République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 'Dr YAHIA FARES' de Médéa
Institut des sciences et des technologies
Département du génie des procèdes et environnements

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de master en Génie des Procédés

OPTION : Procédés Pharmaceutique et Analytique

Thème

Contribution à l'étude de l'influence de polymères sur le comportement de phases d'un système micellaire.

Réalisé par :
FOUHANE Amine
BOUGHRARA Samira

Proposé et dirigé par :
Dr. Mohamed.Nedjioui

Année universitaire 2011-2012

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier dieu de nous avoir donné la force d'aller jusqu'au bout de ce travail, et de nous avoir entouré de nombreuses personnes qui nous ont aidé tout au long de notre parcours.

Nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur monsieur M.Nedjioui pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les très précieux conseils et 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, et à Mlle.Kraouche Meriem responsable du laboratoire de thermodynamique, pour nous avoir accueillis chaleureusement dans leurs laboratoires.

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

Nous tenons à remercier vivement toutes personnes qui nous ont aidés de prés ou de loin à élaborer et à réaliser ce mémoire.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude aux membres de jury Pour nous avoir fait l'honneur et le plaisir d'accepter et juger notre travail

En fin, nous tenons à exprimer nos reconnaissances à tous nos amis pour leur soutien moral.

Dédicace



Je dédie ce travail a

Mes chers parents,

Mes sœurs et mes frères

Tous mes amis

Toute la famille.



Amine

Dédicace 

Je dédie ce travail à mes chers parents,

Mes sœurs : Saliha, Zahira et mes frères Fathi, Faisal, Mouloud

Toutes mes amies surtout zobida, bachira, hassiba, halima, rabiaa,

Toute la famille boughrara.



Samira

Sommaire

Introduction générale…….. 1
Chapitre I : Agent de surfaces, émulsions, microémulsions
I.1.Introduction…… 3
I.2. Les surfactifs…… 4
I.2.1. Définition et propriétés……..... 4
I.2.2. Classification……..... 4
a) Tensioactif anionique …… 4
b) Tensioactif cationique…… 4
c) Tensioactif non-ionique…… 5
d) Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères ……..... 5
I.2.3. Caractérisations physico−chimiques des agents de surface……..... 5
I.2.3.1. Phénomène d'adsorption ……..... 5
a) Tension superficielle ……..... 5
b) tension interfaciale…… 6
I.2.3.2. Association……..... 7
I.2.3.3. La concentration micellaire critique (CMC)…….. 8
I.2.3.4. Solubilité ……... 10
I.2.3.4.1. Point de Krafft ……..... 11
I.2.3.4.2. Point de Trouble ……... 12
I.2.4. Propriétés physico−chimiques des tensioactifs …… 12
I.2.5. Usage des surfactifs …….. 13
I.3. Les émulsions……... 14
I.3.1. Définition …… 14
I.3.2. Composition…… 15
I.3.2.1. Phases lipophile et hydrophile …… 15
I.3.2.2. Émulsifiants …… 16
I.3.3. Description des émulsions…… 16
I.3.3.1. Aspect …… 16
I.3.3.2. Concentration …… 17
I.3.3.3. Granulométrie (diamètre moyen de gouttes)…… 18
I.3.3.4. L'aire interfaciale …… 19
I.3.3.5. La viscosité…… 19
I.3.4. Mécanismes de déstabilisation des émulsions …… 20
I.3.4.1. Sédimentation et crémage…… 20
I.3.4.2. Floculation…… 20
I.3.4.3. Coalescence …… 21
I.3.4.4. Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire …… 22
I.3.4.5. L'inversion des phases…… 22
I.3.5. Contrôle des émulsions …… 22
I.3.5.1. Contrôle de stabilité …… 22
I.3.5.2. Contrôle microscopique…… 23
I.4. les microémulsions …… 23
I.4.1. Définition…… 23

I.4.2. Applications industrielles des microémulsions …… 23
I.4.3. Propriétés des microémulsions……. 24
I.4.3.1. Aspect…… 24
I.4.3.2. Effet Tyndall…….. 24
I.4.3.3. Conductivité électrique……. 24
I.4.3.4. Percolation……. 24
I.4.3.5. Viscosité……. 25
I.4.3.6. Energie de surface…….. 25
I.4.3.6.1. Calcul de l'interface développé…… 26
I.4.3.6.2. L'interphase ……... 27
I.4.3.7. Fluidité……... 27
I.4.3.8. Dilution…….. 27
I.4.3.9. la bicontinuité …… 27
I.4.4. Paramètres influençant sur la stabilité des microémulsions…… 28
I.4.4.1. Influence de la concentration en tensioactif…… 28
I.4.4.2. Influence de la salinité……... 28
I.4.4.3. Influence de la quantité d'hydrocarbures à disperser…… 29
I.4.4.4. Influence de la température…… 29
I.4.4.5. Effet des sels minéraux…….. 31
I.4.4.6. Influence des composés organiques…….. 31
I.4.4.7. Influence du pH…….…… 32
I.4.4.8. Rôle et Influence des cotensioactifs……. 32
I.4.4.9. Pénétration à l'interface …… 33

Chapitre II : Les diagrammes de phases.
II.1. Introduction …… 34
II.2. Définition des phases …….. 34
II.3. La règle des phases ……. 34
II.4. Représentations du comportement de phase ……. 35
II.4.1. Comportement de phase …….. 36
II.4.2. Diagrammes ternaires ……. 37
II.4.2.1. Représentation triangulaire …… 37
II.4.2.2. Diagrammes (ternaires) de Winsor …… 37
II.5. Etude d'un système ternaire…… 41
II.5.1. Variables de composition et de formulation physico-chimiques……. 41
II.5.2. Règle de Bancroft……. 42
II.5.3. Méthode HLB (Hydrophilie/Lipophile Balance) …… 42
II.5.4. Température d'inversion de phase PIT ……... 44
II.5.5. HLD - Hydrophile Lipophile Différence …… 44
II.5.6. Balayage de formulation …… 45
II.6. formulation……. 47
II.6.1. Concept de Winsor…….. 47
II.6.2. Energie mises en jeux …… 47
II.6.3. Modélisation du rapport d'énergies hydrophiles et lipophiles…… 47
II.6.4. Rapport hydrophiles/lipophiles a l'interphase eau/huile …… 48
II.6.5. Structure possible dans les systèmes de Winsor …… 49

II.6.6. Modification du rapport R …… 51
II.6.7. Exemples de variations des énergies d'interaction …… 51
II.7. Technique de trace de diagrammes de phases …… 54
II.7.1. Technique d'analyse des phases …… 54
II.7.2. Technique de quadrillage …… 54
II.7.3. Technique de titrage …… 55
II.8. Les diagrammes pseudo-ternaires …… 55
II.8.1. étude du diagramme pseudo-ternaire …… 56
II.9. Phases des diagrammes émulsifiant/émulsifies/eau …… 58
II.10. Conclusion ……... 59

Chpitre.III : Les polymères et les interactions polymères/tensioactif.

III.1. Introduction……. 60
III.2. Définition……. 60
III.3. Classification des polymères…… 60
III.3.1. Classification selon la composition chimique …… 61
III.3.2. Classification selon la structure…… 61
III.3.3. Classification selon la polarité…… 62
III.3.4. Classification selon la réponse à la chaleur …… 63
III.4. Propriétés des polymères …… 63
III.4.1. Les mousses de polymères …… 63
III.4.2. Propriétés épaississantes …… 64
III.4.3. Propriétés gélifiantes …… 64
III.5. Les polymères en solution..…… 64
III.6. Comportement du polymère en solution…… 65
III.7. Influencer du polymère sur les caractéristiques d'un tensioactif …… 65
III.7.1. la tension superficielle et interfaciale …… 65
III.7.2. La concentration micellaire critique …… 66
III.7.3. Comportement de phase d'un système polymère /tensioactif..... 67
III.7.4. Comportement d'un système micellaire …… 68
III.8. Interaction tensioactif/polymère …… 68
III.9. Intérêt des interactions polymère/tensioactif …… 70

Chapitre IV: partie expérimentale.

IV.1. Introduction…… 71
IV.2. Appareillage et réactifs utilisés …… 71
IV.2.1. Appareillage …… 71
IV.2.2. Réactifs utilisés …… 74
IV.2.3. mode opératoire……. 75
IV.3. Diagrammes de phases …… 76
IV.3.1. Introduction …… 76
IV.3.2. Etude des systèmes ternaires :(Effet de la nature d'huile)…… 76
a) Système (eau/SDS/Décane) …… 76
b) Système (eau/SDS/Huile d'olive)…… 78
IV.3.3. Etude du système pseudo-ternaire …… 78

IV.3.3.1. Effet de l'addition du polyacrylamide …… 79
a) Système eau/polyacrylamide/SDS/Décane …… 79
b) Système eau/ polyacrylamide /SDS/huile d'olive …… 80
IV.3.3.2. Effet de l'addition de la gomme arabique…… 82
a) Système eau/ gomme arabique /SDS/Décane …… 82
b) Système eau/ gomme arabique /SDS/Huile d'olive…… 83
IV.3.4. Conclusion…… 85
IV.4. Essai d'analyse des phases par microscopie …… 86
IV.4.1 Analyse du décane …… 86
IV.4.2. Analyse de l'huile d'olive…… 86
IV.4. 3 Analyse du système eau/SDS/Décane…… 87
IV.4. 4 Analyse du système eau/SDS/Décane /Polyacrylamide…… 87
IV.4. 5 Analyse du système eau/SDS/Décane/Gomme arabique…… 88
IV.4. 6 Analyse du système eau/SDS/Huile d'olive…… 88
IV.4. 7 Analyse du système eau/SDS/huile d'olive /Polyacrylamide…… 89
IV.4. 8 Analyse du système eau/SDS/Huile d'olive/Gomme arabique…… 90
IV.4. 9 Conclusion …… 90
IV.5. Analyse des spectres infrarouges de quelques systèmes …… 91
IV.5.1. Introduction …… 91
IV.5.2. Etude des systèmes ternaires …… 91
IV.5.2.1. Etude du système SDS/Décane/Eau :…… 92
IV.5.2.2. Etude du système SDS/Huile d'olive/Eau…… 93
IV.5.3. Etude des systèmes pseudo-ternaires :…… 95
IV.5.3.1. Etude du système SDS/Décane/Eau/polyacrylamide …… 95
IV.5.3.2. Etude du système SDS/Décane/Eau/gomme arabique…… 96
IV.5.3.3. Etude du système SDS/huile d'olive/Eau/polyacrylamide …… 98
IV.5.3.4. Etude du système SDS/huile d'olive/Eau/gomme arabique…… 98
IV.5.4. Analyse des phases de Winsor …… 99
IV.5.4.1. Analyse de la phase supérieure de Winsor III et Winsor I…… 99
IV.5.4.2. Analyse de la phase médiane de Winsor III…… 100
IV.5.5. Conclusion …… 101
IV.6. Essai d'analyse de phases par la méthode réfractométrique …… 101
IV.6.1 Introduction…… 101
IV.6.2. Etudes des systèmes ternaires (SDS/Eau/ Huile d'olive) …… 101
IV.6.3. Etudes des systèmes pseudo-ternaires…… 102
IV.6.3.1. système (SDS/eau /huile d'olive/polyacrylamide)…… 102
IV.6.3.2. système (SDS/eau /huile d'olive/gomme arabique)…… 103
IV.6.5 Conclusion…… 104
Conclusion générale…… 105

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Illustration schématique d'un tensioactif…… 4
Figure I.2.a: Molécules au sein du liquide…… 5
Figure I .2.b: Molécules à la surface du liquide…… 5
Figure I.2.c: formation des micelles…….. 6
Figure I.3: Variation de la tension superficielle à la CMC…… 8
Figure I.4: solubilisation d'huile dans une solution de surfactifs, montrant le changement qui se produit lors de la formation des premières micelles…… 9
Figure I.5: Différentes structures d'association de surfactifs……. 10
Figure I.6: Evolution de quelques propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif…… 10
Figure I.7: Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique…… 11
Figure I.8: Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique. … 12
Figure I.9: Émulsion : phase dispersée et phase dispersante…… 14
Figure I.10: Représentation d'une émulsion avec émulsifiant…….. 16
Figure I.11: Phénomènes de crémage et de sédimentation…… 20
Figure I.12: Phénomène de floculation. …… 21
Figure I.13: Phénomène de coalescence…… 21
Figure I.14: Phénomène de mûrissement d'Ostwald……. 22
Figure I.15: Structure d'une microémulsion huile dans l'eau et eau dans l'huile Structures bicontinues et intermédiaires……. 27
Figure I.16: Influence de la salinité sur la microémulsion. …….. 29
Figure I.17: Développement de l'aire d'une microémulsion par addition d'un Hydrocarbure aromatique……... 29
Figure I.18: Diagramme en fonction de la température Solution isotropique de dodécyl éther à d'oxyde d'éthylène 4 Moles…….. 30
Figure I.19: Diagramme en fonction de la température. ……... 30
Figure I.20: Tension interfaciale entre l'huile de paraffine contenant de l'acide Oléique et une solution aqueuse alcaline, en fonction de pH……. 32
Figure I.21: Variation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en cotensioactif……. 33
Figure I.22: pénétration de l'huile dans l'interface …….. 33

