l'addition de cetomacrogol. Ces résultats peuvent contribuer dans ce sens

La réalisation des expériences proposées par la méthode de planification d'expériences, nous permit de déterminer les effets des variables ou facteurs choisis sur les réponses (la tension superficielle, la turbidité, la conductivité et la viscosité) dans le domaine expérimental choisi. L'objectif principal de ce travail était l'apprentissage de l'utilisation de quelques options du logiciel proposé : MODDE 6 et de l'appliquer dans le domaine des émulsions et des microémulsions et de voir l'interaction en ajoutant un polymère ou une huile pour augmenter la viscosité du système micellaire et les tensioactifs pour diminuer la tension superficielle ou interfaciale (application dans le domaine pétrolier). Ce travail est réalisé pour vérifier le comportement de quelques facteurs et leurs effets sur des réponses choisies. Ces expériences ont permit d'obtenir quelques résultats prévus et ont permit permis d'établir des modèles mathématiques et d'obtenir des informations concluantes.

CONCLUSION GENERALE

Les interactions entre les divers constituants d'un système micellaire sont dues à la combinaison des constituants d'un système micellaire et des additifs : des polymères et des électrolytes. Ces combinaisons ont des effets sur la physicochimie de ces systèmes.

L'étude des systèmes micellaires en présence des additifs révèle une grande importance dans les formulations et de leur stabilité.

Pour étudier le comportement des systèmes contenant un tensioactif cationique : (bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou CTAB) et non ionique : (le sorbitane-momolaurate du polyxyéthyléne ou Tween 80) et un biopolymère : (le cetomacrogol , qui joue le rôle d'un agent épaississant et stabilisant)et une huile : (l'huile d'olive utilisé dans plusieurs domaines notamment en industrie pharmaceutique).

nous avons utilisé la méhode de planification expérimenttale pour essayer de trouver des modèles mathématiques qui determinent les effets des variables ou facteurs (concentrations) sur les réponses choisies (tension superficielle, conductivité, turbidité et la viscosité).

La validité de notre modèle est mise en évidence par les paramètres traduisant la qualité des ajustements (R^2 et Q^2). Pour un modèle valide, les valeurs de R^2 doivent être proches de 1 et Q^2 au-delà de 0,7. Ces conditions permettent de continuer l'étude du modèle choisi et de déterminer les effets de différents facteurs sur les réponses.

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- La combinaison du CTAB avec le TWEEN 80 montre une diminution de la tension superficielle et une augmentation de la conductivité (résultats attendus puisque les composés chargés contribuent à l'augmentation de la conductivité)
- L'adition du cetomacrogol contribue aussi à l'augmentation de la conductivité mais les résultats ne sont confirmés pour la tension superficielle mais la présence de ce composé contribue à l'augmentation de la turbidité, ce résultat est attendu puisque le polymère contribue à l'augmentation du trouble des solutions
- La combinaison d'un tensioactif non ionique (le Tween 80) et d'un tensioactif cationique avec les constituants de notre système joue un rôle positif (diminution de la tension superficielle du système).

Ces quelques résultats obtenus à partir du modèle étudié permettent de tirer quelques conclusions notamment l'existence de plusieurs effets de facteurs sur les réponses choisies.

Enfin, il serait souhaitable de poursuivre ce travail dans des conditions meilleures (notamment des moyens d'analyse appropriés) et que notre travail est une contribution positive pour la suite.

Référence Bibliographiques

[1] : « Critères de choix des tensioactifs en formulation »volume 7. 12-13. Décembre (1996). Publication : société française de chimie.

[2] : J. Salager. « Surfactifs types et usages » cahiers FIRP N° 300-A. version 2.Aout (2002).

[3] : A.Hadj-Ziane « synthèse de tensioactifs à partir de coupes pétrolières algériennes : caractérisation et application en récupération assistée du pétrole » .thèse de magister en chimie industrielle, USTHB.

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

[5] : Tensioactifs, technique de l'ingénieur, K432.

[6] : Nemiche Nardjesse : Synthèse et Caractérisation de Copolymères Amphiphiles à Blocs, thèse de doctorat ; Université d'Oran ,2013.