Figure II.1: Représentation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la composition du binaire ……... 36
Figure II.2: Diagramme ternaire ……... 38
Figure II.3: Les trois types de diagrammes de Winsor ……. 39

Figure II.4: Exemple d'un balayage de formulation : Influence de la salinité sur les diagrammes de phase et l'aspect des tubes…… 46
Figure II.5: Différentes interactions moléculaires……. 47
Figure II.6: Micelles de type S1 et S2 et zones du diagramme ternaire dans laquelle elles apparaissent……... 49
Figure II.7: Structures proposées par Winsor (3) pour le cas R = 1Structure lamellaire plane (gauche) Structure flexible S1/S2 (droite)…… 50
Figure II.8.a: représentation d'un tétraèdre dans l'espace…… 55
Figure II.8.b: diagramme pseudo-ternaire……. 55
Figure II.9.a: propriétés du ternaires vrais eau/surfactant/cosurfactant…… 56
Figure II.9.b: dilutions progressive de différents mélanges d'alcool et de tensioactif, R_i par de l'eau pure……... 57
Figure II.10.a: réintroduction des points a_i et b_i sur l'arête R_iE du tétraèdre…… 57
Figure II.10.b, c, d: diagrammes de phases complets correspondent a chaque plan R_iEH…… 58

Figure III.1: structures des polymères …….. 62
Figure III.2: Propriété gélifiante et épaississante d'un polymère……..... 64
Figure III.3: Schéma représentatif de l'effet de la concentration du polymère en solution ……... 65
Figure III.4: Tension superficielle d'un mélange tensioactif/ polymère…….. 66
Figure III.5: Association d'un tensioactif avec un homopolymère…….. 67
Figure III.6: Association d'un tensioactif avec un homopolymère…….. 70

Figure IV.1: représentation d'un refractomètre……. 72
Figure IV.2: représentation d'un microscope…… 73
Figure IV.3: représentation d'un spectrophotomètre IR…… 73
Figure IV.4: diagramme ternaire du système (eau/SDS/Décane)…….. 76
Figure IV.5: diagramme ternaire du système (eau/SDS/huile d'olive)..... 78
Figure IV.6: diagramme ternaire du système (eau/polyacrylamide/SDS/Décane) 79
Figure IV.7: diagramme ternaire du système (eau/polyacrylamide/SDS/huile d'olive)…… 80
Figure IV.8: diagramme ternaire du système (eau/ gomme arabique/SDS/Décane)…… 82
Figure IV.9: diagramme ternaire du système (eau/ gomme arabique/SDS/Huile d'olive)…… 83
Figure IV.10: Spectre du Décane…….. 92

Figure IV.11: Spectre du SDS…….. 93
Figure IV.12: Spectre d'une microémulsion (décane/Eau/SDS)…….. 93
Figure IV.13: Spectre de l'huile d'olive…… 94
Figure IV.14: Spectre d'une microémulsion (huile d'olive/Eau/SDS)…….. 94
Figure IV.15: Spectre du polyacrylamide…….. 95
Figure IV.16: Spectre du système SDS/Décane/Eau/ polyacrylamide…….. 96
Figure IV.17: Spectre de la gomme arabique…… 97
Figure IV.18: Spectre du système SDS/Décane/Eau/gomme arabique……. 97
Figure IV.19: Spectre du système SDS/huile d'olive/Eau/polyacrylamide……... 98
Figure IV.20: Spectre du système SDS/huile d'olive/Eau/gomme arabique……. 99
Figure IV.21: Spectre de la phase organique du système SDS/Décane/Eau/gomme arabique……. 100
Figure IV.22: Spectre de la phase médiane du système SDS/huile d'olive/Eau/gomme arabique…….. 100
Figure IV.23: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système SDS/eau/huile d'olive…….. 102
Figure IV.24: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système SDS/eau/huile d'olive /polyacrylamide……..... 103
Figure IV.25: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système SDS/eau/huile d'olive /gomme arabique……... 104

LISTE DES PHOTOS

Photo IV.1 : une photo microscopique du décane 86
Photo IV.2 : une photo microscopique de l'huile d'olive. 87
Photo IV.3 : microémulsion sans polymère. 87
Photo IV.4 : microémulsion en présence de polymère (le polyacrylamide). 88
Photo IV.5 : microémulsion avec polymère (gomme arabique). 88
Photo IV.6 : microémulsion sans polymère. 89
Photo IV.7 : microémulsion avec polymère (polyacrylamide). 89
Photo IV.8 : microémulsion avec polymère (gomme arabique). 90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Place des émulsions au sein des systèmes dispersés. ……. 14
Tableau I.2: Exemples d'ingrédients de la phase huileuse. …… 15
Tableau I.3: Aspect des émulsions…….. 17
Tableau I.4: variation de point de trouble. ……. 31

Tableau II.1: Transitions du Comportement de Phase…… 54

Tableau III.1: structure et utilisation de quelque polymère…… 63
Tableau III.2: Valeur de la CAC pour quelque mélanges de tensioactif/polymère compares avec la CMC des tensioactif ……. 67

Tableau IV.1: réactifs utilisés pour la réalisation de nos expériences……. 74
Tableau IV.2: système ternaires eau/huile/tensioactif……. 77
Tableau IV.3: système ternaires eau/polyacrylamide/huile/tensioactif……... 81
Tableau IV.4: système ternaires eau/gomme arabique/huile/tensioactif……. 84
Tableau IV.5: Fréquences caractéristiques de groupe et de structure …… 91
Tableau IV.6: indices de réfractions des phases aqueuses des systèmes Huile d'olive/SDS/eau…… 101
Tableau IV.7: indices de réfractions des phases aqueuses des Systèmes SDS/eau/Huile d'olive/polyacrylamide ……... 103
Tableau IV.8: indices de réfractions des phases aqueuses des Systèmes SDS/eau/huile/d'olive/gomme arabique ……...……... 104

Liste des abréviations

AOT: (2éthoylhexyl) sulfosuccinate de sodium
CAC: concentration d'association ou d'agrégation critique
c*: concentration critique de recouvrement
CMC: Concentration micellaire critique
E/H: Eau dans huile
E/H/E: Eau dans huile dans eau
FTIR: infrarouge à Transformé de Fourier
H/E: Huile dans eau
H/E/H: Huile dans eau dans huile
HLB: Balance Hydrophile Lipophile
HLD: Hydrophile Lipophile Différence
OE: Oxyde d'éthylène
PIT: Température d'inversion de phase
RE/H: Rapport eau/huile
SDS: Dodécyl Sulfate de Sodium
TA: Tensioactif

Liste des symboles

df: Variation de l'énergie libre [dyne.cm].
dx: L'accroissement de la surface [cm^2].
$\acute{\Gamma}$: concentration superficielle. [$mole/cm^2$]
γ : tension superficielle. [dyne/cm]
c : concentration en tensioactif. [$mole/cm^3$]
R : constante des gaz parfait. [joule/mole, K]
T : température absolue. [K]
Φ : taux de rétention
d_{32} : le diamètre moyen de Sauter.

ملخص :

هذه الدراسة عبارة عن مساهمة في تحديد أثر الجمع بين البوليمر و المفاعل السطحي على سلوك مخططات الأطوار.

لقد أجري تحديد خصائص الأنظمة الثلاثية (الماء/مفاعل سطحي/الزيت) ,والرباعية (الماء/ بوليمر/ مفاعل سطحي/الزيت) بواسطة تقنية المربعات , واظهرت تحليل النتائج المحصل عليها بأساليب مختلفة , إن طبيعة الزيت و البوليمر تؤدي الى تغيرات في مجالات وجود المستحلبات المجهرية.

كلمات مفتاح : المستحلبات المجهرية, مخططات الأطوار, مفاعل سطحي ,البوليمر.

Résumé:

Cette étude est une contribution à la détermination de l'effet de la combinaison d'un système polymère/tensioactif sur le comportement des diagrammes de phases.

Une caractérisation des systèmes ternaires (eau/tensioactif/huile) et quaternaires (eau/polymère/tensioactif/huile) a été entreprise par la technique du quadrillage. L'analyse des résultats obtenus, réalisés par différentes méthodes, a montré que la nature du polymère et de l'huile conduit à des modifications des domaines d'existence des microémulsions.

Mots-clés : microémulsions, diagrammes de phases, tensioactifs, polymère

Abstract:

This study is a contribution to the determination of the effect of the combination of polymer/surfactant system on the behavior of phase diagrams.

A characterization of the ternary systems (water/surfactant/oil) and quaternary (water/polymer/surfactant/oil) was undertaken by the technique of the squaring. Analysis of the results obtained, made by different methods, showed that the nature of the polymer and the oil leads to changes in the areas of existence of microemulsions.

Keywords: microemulsions, phase's diagrams, surfactant, polymer.

INTRODUCTION GENERALE

Les applications des systèmes micellaires n'ont fait que croitre ces dernières années, en effet de plus en plus nombreux sont les domaines qui s'intéressent a ces milieux, la compréhension de ces systèmes est loin d'être totale a ce jour et des travaux sont en cours pour contribuer à les faire progresser. Ce travail est donc une contribution à la compréhension de ces phénomènes. On s'est intéressé alors à l'étude de ces phénomènes en choisissant dans un premier temps la technique de tracé des diagrammes de phases, Cette étude nous permet de localiser les zones d'existence des microémulsions et d'autres zones monophasique et diphasiques.

L'étude des diagrammes de phases révèle une grande importance dans la détermination, la caractérisation et l'identification des mélanges, ces derniers sont introduits pour l'étude des systèmes à trois constituants (diagrammes ternaires) ou à quatre constituants (diagrammes pseudoternaires ou quaternaires) en équilibre avec ou sans réaction chimique. Cette étude trouve son application se développer dans les domaines pharmaceutique, agroalimentaire et aussi dans le domaine de la récupération assistée du pétrole. En effet la technique des diagrammes de phases permet de déterminer les différentes zones délimitant les phases et déduire les zones de microémulsions en vue de les caractériser et les appliquer dans les domaines cités.

En raison de l'importance de l'addition de polymères à des systèmes micellaires dans plusieurs situations pratiques, ces derniers ont fait aussi l'objet des études depuis plusieurs années. En effet, plusieurs situations pratiques des mélanges tensioactifs/polymères /huile/eau en solution, sont des combinaisons de différents types de polymères en particulier, les homopolymères, les polyélectrolytes et les polymères greffés avec les différentes classes de tensioactifs, particulièrement les tensioactifs ioniques et non ioniques. Ces situations font l'objet de plusieurs recherches et applications dans les mêmes industries citées plus haut, ainsi, dans l'industrie pétrolière aussi, notamment en récupération assistée du pétrole. En général, on utilise la combinaison d'un tensioactif de faible poids moléculaire avec un ou plusieurs polymères qui peuvent être tensioactifs ou non. Les interactions entre tensioactifs, polymères hydrosolubles et électrolytes jouent un rôle important dans la stabilité de ces systèmes.

Le travail est organisé en deux grandes parties :

La première partie englobe une recherche bibliographique qui se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre, regroupe une synthèse bibliographique relative aux agents de surface qui sont en relation avec les émulsions et les microémulsions et les principales définitions et propriétés en relation avec notre travail.

Le deuxième chapitre, traite les diagrammes de phases et citant les différentes techniques de tracé de ces diagrammes et les conditions d'utilisation.

Le chapitre trois traite quelques notions de l'influence des polymères sur les constituants de nos systèmes. Ce chapitre est intitulé les polymères et les interactions polymère tensioactifs.

La deuxième partie est expérimentale et englobe quatre parties : les diagrammes de phases, analyse des phases par microscopie, caractérisation des systèmes par spectroscopie et enfin essai de détermination de la nature des phases aqueuses par la méthode réfractométrique.

Le travail se termine par une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus durant cette étude.

I.1. Introduction :

Les microémulsions sont constituées de deux liquides non miscibles. Pour obtenir ces systèmes, il faut modifier la tension interraciale 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 de séparation, et leur présence améliore les performances des procédés correspondants. Toutefois le choix du tensioactif adéquat n'est pas toujours immédiat. **[1]**

En présence de tensioactif en proportion suffisante, et parfois d'un mélange de composés amphiphiles (tensioactifs plus cotensioactif), deux liquides non miscibles (typiquement une phase huileuse et une phase aqueuses), éventuellement en proportions comparables, peuvent former spontanément un liquide macroscopiquement homogène (mais microscopiquement hétérogène), donc transparent ou opalescent, thermodynamiquement stable, isotrope et, en général peu visqueux appelé microémulsion. **[1]**

Les microémulsions se présentent sous formes de microdomaines pas nécessairement sphériques, de petites dimensions, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Elles sont caractérisées par une aire interfaciale très développée entre les domaines d'huile et d'eau, une faible tension interfaciale vis-à–vis des vraies phases aqueuses ou organiques, et une grande capacité de solubilisation. **[1]**

Les microémulsions se forment, si un équilibre existe entre les différents éléments qui la constituent. De ce fait, sur le diagramme isotherme qui définit la nature des phases liquide-liquide présentes selon la variation des rapports respectifs des éléments constitutifs, la ou les surfaces représentant les microémulsions peuvent être relativement restreintes. **[1]**

I.2. les surfactifs :

I.2.1. Définition et propriétés : [3]

Ce sont des composés capables de disperser les corps gras dans l'eau (pouvoir détergent), de former des mousses, de stabiliser des émulsions, de favoriser le mouillage des surfaces.

Les molécules de tensioactifs ont la particularité de contenir d'une part une chaîne à caractère hydrophobe (ou lipophile) «c'est le plus souvent une chaîne de plus de six atomes de carbone» et d'autre part, un groupement polaire ayant de l'affinité pour l'eau : elles sont amphiphiles.

On peut les schématiser de la façon suivante :



Figure I.1: Illustration schématique d'un tensioactif.

I.2.2. Classification :

Du point de vue commercial les surfactifs se classifient suivant leur application. Toutefois on constate que beaucoup de surfactifs sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions. **[2]**

On est donc amené à classifier les Surfactifs d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau. **[2]**

Les agents de surface peuvent être classés en quatre groupes distincts en fonction des charges qu'ils portent : **[4]**

a) Tensioactif anionique :

Ceux qui produisent un ion surfactif de type anion, c'est-à-dire qui possède une charge négative, comme les carboxylates (savons), les sulfonâtes ou les sulfates de métaux alcalins et autres cations monovalents. **[5]**

b) Tensioactif cationique :

Ceux qui s'ionisent en un cation surfactif chargé positivement et un contre-ion de type halogénure. Les plus importants sont les ammoniums quaternaires ou non, par exemple les alkyl triméthyl ammonium. **[5]**

c) Tensioactif non-ionique :

Ceux qui ne produisent pas d'ion en solution, et dont l'interaction avec l'eau est assurée par des hétéroatomes (O, S, N, P), particulièrement sous la forme de polyalcool, polyéther, ester, amide, etc. **[5]**

Les groupes solubilisants sont les groupes –OH, C_2H_5O-, -CO_2R ou –CONHR, ces groupes sont liés à de longues chaînes hydrocarbonées. **[4]**

d) Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères :

Ceux qui possèdent à la fois une charge positive et une charge négative, tels les aminoacides à pH approprié, les bétaïnes, les taurines et certains produits naturels de type phospholipides. **[5]**

Un complexe de tels tensioactifs est le composé suivant :

$R\text{-}NH_2^+\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO^-$ (R: C12 à C18). **[4]**

I.2.3. Caractérisations physico−chimiques des agents de surfaces :

I.2.3.1. Phénomène d'adsorption :

a) Tension superficielle : [2]

Dans les liquides, les molécules sont en interactions entre elles (forces de Van Der Waals). **(Figure I.2.a)**

Au sein du liquide, la résultante des forces appliquées à une molécule est nulle :

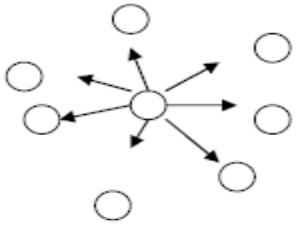


Figure I.2.a : Molécules au sein du liquide

Au voisinage de la surface, par contre, apparaît une dissymétrie : la résultante des forces appliquées à une molécule n'est plus nulle et s'exerce vers l'intérieur. La tendance de la surface du liquide est donc de se restreindre. **(Figure I.2.b)**

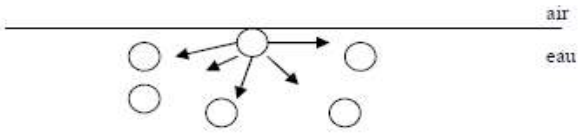


Figure I.2.b : Molécules à la surface du liquide

Pour étirer la surface du liquide, il faut donc appliquer une force et donc fournir du travail.

On appelle tension superficielle γ, le travail dW qu'il faut fournir par unité de surface dS pour étirer celle-ci ou la force par unité de longueur pour étirer celle-ci.

$$\boldsymbol{\gamma = dW/dS = dF/dx} \qquad (\mathbf{I.1})$$

γ: S'exprime en $J.m^{-2}$ ou en $N.m^{-1.}$

L'ajout d'un produit tensioactif diminue considérablement la tension superficielle de l'eau par la disposition que les molécules prennent dans le liquide : **(Figure I.2.c)**

C'est cette disposition qui est à la base des pouvoirs mouillant, moussant et émulsionnant.

Toutefois à partir d'une certaine concentration en tensioactif, appelée concentration micellaire critique (CMC), la surface du liquide étant saturée de molécules tensioactives, celles –ci se regroupent entre elles dans le liquide en formant des micelles voire des vésicules **(Figure I.2.c).**

Comme les liposomes, les niosomes ou les nanocapsules :

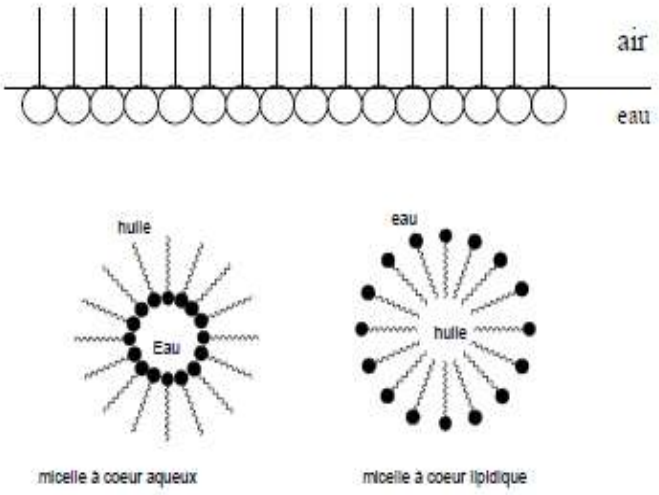


Figure I.2.c : formation des micelles.

b) tension interfaciale : [6]

On considère qu'il existe comme pour le système liquide/air, une tension similaire a la tension superficielle a l'interface d'un système liquide/liquide, cette tension appelée tension interfaciale, peut être définie comme la force nécessaire pour rompre la surface entre deux liquide immiscible.

L'adsorption des molécules à l'interface est décrite par l'équation de GIBBS.

$$\acute{\Gamma} = \frac{-c}{RT}\left(\frac{d\gamma}{dc}\right) \qquad (I.2)$$

Avec :

$\acute{\Gamma}$: concentration superficielle. **[mole/cm^2]**

γ : tension superficielle. **[dyne/cm]**

c : concentration en tensioactif. **[mole/cm^3]**

R : constante des gaz parfait. **[joule/mole, K]**

T : température absolue. **[K]**

I.2.3.2. Association : [5]

La deuxième propriété fondamentale des surfactifs est leur capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique, en abrégé CMC.

La micelle est une structure de type polymère d'association, dans laquelle les molécules de surfactifs possèdent une énergie libre plus faible qu'en solution. En solution aqueuse la force motrice de la micellisation est l'effet hydrophobe c'est-à-dire la soustraction de la queue lipophile du milieu aqueux.

La micellisation est une sorte de micro-précipitation, et l'analogie est renforcée par l'adjectif "critique" dont on a affublé la concentration à partir de laquelle se produisent les premières micelles.

La micellisation est le résultat d'un compromis entre les effets qui tendent à favoriser l'extraction du surfactif de la phase aqueuse, tel l'effet hydrophobe, et les effets qui favorisent la dissolution du surfactif dans l'eau ou ceux qui s'opposent à la formation de la structure micellaire.

Tous les facteurs qui tendent à augmenter les interactions du surfactif pour la phase aqueuse ou à défavoriser la formation des micelles, tendent à augmenter la CMC et vice-versa. On retrouvera ces facteurs sous le nom de variables de formulation au chapitre suivant.

Les micelles se forment non seulement en solution aqueuse, mais aussi dans des solvants organiques. Dans ce dernier cas l'orientation de la molécule dans la micelle est telle que c'est le groupe polaire qui se soustrait de la solution. On parlera alors de micelle inverse.

On peut considérer que la micelle possède une surface ou une palissade, dont la composition est en équilibre dynamique avec la solution, de façon tout-à-fait semblable à une surface libre ou une interface. De ce fait on a utilisé la micelle comme un outil de choix pour réaliser les études sur les mélanges de surfactifs, leur comportement collectif ou ségrégatif, et leur fractionnement.

I.2.3.3. La concentration micellaire critique (CMC) :

Elle est, par définition, la concentration en solution d'un agent de surface au dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemble sous forme de micelles. **[4]**

Pour un système donné, si la concentration de l'agent de surface augmente, la tension superficielle baisse jusqu'à une valeur qui devient constante à partir d'une concentration donnée **(figure I.3)**. **[7]**

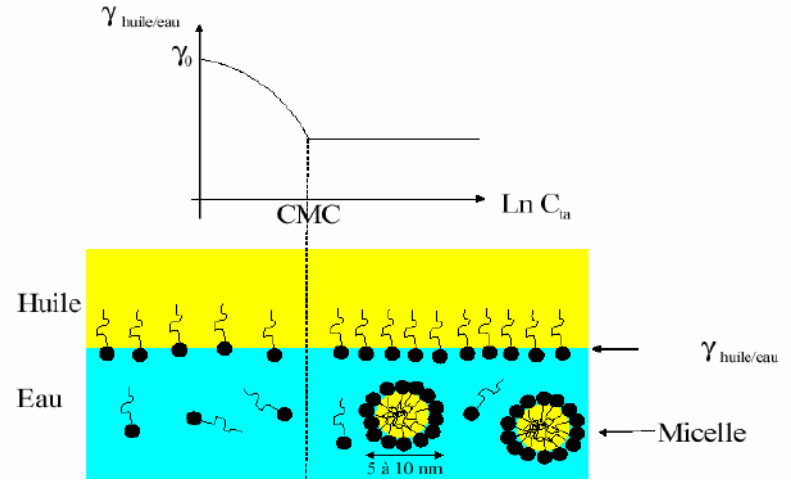


Figure I.3 : Variation de la tension superficielle à la CMC **[4]**

En particulier on utilise la CMC comme mesure de l'hydrophilie relative d'un surfactif ou d'un mélange, dans un environnement physicochimique donné. Comme l'hydrophilie d'un mélange de surfactifs est liée aux interactions entre leurs groupes polaires et l'eau, ainsi que celles entre les groupes polaires eux-mêmes, la CMC de mélange permet de remonter aux interactions. **[5]**

Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions de surfactifs : leur pouvoir solubilisant. La **figure I.4** montre la variation de la concentration d'hydrocarbure solubilisé dans une solution de surfactif en fonction de la concentration de ce dernier. On constate qu'à partir de la CMC la solubilisation augmente considérablement grâce à la migration d'hydrocarbure au centre apolaire des micelles. **[5]**

La solubilisation micellaire peut se produire suivant divers mécanismes. Elle permet de solubiliser de l'huile dans de l'eau et vice-versa, ce qui est d'un grand intérêt pratique dans de nombreuses applications comme la détergence, etc. **[5]**

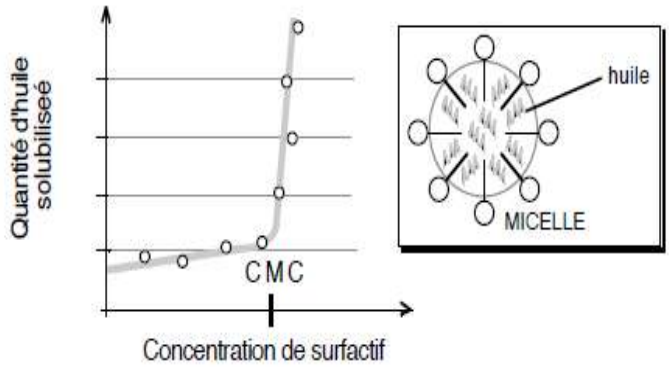


Figure I.4 : Solubilisation d'huile dans une solution de surfactifs, montrant le changement qui se produit lors de la formation des premières micelles [5]

Dans certains cas la solubilisation peut prendre des valeurs considérables, et les micelles peuvent se gonfler à tel point qu'il y ait une plus grande quantité de liquide solubilisé à l'intérieur des micelles que de liquide solubilisant à l'extérieur de celles-ci.