[7] : Amal Benhathat : Synthèse des Tensioactifs de la classe des Imidazolines Mémoire de magister : Pétrochimie : Université de Boumerdes 2006.

[8] : Bouchikhi Nouria « Comportement en solutions aqueuses du système copolymère cationique /SDS (P4VP modifiés/SDS)- Influence du degré de neutralisation ». (LAEPO) .2010

[9]: Jungerman E. (1970) dans « Cationic Surfactants », M. Dekker Eds., New York.

[10] : Fentous sidi Mohamed ; Belhadj Tahar Abdelhak « étude des interactions colorant-tensioactif : application a la dépollution » Université USTO (2013).

[11] : Pr. Benhamza, Med El-Hocine « Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables » (LAIGM), 1945 – Guelma.

[12] : www.biophysique.sitew.com/dl/Root/9n4dm-tension_superficielle.pdf

[13] : F.Puisieux, M.Seiller,'les systèmes dispersés. Agent de surface et émulsions', ED. Tec et Doc .Lavoisier.1983

[14] : Y.Belhadj, N.Hamidi, étude des interactions polymères/tensioactif/électrolyte par utilisation de la méthode de planification d'expériences, P.F.E, C.U de Médéa, 2006

[15] : S.E chitour, physico-chimie de la surface vol 1, les interfaces liquide et gaz-liquide, ED.OPU, Alger ,1992

[16] : A.Kan, matières premières procédés de fabrication propriétés physico-chimiques, séminaire sur les tensioactifs, société Henkel, Alger1986

[17] : TAYEB Hadjira ; « synthèse et étude des propriétés tensioactives d'un copolymère-greffe amphipatique » Mémoire de Master.2014. D'Oran.

[18] : C.Onesippe, étude des systèmes polyélectrolyte/tensioactif en phase aqueuse et l'interface thèse doctorat, Université de Montpellier 2, France 2005

[19] : A.Selami, F.Toubal, étude des effets combinés d'un système micellaire sur quelques propriétés physico-chimique et rhéologique de ce système, P.F.E, université de Médéa 2O12.

[20] : M.Chabni, étude de la stabilité physique des systèmes Dispersent thèse Doctorat de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2012**[21] :** B.Cabane, S.Henon, liquides solution, dispersion, gel, ED Betin, 2007.

[22] : Alexandra Reid « protection de composes bioactifs hydrosolubles et liposolubles par encapsulation dans une émulsion multiple ». Université Laval, Québec.2010

[23] : Abdou Rachid Thiam « émulsions adhésives et non adhésives : stabilité et propriétés des interfaces étudiées par la micro-fluidique » ; Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI. (2010)

[24] : https://cdn.reseau-canope.fr/archivage/valid/156606/156606-23234-29410.pdf

[25] : Joachim ALLOUCHE. «Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsion multiples eau/huile/eau ». Mars 2003

[26] : Nadine PIERAT «Préparations d'émulsion de phase induite par agitation » université HENRI POINCARE - NANCY 1(2010)

[27] : D.K, P .Denine « pharmacie galénique, les émulsions » 3eme édition

[28] : Y.Zouambia ; volarisation de la pictine dans la formulation d'une émulsion a usage pharmaceutique ; P.F.E ; C.U.Médéa, 2OO1

[29] : J.Poré ; « émulsions-microémulsions-émulsions multiples », Ed. Technique des industries des corps gras, paris .1992.

[30] : F.Saidani, optimisation de la formulation d'un système tensioactifs /polymères pour entrainement de gouttelettes d'huile, P.F.E, C.U.Médéa, 2000.

[31] : A.Berthod, structures physico-chimique des milieux disperses, micelles, émulsions et microémulsion ; Ed. Labo de chimie analytique université Claude Bernard, 1983.

[32] : P.Bothorel ; « les microémulsions », l'actualité chimique, mai-1985.

[33] : campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf

[34] :http://chimie.sup.pagespersoorange.fr/polymeres/Generalitespolymeres.html

[35] : dspace.univ-biskra.dz:8080/jspui/bitstream/.../3/chapitre%20%2001.pdf

[36] : VanUss. C.J ; « sources interfaciales en milieux aqueux »Ed. Masson, Paris.1996.