Ces systèmes de haute solubilisation ont été appelés "microémulsions", et on doit convenir avec Winsor que le choix du mot n'est pas très heureux. En effet il laisse penser qu'il s'agit d'une émulsion avec de très petites gouttes, ce qui n'est pas réellement le cas. Il vaut mieux considérer une microémulsion comme une solution micellaire dans laquelle il y a suffisamment de micelles gonflées pour qu'elles soient en contact entre elles. En réalité on trouve aussi une proportion plus ou moins forte de micelles inverses, souvent dans une structure bicontinue. **[5]**

La structure d'une microémulsion peut être conçue comme une interface repliée sur elle-même, de très grande aire interfaciale, de courbure moyenne quasi-nulle. Pour obtenir de telles microémulsions il faut souvent augmenter la flexibilité de la couche interfaciale par l'incorporation de Co-surfactif de petite dimension (alcool), ou par augmentation de la température. **[5]**

Parfois le type de surfactifs ou l'insuffisance d'action labilisante à l'interface, favorisent la formation de structures lamellaires stratifiées (**figure I.5**) souvent appelées cristaux liquides. D'autres structures plus au moins organisées produisent des solutions gélifiées. **[5]**

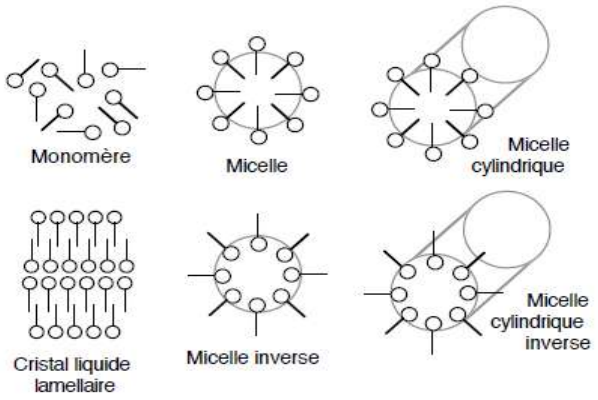


Figure I.5 : Différentes structures d'association de surfactifs **[5]**

Ces agrégats se forment spontanément pour une concentration suffisante qui est la CMC. A une concentration plus faible que la CMC, les agents de surface se trouvent généralement sous forme de monomère. Au-dessus de la CMC, il existe un équilibre dynamique entre les monomères et les micelles. La CMC d'un tensioactif varie avec la température et le pH. **[4]**

Elle dépend en grande partie aussi de la nature et de la longueur du radical lipophile, puisque pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente. Pour les tensioactifs ioniques elle diminue en présence des sels tandis que pour les non ioniques elle est peu affectée par la présence de la salinité. **[4]**

La **figure I.6** donne un exemple de l'évolution de différentes propriétés en fonction de la concentration en tensioactif. **[10].**

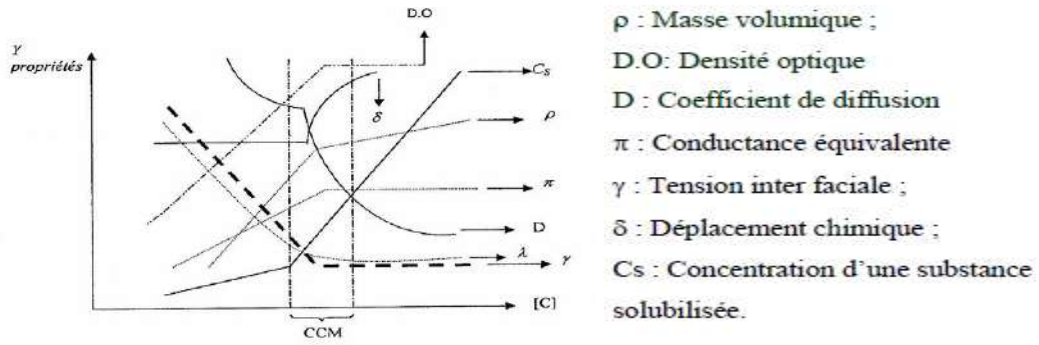


Figure I.6 : Evolution de quelques propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif **[10]**

I.2.3.4. Solubilité : [8]

Lorsqu'elle a lieu, la formation de micelles permet de rendre plus favorable la dissolution dans l'eau des amphiphiles, en réduisant l'aire de contact entre les chaînes hydrocarbonées et l'eau. Effectivement, on constate que les solubilités sont parfois

extraordinairement élevées.

En ce qui concerne la variation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, deux cas particuliers doivent être mentionnés :

- La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de kraft ou température critique de micellisation.

La connaissance du point de Krafft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Krafft est inférieur à la température d'utilisation.

- La solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylé diminue lorsque la température augmente. La température à partir de laquelle une solution de concentration donnée en tensioactif polyéthoxylé décante est appelée point de trouble.

La valeur du point de trouble croît avec le nombre de motifs éthoxylés. En règle générale, les tensioactifs non ioniques polyéthoxylé présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble.

I.2.3.4.1. Point de Krafft : [9]

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.7**). Le point de Krafft est très sensible à la formule chimique du tensioactif, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation.

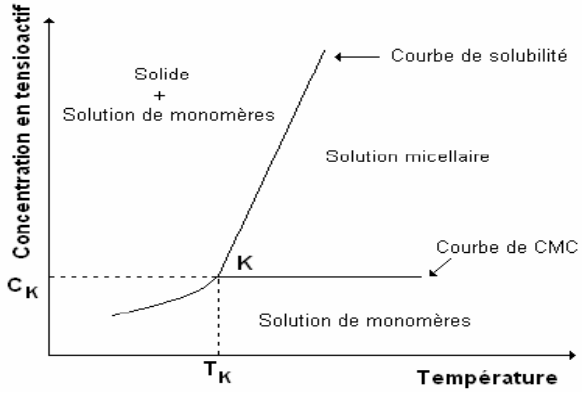


Figure I.7 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique. **[9]**

I.2.3.4.2. Point de Trouble : [9]

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques.
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 d'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 étant appelée coacervat et l'autre phase diluée, dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC (**Figure 1.8**).

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

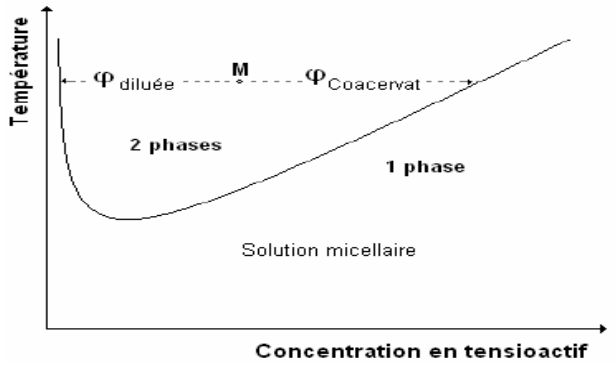


Figure I.8 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique**. [9]**

I.2.4. Propriétés physico−chimiques des tensioactifs :

Grâce à leur adsorption aux interfaces et leur possibilité d'auto agrégation, les tensioactifs ont plusieurs propriétés ou pouvoirs :

- **Pouvoir mouillant :** les surfactifs, en abaissant la tension superficielle d'un liquide, diminuent la valeur de l'angle de contact entre la solution et la surface solide **[10]**. Ils favorisent aussi l'étalement de ce dernier à la surface solide.
- **Pouvoir émulsionnant :** le pouvoir émulsionnant représente le degré d'aptitude d'un agent de surface à former une "émulsion" **[11],** par l'abaissement de la tension interfaciale entre deux liquides non−miscibles. Les surfactifs en abaissant la tension interfaciale diminuent le travail nécessaire à l'augmentation d'interface et favorisent l'émulsification.
- **Pouvoir moussant :** les agents de surface favorisent la formation de mousse (dispersion d'un gaz dans un liquide) puis augmenter leur stabilité **[10].**

- **Pouvoir solubilisant :** certains surfactifs, dont le HLB est suffisamment élevé sont des solubilisant. C'est-à-dire des corps qui ont l'aptitude de solubiliser les substances peu solubles dans le solvant utilisé (généralement c'est l'eau) **[10].**
- **Pouvoir détergent :** certains tensioactifs sont des détergents, c'est-à-dire des composés facilitent l'élimination des souillures fixées sur un support solide. Ce pouvoir est la somme des effets : mouillant, solubilisant et dispersant des surfactifs **[10].**
- **Pouvoir dispersant :** est le degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion (est un système de plusieurs phases dont l'une est continue et dont une autre au moins et finement répartie) **[11].**
- **Pouvoir suspensif :** c'est le degré d'aptitude de certaines substances à maintenir en suspension des particules insolubles dans la solution **[11].**

I.2.5. Usage des surfactifs : [5]

Des deux propriétés fondamentales découlent une série de propriétés secondaires et de phénomènes interfaciaux de grand intérêt pratique. On en citera quelques-uns dans le but de fixer les idées et de montrer leur extrême variété, sans prétendre les passer en revue de façon exhaustive.

De nombreux procédés industriels font appel aux surfactifs soit comme substance déterminante du procédé, soit comme additif.

L'enrichissement de certains minerais par flottation met en jeu la mouillabilité différentielle entre le minerai et la gangue, qui dépend de la présence de surfactifs hydrophobants appelés collecteurs.

Dans d'autres cas on veut réduire le contenu d'eau d'un milieu poreux ou granulé, par exemple avant une opération de séchage ; on emploie alors un agent hydrophobants.

A l'opposé on considérera les phénomènes d'humectation qui augmentent la mouillabilité à l'eau, ce qui est particulièrement important avant une réaction solide-liquide comme une lixiviation, ou une opération qui implique un contact intime comme une extraction.

Dans l'extraction liquide-liquide on aura intérêt à augmenter la surface de contact, donc à produire une émulsion fine, qui sera ensuite rompue.

Dans beaucoup de procédés industriels les surfactifs sont présents comme agent nettoyants ou détergents, comme dans le dé-encrage du papier récupéré, ou pour une propriété éventuellement "curieuse" comme dans les mordants pour teinture.

L'action dispersante et émulsifiante des surfactifs est utilisée ou contrecarrée suivant les cas. La séparation ou rupture de systèmes dispersés comme les émulsions, les suspensions ou les mousses, est un problème de tout premier plan pour les pays industriels préoccupés de maintenir des conditions écologiques satisfaisantes.

Les marées noires et autres nappes d'hydrocarbures peuvent être soit contractées ou agglomérées pour leur récupération, soit émulsifiées pour augmenter la surface de contact et favoriser leur biodégradation. On connait d'ailleurs des micro-organismes qui produisent des métabolites surfactifs à partir de coupes pétrolières.

On est amené à considérer les surfactifs dans le contexte de la biosphère. Le corps humain et les végétaux produisent et mettent en jeu de nombreux surfactifs dans des phénomènes qui vont du clin d'œil jusqu'au transfert de matière transmembranaire. Les membranes sont elles mêmes formées de l'association plus ou moins structurée de molécules amphiphiles amphotères,

Les applications du secteur hygiène-santé sont considérables. Outre les vectorisations de type émulsion ou suspension, les détergents et les savons à usage domestique ou corporel, on retiendra les nouveaux systèmes micro émulsifiés qui font appel à des conditions de forte solubilisation.

I.3. Les émulsions :

I.3.1. Définition : [12]

Une émulsion est, selon la définition courante, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles :

- le liquide sous forme de gouttelettes est qualifie de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne ;
- l'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe **(figure I.9)**.

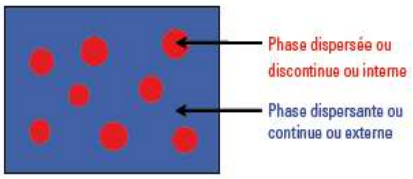


Figure I.9: Émulsion : phase dispersée et phase dispersante **[12]**

Les émulsions appartiennent donc aux systèmes disperses (**tableau I.1)**.

Tableau I.1 : Place des émulsions au sein des systèmes dispersés. **[12]**

ÉTAT PHYSIQUE DE LA PHASE DISPERSÉE	ÉTAT PHYSIQUE DE LA PHASE DISPERSANTE	RÉSULTAT DE LA DISPERSION
Liquide	Liquide	Émulsion
Solide Poudre	Liquide	Suspension
Liquide	Gaz	Aérosol
Solide	Gaz	
Gaz	Liquide	Mousse

Suivant que la phase dispersée est polaire (eau) ou apolaire (huile), les émulsions peuvent se classer en deux types: eau-dans-huile (E/H) ou huile-dans-eau (H/E). Il existe aussi des émulsions appelées doubles ou multiples, dont la phase interne est elle même une émulsion.

Les émulsions multiples peuvent être désignées comme eau-dans-huile-dans-eau (E/H/E) ou huile-dans-eau-dans-huile (H/E/H). **[13]**

I.3.2. Composition:

I.3.2.1. Phases lipophile et hydrophile: [12]

La phase huileuse, appelée également phase grasse, phase lipophile ou phase organique, comporte des huiles, des cires et des graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides a température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. Des substances synthétiques dérivées ou non de substances naturelles sont aussi utilisées. La phase huileuse d'une émulsion est généralement composée d'un mélange d'ingrédients. Le **tableau I.2** donne quelques exemples d'ingrédients de la phase huileuse.

La phase aqueuse ou phase hydrophile contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse : ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines, etc.

Tableau I.2 : Exemples d'ingrédients de la phase huileuse **[12]**

ORIGINE	CIRES	GRAISSES	HUILES
Animale	Cire d'abeille Blanc de baleine	Lanoline	Huile de baleine, de foie de requin
Végétale	Cire de Carnauba	Beurre de cacao Beurre de karité	Huile d'arachide, d'olive, d'amande, de soja…
Minérale	Paraffine	Vaseline	Vaseline Paraffine
Synthétique	Esters gras	Esters gras	Esters et alcools gras Huiles de silicone

En fonction du type d'émulsion (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique) des substances peuvent être ajoutées a l'une ou l'autre phase pour conférer au produit diverses propriétés (augmentation de la durée de conservation, modification du gout, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc.). Les additifs utilises sont très varies. Ils se distribuent entre phase aqueuse et phase grasse suivant leur solubilité. Leur utilisation est soumise à une réglementation qui dépend du secteur industriel considère.

Les produits pharmaceutiques et les produits cosmétiques de soin comportent d'autre part au moins un principe actif (appelé *actif* ou *ingrédient actif* pour les cosmétiques) dans l'une ou l'autre phase de l'émulsion. **[12]**

I.3.2.2. Émulsifiants : [12]

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. On parle de systèmes hors équilibre.

En raison de cette instabilité les émulsions industrielles comportent toujours des émulsifiants, ou émulsionnants, formant un film interfaciale, ou film mince, ou membrane interfaciale, autour des globules de phase dispersée **(figure I.9).**

Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactifs, surfactants ou agents de surface. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pole hydrophile et un pole hydrophobe.

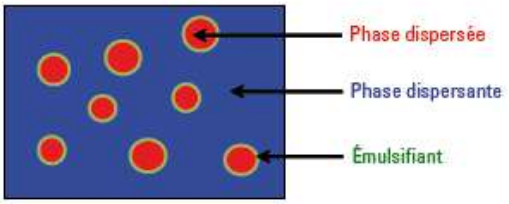


Figure I.10 : Représentation d'une émulsion avec émulsifiant **[12]**

Les parties hydrophile et hydrophobe ont de l'affinité respectivement pour la phase hydrophile et hydrophobe de l'émulsion. C'est cette polarisation fonctionnelle qui détermine l'organisation des tensioactifs dans l'émulsion.

Même si elles sont thermodynamiquement instables, les émulsions industrielles peuvent donc présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique) très importante.

I.3.3. Description des émulsions:

I.3.3.1. Aspect : [12]

L'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :

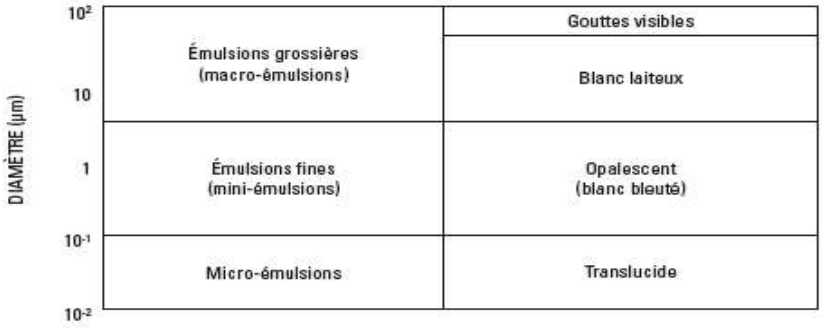
- la taille des gouttelettes de phase dispersée ;
- la concentration de l'émulsion ;
- le rapport d'indice de réfraction entre phase dispersante et phase dispersée.

Le **tableau I.3** donnes l'aspect des différents types de dispersions liquide-liquide, systèmes non biphasiques compris. L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la lumière transmise par rapport à la lumière diffusée. Plus les gouttelettes sont

grosses, plus la diffusion est importante. Pour les nanoémulsions, une partie de la lumière est transmise.
Plus l'émulsion se rapproche de la solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente.

Pour modifier l'aspect de l'émulsion sans changer la granulométrie ni la fraction volumique de phase dispersée, il faut faire varier l'indice de réfraction de l'une des deux phases en augmentant sa concentration, par exemple en saccharose.

Tableau I.3 : Aspect des émulsions



I.3.3.2. Concentration : [12]

La concentration de l'émulsion, ou *concentration de la phase dispersée*, est mesurée par la fraction volumique de phase dispersée Φ ou *taux de rétention* :

$$\boldsymbol{\Phi = \frac{V_D}{V_D + V_C}} \qquad (\mathbf{I.3})$$

Avec : V_D : volume de la phase dispersée
V_C : volume de la phase continue

Ce paramètre est important car il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques. ci-dessous on donne les valeurs seuils communément admises :

- $\Phi < 0.02$ Emulsion diluée.
- $0.3 < \Phi < 0.74$ Emulsion concentrée.
- $\Phi > 0.74$ Emulsion très concentrée.

La distinction entre émulsions diluées et concentrées renvoie aux interactions entre gouttelettes de la phase dispersée : les gouttelettes d'une émulsion diluée ont peu d'interactions les unes avec les autres, contrairement à celles d'une émulsion concentrée.

Généralement une émulsion est dite concentrée si la phase dispersée représente plus de 30 % de l'ensemble en volume. Un taux de rétention de 0,3 peut être retenu comme valeur seuil.

Les émulsions concentrées ont des propriétés rhéologiques particulières et les globules de phase dispersée ne sont plus sphériques mais facettes. Les raisonnements et calculs considérant des gouttelettes sphériques ne peuvent donc se tenir que pour $\Phi<0,3$.

En théorie la valeur maximale de Φ est de 0,74 correspondant à l'empilement maximal de gouttes (chaque goutte est alors entourée de 12 gouttes).

En pratique, la fraction volumique peut atteindre des valeurs supérieures (par exemple pour la mayonnaise) du fait de la déformabilité des gouttelettes (la phase dispersée étant fluide) et de l'hétérogénéité (les gouttes n'ont pas toutes la même taille) permettant d'optimiser l'occupation de l'espace. Cependant le seuil de 0,74 reste pertinent puisque, pour des valeurs supérieures, des changements de comportement sont observes, notamment au cours de l'muséification.

Inversement, dans les émulsions diluées, définies pour un taux de rétention très faible (Φ < 0,02), les interactions répulsives ou attractives entre gouttelettes sont nulles.

I.3.3.3. Granulométrie (diamètre moyen de gouttes) :

La granulométrie correspond à la taille des gouttelettes de la phase dispersée : distribution de taille et diamètre moyen.

Si la distribution de taille des gouttelettes ou distribution granulométrique est généralement monomodale (les diamètres se distribuent en un pic unique), dans certains cas, on observe des distributions bimodales.

Si la distribution est resserrée, on parle d'émulsion homogène ou monodispersée, sinon d'émulsion hétérogène ou polydispersée. **[12]**

La taille des gouttelettes d'une émulsion se distribue de façon continue des plus petites aux plus grosses. **[12]**

Généralement, dans une émulsion, les gouttelettes de phase dispersée n'ont pas une taille unique, mais elles suivent plutôt une distribution de taille. Le diamètre moyen des gouttes dans une dispersion est souvent donné par le diamètre moyen de Sauter d_{32} défini par: **[14]**

$$\mathbf{d_{32}} = \sum_{\mathbf{t=1}}^{\mathbf{n}} \frac{\mathbf{n_i d_i^3}}{\mathbf{n_i d_i^2}} \qquad (\mathbf{I.4})$$

La valeur du diamètre de Sauter résulte de l'équilibre entre les phénomènes de rupture, liés à la turbulence locale au voisinage du mobile d'agitation, et les

phénomènes de coalescence dans les zones périphériques de turbulence et de cisaillement moyen.

La taille moyenne et la distribution des gouttelettes sont de première importance pour évaluer la qualité de l'émulsion en termes de viscosité et de stabilité. **[14]**

I.3.3.4. L'aire interfaciale : [14]

La combinaison de diamètre moyen de Sauter avec le taux de rétention définit l'aire interfaciale par unité de volume, a, suivant la relation :

$$\mathbf{a = \frac{6\phi}{d_{32}}} \qquad (\mathbf{I.5})$$

L'aire interfaciale par unité de volume constitue une caractéristique importante de l'émulsion puisque c'est à l'interface des deux phases immiscibles que le tensioactif ou l'espèce stabilisante est adsorbé.

Une analyse bibliographique met en évidence l'existence de deux approches principales dans l'étude de la préparation des émulsions. La première approche porte sur des aspects mécaniques de dispersion, alors que l'autre considère seulement les aspects physicochimiques.

Il y a très peu de travaux qui combinent de façon systématique les aspects dynamiques avec les aspects physico-chimiques de sorte que les résultats soient extrapolables à d'autres systèmes similaires à ceux étudiés.

I.3.3.5. La viscosité : [4]

La viscosité est par définition la propriété que possède un matériau, à résister à un mouvement relatif interne. Sa connaissance sous différentes expressions suffit parfois à caractériser de façon précise le comportement rhéologique.

La viscosité d'une émulsion dépend de plusieurs facteurs à savoir :

- La viscosité de la phase continue
- La fraction de volume de la phase dispersée La distribution de la taille des micelles.
- La viscosité de la phase dispersée;
- la taille moyenne des particules et leur distribution granulométrique;
- le taux de cisaillement ;
- la nature et la concentration de l'agent émulsifiant : Des études effectuées Sur une série d'émulsions E/H stabilisée par du mono-oléate de sorbitane ont abouti à la conclusion qu'un accroissement de la concentration en surfactant provoque une augmentation de la viscosité des émulsions par suite de la formation de micelles dans la phase continue à partir de l'excès d'émulsifiants. Ces micelles emprisonnent du liquide dispersant et modifient le rapport volumique entre la

phase dispersée et la phase continue, ce qui engendre une augmentation de viscosité. **[4]**

I.3.4. Mécanismes de déstabilisation des émulsions:

Si le caractère thermodynamiquement instable des émulsions conduit inéductablement à une séparation de phases, la stabilité de ces systèmes dispersés est relative à l'échelle du temps considéré pour leur utilisation. Différents mécanismes de déstabilisation peuvent intervenir indépendamment ou simultanément. Ils peuvent être réversibles car liés à des phénomènes de migration au sein de la phase continue ou bien irréversibles car ils conduisent à une augmentation de la taille de gouttes et à une séparation de phase. **[15]**

I.3.4.1. Sédimentation et crémage: [16]

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.10)**. C'est un phénomène réversible : l'interface existe toujours, il suffit d'agiter pour revenir à l'émulsion.

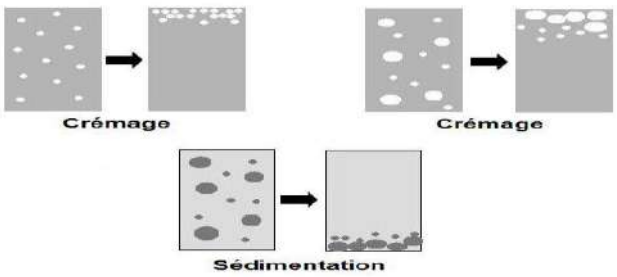


Figure I.11. Phénomènes de crémage et de sédimentation **[16]**

Pour limiter ce phénomène, on a plusieurs possibilités :

- réduire la taille des gouttes de phase dispersée,
- ajouter un agent qui augmente la viscosité,
- diminuer la différence de densité entre les deux phases,
- éviter l'agrégation des gouttes.