[37]: 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.

[38]: E.Dickinson; "les colloïdes alimentaires" ; série science de l'ingénieur ; industries alimentaires ; Ed Masson ; pp12-68.Paris 1996.

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

[40]: B.Jonson; B.Lindman; K.Holmberg, « surfactant and polymer in aqueous solutions », Ed. HERMAN 1972.

[41] : www.google.com:l'effet des sels sur les interactions polymère/tensioactif.

[42]: I.M. Harrison., F.Candau, R.Zana, interactions between polyampholytes and ionic surfactants, Colloid polymer science, 277, 1, 48-51.1999.

[43] : Schorsch G.L'industrie des tensioactifs a l'épreuve du développement durable, l'actualité chimique, 323-324, pp1-8,2008.

[44] : www.google .com. « les interaction polymère/tensioactif ».PDF.

[45]: RJ.Stoke, D.Evans; « fundamentals on interfacial engineering". Ed. Wiley, 313,1997.

[46] : H.Aissa Dilmi; étude de l'effet combine des systèmes tensioactif/biopolymers sur quelques propriétés physico-chimiques et rhéologiques ; P.F.E; C.U de Médéa, 2005.

[47] : Ratisbonne-Zafimahova, « formulation d'un adjuvant phytosanitaire sous forme d'émulsion et optimisation de la pulvérisation », Doctorat en Sciences de l'Ingénieur de l'Université de Technologie de Compiègne.2013

[48] : E.Croset, S. Fernandez, T.Guillaume, Sciences II, Université de Genève, 2009.

[49] : Université Sherbrooks, Division santé et sécurité en milieu de travail et d'études, Eté 2012.

[50] : F. Darrort, D. Seigel, les paraffines sulfinates secondaires. Propriétés et applications, informations Chimique, 154, p.151, Avril 1976.

[51] : J. Goopy, plan d'expériences pour surface de réponse, Dunod, Paris, 1999.

[52] : J. Goopy, plan d'expériences : les mélanges, Dunod, Paris, 2000.

[53] : G.Couarraze ; J-L.Grossiord ; (1991), Initiation à la rhéologie, Ed. Tec & Doc.

[54] : E.Dickinson ; “Les colloïdes alimentaires“ Edition Masson, Paris, 1996.
[55] :S.Bellarbi ; Etude des propriétés rhéologiques de la gomme AGAR, application à la mise au point d’une émulsion, Université Saad Dahleb, Blida, 2002.

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

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

[58] : 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.

[59] :A.Skender ; Etude physico-chimique et rhéologique des solutions de biopolymères combinées avec des biotensioactifs, Thèse de Magistère, C.U de Médéa, 2005.

[60] :M. Nedjhioui, N. Moulai Mostefa, A. Bensmaili, A. Morsli, Combined effects of polymer/ surfactant / oil / alcali on physical chemical properties, Desalination 185 (2005), 543-550

[61]: N.Moulai-Mostefa, R. Khelladi, M. Nedjhioui, An investigation into the interactions between a polymer and a surfactant using viscosity, conductivity and surface tension measurements, Ann. Chim. Sci. Mat., 32 (2007) (5), 421-429

[62]: Nedjhioui M., Canselier J.P., Moulai Mostefa N. and Bensmaili A., Investigation of combined effects of xanthan gum, sodium dodecyl sulphate and salt on some physicochemical properties of their mixtures using a response surface method. JDST,Vol. 30, 1331-1341, (2009)

[63]:M.Nedjhioui, J.P.Canselier, N.Moulai Mostefa, A. Bensmaili, A.Skender, “Determination of micellar system behavior in the presence of salt and water soluble polymer using the phase diagram technique, Desalination, Vol.206, pp. 589-593. 2007

[64]: S. Ghosh and S.P. Moulik, Interfacial and micellization behaviours of binary and ternary mixtures of anphiphiles (Tween-20, Brij-35, and 2odium Dodecyl Sulfate) in aqueous medium, J. Colloid Interface Sci. 208 (1998) 357-366