I.3.4.2. Floculation: [16]

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.

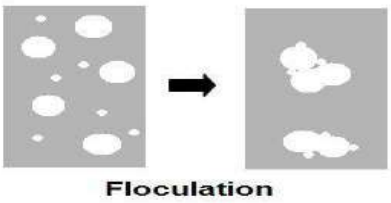


Figure I.12 : Phénomène de floculation **[16]**

Pour éviter ce phénomène, il faut

- éviter le crémage et la sédimentation (car ces phénomènes mettent les gouttes en contact),
- augmenter les répulsions stériques et électrostatiques (en utilisant des tensioactifs ioniques par exemple).

I.3.4.3. Coalescence: [16]

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.
C'est un processus énergétiquement favorable.

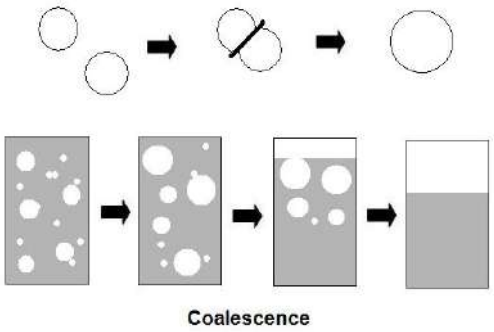


Figure I.13. Phénomène de coalescence **[16]**

Pour éviter ce phénomène, il faut

- prévenir la floculation,
- renforcer la résistance du film par le choix du tensioactif.

I.3.4.4. Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire : [16]

Il existe toujours une solubilité partielle de la phase dispersée dans la phase continue.

A l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. Il existe un flux de matière des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. Les petites gouttes se vident au profit des grosses, et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent. Ce phénomène irréversible constitue le mûrissement d'Ostwald.

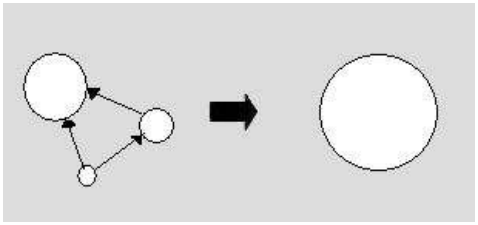


Figure I.14. Phénomène de mûrissement d'Ostwald **[16]**

Ce phénomène est en pratique peu gênant dans la plupart des émulsions fabriquées. Par contre, ce phénomène est prédominant dans le cas de microémulsions.
Ce phénomène peut être évité par :

- monodispersion de la population de gouttelettes,
- diminution de la solubilité en ajoutant du sel dans une émulsion E/H ou un soluté apolaire de masse molaire élevée pour une émulsion H/E,
- tensioactifs faisant barrière à la diffusion de molécules de la phase dispersée. **[16]**

I.3.4.5. L'inversion des phases : [4]

Ce phénomène consiste en la transformation du type de l'émulsion eau dans l'huile vers huile dans l'eau ou inversement. Il est lié à la nature chimique du tensioactif utilisé et à sa tendance de former plusieurs types d'émulsion dans des conditions opératoires déterminées.

I.3.5. Contrôle des émulsions :

I.3.5.1. Contrôle de stabilité : [17]

- **Stabilité physique :** l'émulsion ne doit pas montrer de démixtion, cette dernière peut être provoquée par la coalescence ou par un phénomène de

crémage. La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie.

- **Stabilité chimique :** aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique, pouvant soit modifier la manière grave la stabilité physique, soit perturber les propriétés d'applications (aspect, couleur, odeur, efficacité).
- **Stabilité microbiologique :** les émulsions aqueuses sont considérées comme des préparations présentent un haut risque de concentration microbienne.
- **Stabilité de stockage :** est en général effectuée à température ambiante 25°C, elle peut être complétée par des examens à différentes températures (5 à 40°C). Dans le cas des émulsions très stables, cet examen demande des durées incompatibles avec les délais normaux d'essai, une accélération des causes d'instabilité est alors recherchée, par exemple par centrifugation.
- **Stabilité à la centrifugation :** il est possible d'augmenter la vitesse de sédimentation en appliquant à l'émulsion une accélération due à la force centrifuge. Des études comparatives ont montré que la stabilité des émulsions au stockage et les résultats de stabilité à la centrifugation sont directement proportionnels.

I.3.5.2. Contrôle microscopique : [17]

L'examen microscopique des émulsions est d'une importance capitale, c'est l'un des tests d'acceptabilité de l'utilisateur conditionnant partiellement l'observance.

I.4. les microémulsions :

I.4.1. Définition : [18]

Les microémulsions sont systèmes monophasiques transparentes et isotropes, dans lesquels un surfactifs particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile. Les microémulsions présentent des microdomaines pas nécessairement sphériques, de petite dimension, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Contrairement aux macro/mini/nanoémulsions, elles sont **thermodynamiquement stables.**

I.4.2. Applications industrielles des microémulsions: [18]

Les microémulsions n'ont pas encore reçu beaucoup d'applications industrielles, mais cette situation devrait évoluer rapidement si l'on en croit les nombreuses

utilisations potentielles citées dans la littérature. Les applications récemment développées mettent à profit une des trois propriétés originales des microémulsions:

- existence de tensions interfaciales ultrabasses (récupération améliorée du pétrole) ;
- pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles (décontamination des sols, parfums sans alcool...) ;
- présence de microdomaines aqueux ou huileux (fabrication de nanoparticules, réactions enzymatiques).

I.4.3. Propriétés des microémulsions:

I.4.3.1. Aspect:

Selon la finesse des particules dispersées, les microémulsions se présentent sous la forme de liquides bleutés (100 nm), opalescents (50nm) ou transparents, possédant des propriétés particulières de réflexion à la lumière. **[19]**

I.4.3.2. Effet Tyndall:

La transparence plus ou moins accentuée d'une microémulsion est dûe à la proportion de lumière réfléchie transmise par un faisceau lumineux ; l'intensité lumineuse du faisceau ayant traversé, étant inférieure à celle du faisceau incident. Une partie du faisceau absorbé par les particules dispersées dans tout l'espace environnant.

La lumière réfléchie est plus riche en radiation bleue et violette et moins riche en radiation jaune et rouge, d'ou l'aspect bleute que prennent les microémulsions finement dispersées. C'est l'effet Tyndall. **[19]**

I.4.3.3. Conductivité électrique:

La conductivité électrique des microémulsions 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 croît en fonction de la fraction volumique d'eau présente**. [19]**

I.4.3.4. Percolation:

La percolation est le déplacement de la phase hydrophile à travers les agglomérats hydrophobes 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 (la

variation pour le système bicontinu est de 10^2 fois supérieure à celle de systèmes à séparation franche). **[19]**

En absence de percolation, la conductance est faible ; c'est le cas des structures statiques avec des noyaux aqueux possédant des interfaces bien définis. Le cœfficient d'autodiffusion de l'eau est faible. **[19]**

I.4.3.5. Viscosité:

Les viscosités présentées par les microémulsions bicontinues et les microémulsions qui ne sont pas le siège de phénomène de percolation sont très différentes. Les microémulsions bicontinues ont des viscosités plus basses.

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

Il faut noter que, dans la microémulsion, la taille des gouttelettes est en fonction de tensioactif et de cotensioactif, et que plus la proportion d'émulsifiant et de coémulsifiant augmente, plus le rayon des gouttelettes diminue, ce qui n'est pas sans incidence sur la viscosité. **[19]**

I.4.3.6. 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 cherché.

Si, par exemple. On a $1cm^3$ d'huile à émulsionner dans $1cm^3$ d'eau, au départ, la surface de contact entre l'eau et l'huile est de l'ordre du cm^2. Si l'on forme une émulsion dont les gouttelettes sont de l'ordre du micron, la surface est de l'ordre du m^2 et, pour une microémulsion dont les gouttelettes ont un diamètre de l'ordre du millimicron, on s'approche d'une interface voisine de l'hectare. **[19]**

Il en résulte que la quantité de molécules indispensables à l'obtention d'une microémulsion est plus importante que celle pour former une émulsion. Cependant, en pratique, l'emploi de cotensioactif en faible quantité conduit à l'obtention d'une microémulsion plus facilement qu'il parait, sans mettre en œuvre des taux très importants de tensioactif. **[19]**

L'énergie à fournir pour émulsifier $1cm^3$ d'huile dans $1cm^3$ d'eau, sous forme d'une émulsion ayant une interface de 1 m , est dix mille fois supérieure à l'énergie initiale ; elle sera d'un million de fois supérieure pour former une microémulsion. **[19]**.

I.4.3.6.1. Calcul de l'interface développé : [19]

Pour augmenter l'interface ∂S, il faut fournir une énergie dE :

$$dE = \delta s \text{ x } \gamma \qquad (\mathbf{I.6})$$

γ : étant la valeur de la tension interfaciale.

Examinons le cas d'une goutte de liquide de volume V_0 qui doit être dispersée en un nombre N de gouttelettes. Le rayon de cette goutte, estimée sphérique, est R_0

$$\mathbf{V_0} = \mathbf{4/3\ \pi\ Ro^3} \qquad (\mathbf{I.7})$$

La surface de la goutte est

$$\boldsymbol{S_0} = \mathbf{4\pi\ Ro^2} \qquad (\mathbf{I.8})$$

Après dispersion en N gouttelettes, le volume de chaque gouttelette $v=V_0/N$ et son rayon r ; le volume v est aussi égal à $\mathbf{r^3\ 4/3\ \pi}$ d'où :

$$\boldsymbol{V} = \mathbf{V_0/N} = \mathbf{r^3\ 4/3\ \pi} \qquad (\mathbf{I.9})$$

D'où :

$$\mathbf{r^3} = \mathbf{Ro^3 1.33\pi/N1.33\pi = Ro^3/N} \qquad (\mathbf{I.10})$$

Et donc

$$\mathbf{N} = (\mathbf{Ro/r})^3 \qquad (\mathbf{I.11})$$

La surface d'une gouttelette est

$$\mathbf{S} = \mathbf{4\pi\ r^2} \qquad (\mathbf{I.12})$$

L'interface totale **S** de l'ensemble des gouttelettes devient :

$$\mathbf{S} = \mathbf{N\ x\ 4\pi\ r^2} \qquad (\mathbf{I.13})$$

En remplaçant **r** par sa valeur :

$$\mathbf{r} = \mathbf{Ro}/\sqrt[3]{\mathbf{N}} \qquad (\mathbf{I.14})$$

La surface totale **S** est égale a:

$$\mathbf{S} = \mathbf{N\ x\ 4\pi\ (Ro/Ro/r)^2} \qquad (\mathbf{I.15})$$

Comme $\mathbf{N} = (\mathbf{Ro/r})^3$

Alors **(I.15)** devient $(\mathbf{Ro/r})^3\ \boldsymbol{x}\ \mathbf{4\pi\ Ro^2/(Ro/r)^2}$ **(I.16)**

En remplaçant $\mathbf{4\pi\ Ro^2}$ par sa valeur $\mathbf{S_0}$ on a :

$$\boldsymbol{S} = (\mathbf{Ro/r})^3\ \boldsymbol{x}\ \boldsymbol{S_0}/(\mathbf{Ro/r})^2 \qquad (\mathbf{I.17})$$

D'où :

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S_0}\ \boldsymbol{x}\ \mathbf{Ro/r} \qquad (\mathbf{I.18})$$

I.4.3.6.2. L'interphase : [19]

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. **[16]**

I.4.3.7. Fluidité:

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

Les diagrammes aux rayons x révèlent que les films interfaciaux fluides ont une organisation plus désordonnée qu'un solide, mais beaucoup plus ordonnée qu'un liquide ou qu'une microémulsion. La rigidité doit être suffisamment faible pour permettre la formation de la microémulsion dont l'interface est extrêmement fluide. **[16]**

I.4.3.8. 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 bicontinu.

Cette transition est observée dés que l'on atteint des variations volumiques d'eau de 10% à 40% suivant la composition du mélange. **[19]**

I.4.3.9. 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. **[19].**

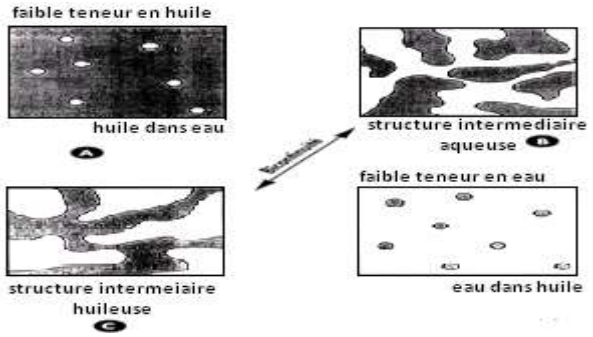


Figure I.15: Structure d'une microémulsion huile dans l'eau et eau dans l'huile Structures bicontinues et intermédiaires **[19].**

I.4.4. Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions:

I.4.4.1. Influence de la concentration en tensioactif:

Lorsque le système eau/huile/tensioactif est un ternaire, la zone triphasique (Winsor III) est localisée à l'intérieur de la zone polyphasique, pour laquelle la microémulsion contient un volume égal d'eau et d'huile et présente une courbure interfaciale moyenne nulle. Si l'on augmente progressivement la quantité de surfactif en maintenant constantes les variables de formulation et le rapport eau/ huile, on reste dans la formulation optimale. Mais la microémulsion absorbe de plus en plus d'eau et d'huile jusqu'à atteindre le point critique où le système devient monophasique (Winsor IV).

Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroît jusqu'à disparition complète lorsque la concentration du surfactif devient inférieure à sa CMC. **[1].**

I.4.4.2. Influence de la salinité:

Le principal intérêt 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 a été établi que les sels et le cotensioactif jouaient un rôle similaire: ils diminuent les forces coulombiennes entre les têtes polaires du tensioactif. On observe sur la **Figure I.16** une augmentation du domaine d'existence des microémulsions avec un faible ajout de sel (moins de 1%). Lorsque la proportion de sel devient moins ionisée et les forces électriques deviennent faibles : le domaine d'existence des microémulsions diminue. Ce diagramme représente la variation de la concentration en tensioactif en fonction de salinité lorsque l'on cherche à obtenir des microémulsions .Le chlorure de sodium agit sur les têtes polaires des tensioactifs et diminue leur hydrophilie. **[1].**

Lorsque la salinité augmente, les microémulsions sont obtenues en utilisant des tensioactifs moins lipophiles afin d'avoir un tensioactif équilibré (puisque l'hydrophilie du tensioactif diminue avec l'augmentation de la salinité). **[1].**

Cependant, l'efficacité est moindre puisqu'il faut augmenter la concentration en tensioactifs. Il aurait été préférable d'augmenter l'hydrophilie du tensioactif lorsque la salinité augmentait afin d'avoir toujours un tensioactif équilibré. **[1].**

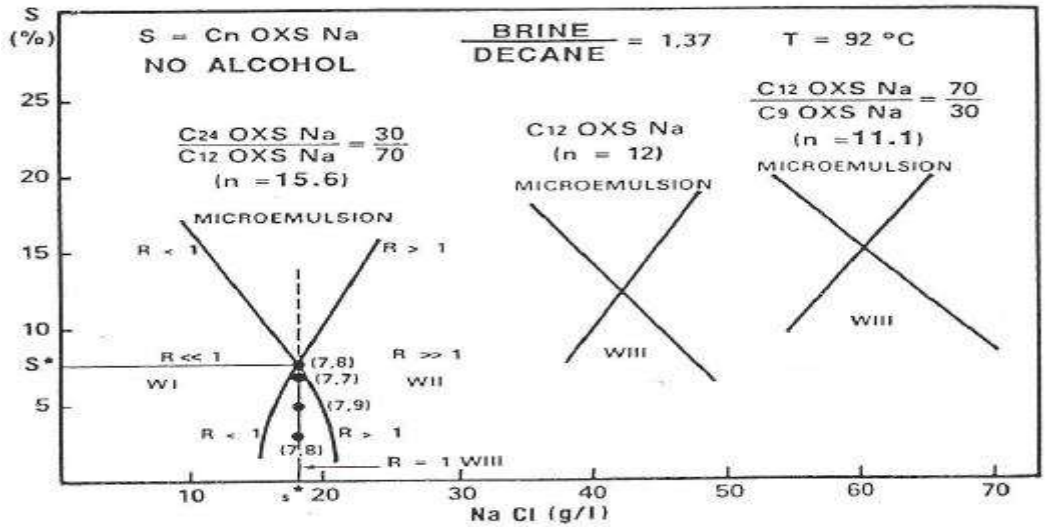


Figure I.16 : Influence de la salinité sur la microémulsion **[1].**

I.4.4.3. Influence de la quantité d'hydrocarbures à disperser:

La quantité d'hydrocarbures à émulsionner dépend également de développement de l'aire et de la microémulsion qui peut croître avec la quantité d'hydrocarbures mise en œuvre, comme le montrent les diagrammes établis pour un mélange d'eau et de benzène, en présence de tensioactif (oléate de potassium) et de cotensioactif (pentanol), l'hydrocarbure étudié dans ce cas étant le benzène. **(Figure I.17) [19].**

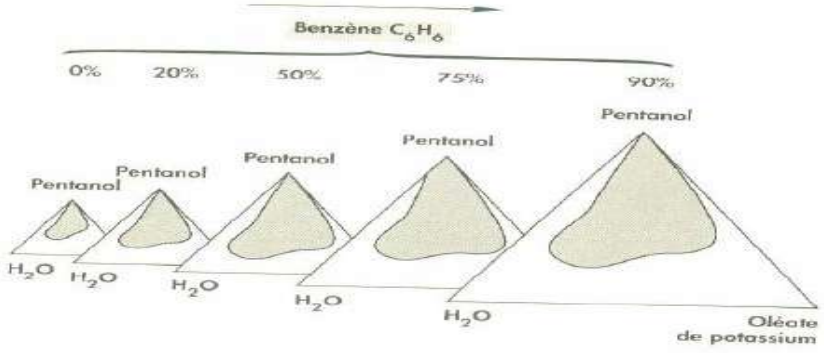


Figure I.17 Développement de l'aire d'une microémulsion : par addition d'un Hydrocarbure aromatique. **[19].**

Il existe des nombreux paramètres qui influent sur la formation et la stabilité des microémulsions .Le rapport R de Winsor et les études qui en découlent ont mis en évidence l'influence exercée par les additifs volontairement, au système. **[19].**

I.4.4.4. Influence de la température:

La température influe sur le comportement des microémulsions : par exemple, dans une microémulsion E/H constituée d'eau, d'heptane et de bis (2éthoylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT), le diamètre des gouttelettes d'eau passe de 11 à 30

nm quant la température augmente de 15 à 36°C. **[19].**

Les microémulsions formées avec des tensioactifs non ioniques sont les plus sensibles à la température au dessous de la température d'inversion de phases, des systèmes H/E existant tandis qu'au dessous de PIT, les microémulsions E/H sont privilégiées. **[19].**

Ces transformations modifient complètement l'allure du diagramme ternaire.
L'étude thermodynamique de l'influence de l'ensemble des paramètres, nature et concentration du cotensioactif, salinité et la température, a été faite pour les systèmes ioniques et non ioniques. **[19].**

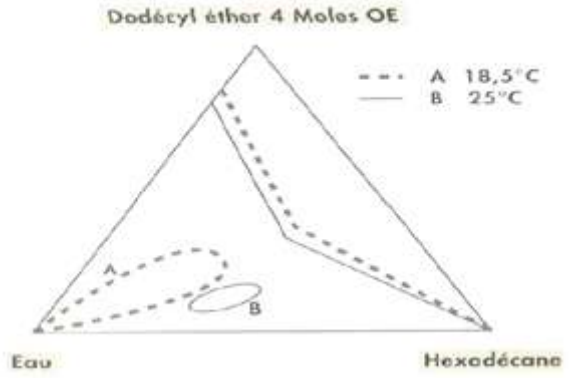


Figure I.18: Diagramme en fonction de la température
Solution isotropique de Dodécyl éther à 4 Moles d'oxyde d'éthylène **[19].**

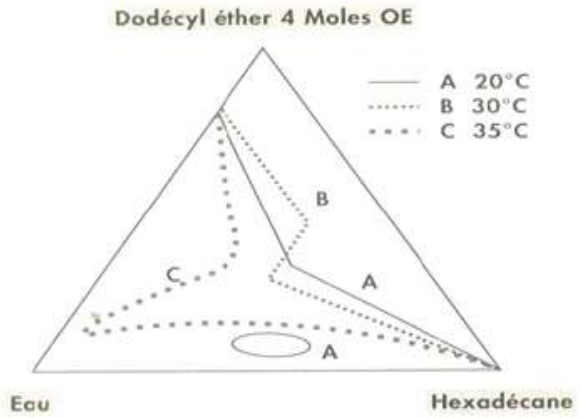


Figure I.19: Diagramme en fonction de la température. **[19].**

Ces transformations modifient très sensiblement l'allure des diagrammes ternaires et la surface des zones d'existence des microémulsions. **[19].**

En fonction de la température, un surfactant non ionique est soluble dans l'eau en dessous de son point de trouble, et devient soluble dans l'huile au-dessus de ce même point ; il convient d'en tenir compte. **[1].**

I.4.4.5. Effet des sels minéraux:

La présence de sels minéraux solubles dans l'eau diminue le point de trouble des composés tensioactifs non ioniques. Cet effet est d'autant plus sensible que la concentration en sels est élevée. **[19].**

Il est possible, dans les cas extrêmes, de faire sortir le tensioactif non ionique de sa solution. A cet égard, on peut classer les cations selon l'ordre croissant suivant : Na^{+}, Ca^{+}, Mg^{++}, Fe^{+++}. L'anion qui lié le métal a également une influence.

Par exemple, les sulfates de magnésium font baisser le point de trouble par contre les nitrates de magnésium l'augmentent. **[19].**

I.4.4.6. Influence des composés organiques:

L'addition de liquides non polaires augmente le point de trouble ; c'est le cas des tensioactifs anioniques qui, souvent, sont ajoutés aux composés non ioniques pour améliorer les propriétés (détergence, mouillage, etc.). **(Tableau I.4) [19].**

Tableau I.4 : variation de point de trouble **[19]**

	Eau distillée	Solution NaCl 3%	Solution phénolique 0.95 mole
Nonylphenol a 15 moles OE	98° C	85° C	
Nonylphenol a 10 moles OE			
Concentration 1%	68° C		30° C
Concentration 3%	68° C		43° C
Concentration 5%	68° C		52° C
alcool gras a 10 moles OE			
C_{12}	88° C		
C_{14}	75° C		
C_{16}	74° C		
C_{18}	68° C		

I.4.4.7. Influence du pH:

Nous savons que le pH a une influence sur la formation et l'existence des microémulsions, selon que l'on est en présence ou non de tensioactif ou de cotensioactifs qui se forment in situ (savons) ou qui s'ionisent plus au moins (amphotères), en fonction de leur point isoélectrique. Il faut noter également qu'un excès d'agent neutralisant provoque un effet de salification souvent nuisible au système. **[19].**

Par exemple, le Kérosène avec l'acide oléique ne donne pas de microémulsion en milieu fortement alcalin mais, l'addition d'un tensioactif (alcool stéarique) en maintenant le pH à 8 permet d'obtenir une bonne microémulsion. **[19].**

Les tensions superficielles et interfaciales des phases en présence sont sensibles aux variations de pH. **[16]. (Figure I.20)**

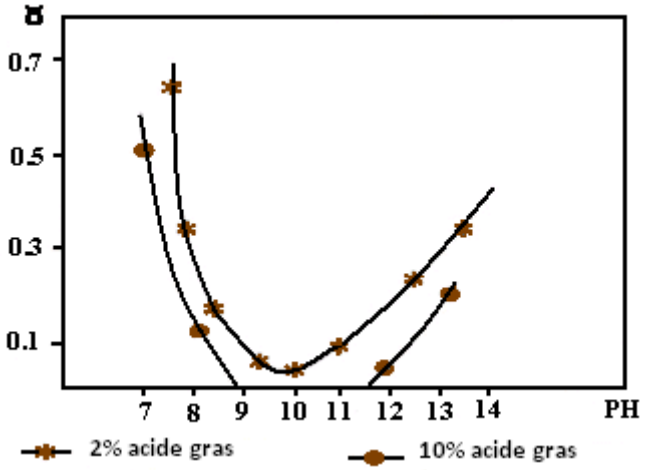


Figure I.20: Tension interfaciale entre l'huile de paraffine contenant de l'acide Oléique et une solution aqueuse alcaline, en fonction de pH. **[19].**

I.4.4.8. Rôle et Influence des cotensioactifs :

Le cotensioactif est une molécule non ionique associée au tensioactif ionique.
Dans la plupart des cas, on utilise un alcool, mais les amines ou des acides organiques peuvent jouer le même rôle .Le cotensioactif doit être un peu soluble dans l'eau et ne doit dissoudre qu'une très faible proportion de tensioactif. Les alcools, du butanol à l'éctanol remplissent ces conditions.
Les cotensioactifs possèdent trois rôles essentiels : **[19].**

- Ils permettent d'obtenir des tensions interfaciales très basses. **(Figure I.21)**
- Ils introduisent plus de possibilités dans les structures en jouant sur la courbure de l'interface, en fonction de leur écoulement et du rapport entre la force du groupement hydrophile et l'importance de la chaîne carbonée, ainsi que de sa ramification.
- Ils améliorent la fluidité du film interfacial. **[19].**

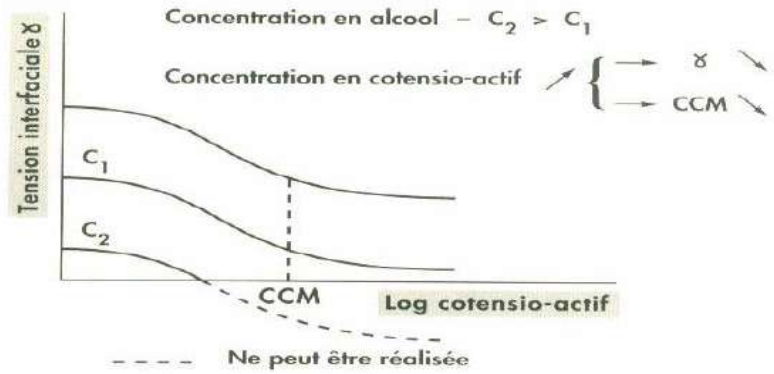


Figure I.21 : Variation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en cotensioactif. **[19].**

Les cotensioactifs: alcool, amines, acides organiques, sont composes d'un groupement hydrophobe (chaîne carbonée ou moins ramifiée) et d'un groupement polaire hydrophile. En pratique, plus l'hydrophile est importante par rapport à l'hydrophobie du cotensioactif, plus on obtient facilement la dispersion de gouttelettes d'huile dans l'eau et le contraire. Le cotensioactif doit être peu soluble dans la phase organique, peu soluble dans l'eau et ne doit pas être un bon solvant du tensioactif.**[19].**

I.4.4.9. Pénétration à l'interface : [19].

La pénétration du film interfacial par la phase organique favorise l'obtention d'une large surface de microémulsion dans un diagramme isotherme pseudoternaire.

Le meilleur résultat est obtenu en utilisant des tensioactifs de longueur de chaîne supérieure à celle des huiles à émulsifier, celle-ci devant être égale à la somme des longueurs de chaînes de l'huile et de cotensioactif. **(Figure I.22)**

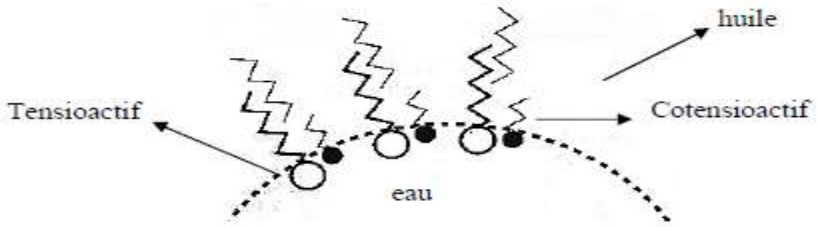


Figure I.22 : pénétration de l'huile dans l'interface **[19].**

Il est possible, pour un système émulsifiant/ émulsifié donné, de choisir à l'avance le cotensioactif le plus convenable. **[19].**

Les plus grandes difficultés apparaissent pour les formulations complexes dans lesquelles le nombre des éléments présents réduit généralement l'éventail de cotensioactifs capables de donner satisfaction à la fois du point de vue de la stabilité du produit et de la bonne tenue de l'émulsion ou de la microémulsion .Le seul recours est parfois l'augmentation de la dose d'émulsifiant mise en œuvre. **[19].**

II.1. Introduction :

Les diagrammes ternaires sont toujours introduits pour l'étude des systèmes a trois constituants en équilibre avec ou sans réaction chimique. Dans le cas d'un système non réagissent dont un constituant au moins est liquide, le diagramme triangulaire est un outil commode pour délimiter les régions mono, di, ou triphasiques en fonction des fractions molaires ou massiques des composes considérés. **[20].**

La construction d'un diagramme de phase consiste à mélanger des quantités différentes de tensioactif, d'eau et d'huile, puis de reconnaitre et d'inventorier les structures observées à une température déterminée. Les quantités des différents composants sont mesurées par des fractions volumiques, définies comme étant le rapport du volume du composant considère, $V_{composant}$, sur le volume total, V, de l'échantillon. On note respectivement ϕ_{eau}, ϕ_{huile} et ϕ_t, les fractions volumiques de l'eau, de l'huile et du tensioactif. On a naturellement : **[21].**

$$\phi_{eau} + \phi_{huile} + \phi_t = 1$$

On préfère généralement graduer les côtes du triangle en pourcentages massiques détermines directement par pesé ou par analyse et plus facilement exploitables sur le plans pratique, bien que les fractions molaires soient plus significatives du point de vue des interactions physicochimiques et que les fractions volumiques rendent mieux compte de la représentation spatiale du mélange. Ces derniers unîtes ont cependant comme inconvénient, d'une part de dépendre a la température, d'autre part de n'être pas rigoureusement additives. Il est de plus nécessaire de déterminer le volume moléculaire du tensioactif. **[20].**

II.2. Définition des phases : [10].

Une phase est définie comme un ensemble des parties homogène du système possèdent les mêmes propriétés, ou considérées comme telles. Historiquement, on ne connaissait que trois type de phases : solide, liquide et gaz.

Actuellement cette notion s'est modifiée, d'autant plus que de nouvelle phases ont apparues (cristaux, liquide, etc..) qui font intervenir d'autres contraintes.

En physique une phase est un milieu dans lequel les paramètres varient de manière continue ; cela inclut notamment la composition chimique et la densité.

II.3. La règle des phases : [19].

Elle découle d'une proposition établie par GIBBS qui définit les conditions d'équilibre d'un système donne forme d'un ou de plusieurs composes amphiphiles, en

solution aqueuse ; c'est un moyen qui permet d'appréhender avec plus de sureté les zones d'équilibre et de démixtion et, par la même, aide grandement a l'élaboration des compositions industrielles des produits auxiliaires.
La règle des phases est définie par la formule :

$$V = c + 2 - \phi$$

- V = variance ou degré de liberté du système en équilibre, c'est-à-dire le nombre de facteurs de l'équilibre que l'on peut choisir arbitrairement pour le définir sans détruire.
- C = nombre de composants indépendants du système ou nombre de corps définis pour le former.
- 2 = nombre de facteurs de l'équilibre, le plus généralement, la température et la pression.
- ϕ = nombre de phases qui sont les parties homogènes du système ayant les mêmes propriétés

La pression étant en relation avec la température, le chiffre 2, qui représente le facteur d'équilibre, peut être ramené a 1, ce qui évite également de tenir compte de la phase gazeuse.

Si l'on prend pour exemple l'équilibre d'un savon, tel que le lauréate de sodium dans l'eau a un ou deux constituants, la règle des phases devient :

$$V = 2 + 1 - \phi$$

II.4. Représentations du comportement de phase :

L'étude de l'influence de la variation des paramètres de formulation sur le comportement de phase d'un système eau-huile-surfactif conduit souvent, dans une approche expérimentale, à représenter ce comportement au moyen de diagrammes. Le comportement de phase étant, comme on le verra plus loin, directement lié à la formation d'émulsions de types différents, il s'agit dans de nombreux cas de savoir quelles conditions doivent être envisagées pour imposer certaines caractéristiques particulières (stabilité, tailles de gouttes, etc.). Toutefois, ces conditions peuvent dépendre aussi de la composition, c'est-à-dire des proportions respectives des constituants (eau, huile, concentration en surfactif). C'est pourquoi les approches expérimentales ont conduit de plus en plus à la mise en œuvre de représentations basées sur le couplage de ces deux effets : formulation et composition. Il existe différentes manières de représenter le comportement de phase d'un système. Nous allons faire ici un bref inventaire des représentations rencontrées dans la littérature, en insistant particulièrement sur la description des cartes de formulation composition basées sur le concept de HLD-RE/H (Formulation Généralisée-Rapport eau/huile) **[22].**

II.4.1. Comportement de phase :

Quand on mélange plusieurs substances on peut observer essentiellement deux cas. Ou bien toutes les substances sont miscibles entre elles et elles forment une phase (ou monophase), ou bien elles forment un système polyphasique.

L'obtention de l'un ou de l'autre cas dépend des interactions des molécules entre elles. Si les substances mélangées sont relativement semblables on aura en général une monophase du fait de l'entropie de mélange.

Si par contre les substances sont très différentes, l'énergie libre d'un système à phases séparées (1+2) sera inférieure à celle de l'éventuelle monophase (M), et on aura donc un système polyphasique **(voir Figure II.1)**. **[5].**

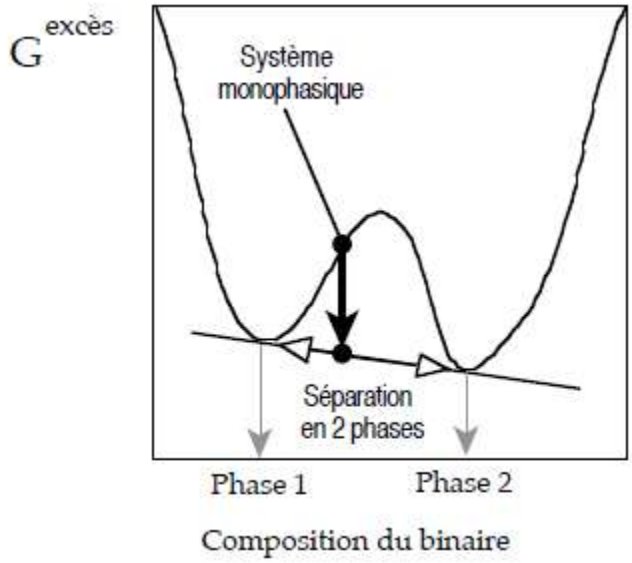


Figure II.1 : Représentation de l'énergie libre de Gibbs en fonction d la composition du binaire **[5].**

Les systèmes traités dans cette étude possèdent une particularité importante. D'un côté la phase aqueuse et la phase huileuse sont essentiellement immiscibles entre elles. D'un autre côté le surfactif est complètement miscible à la fois dans la phase aqueuse grâce à son groupe polaire, et dans la phase huileuse grâce à son groupe hydrophobe. **[5].**

Le tensioactif peut dans certains cas compatibiliser l'eau et l'huile, et en fait c'est ce qui se produit quand on l'ajoute en quantité suffisante. On a alors un système monophasique souvent appelé microémulsion. **[5].**

Cette microémulsion peut éventuellement être en équilibre avec une phase huileuse et/ou une phase aqueuse, et on aura alors un système bi- ou triphasique, situation qui

est passée d'une importance anecdotique il y a vingt ans, à une importance fondamentale aujourd'hui. **[5].**

Le comportement de phase n'est autre que la description qualitative et quantitative des phases en présence, de leur volume et de leur composition. On représente en général le comportement de phase sur un diagramme qui rend compte de la composition du système ; on marque sur ce diagramme les frontières qui délimitent les différents cas, ainsi qu'une indication supplémentaire destinée à déterminer la composition des phases en équilibre. **[5].**

Dans le cas d'un système ternaire, où l'on a seulement deux variables de composition indépendantes, on utilisera une représentation triangulaire. **[5].**

II.4.2. Diagrammes ternaires :

II.4.2.1. Représentation triangulaire :

Le comportement de phase des systèmes ternaires peut se représenter, à température et pression constantes, sur un diagramme ternaire classique, du type de ceux que l'on utilise pour décrire les procédés de distillation et d'extraction liquide-liquide. **[5].**

La représentation ternaire se réalise sur un triangle équilatéral en utilisant le fait que la somme des trois hauteurs issues d'un point intérieur est constante. On exprime alors la composition du système par rapport à une propriété qui se conserve globalement ; en général, on utilise des fractions molaires ou des pourcentages en poids pour représenter les différentes concentrations. La concentration d'un composant C dans un système ternaire représenté par un point S du diagramme triangulaire équilatéral est alors proportionnelle à la hauteur qui relie le point S au côté opposé du sommet qui représente le composant C. **[5].**

La **Figure II.2** indique le principe de la représentation ternaire dans un triangle équilatéral. La forme la plus simple de repérer la fraction de C dans le système représenté par le point S, consiste à la lire sur une graduation située sur le côté BC. Le pourcentage de A se lira sur le côté CA, et celui de B sur le côté AB dans la direction des flèches. **[5].**

II.4.2.2. Diagrammes (ternaires) de Winsor :

Des diagrammes de phases simplifiés des mélanges d'eau, d'huile, et de tensioactif ont été proposés par Winsor **(Figure II.2)**. D'après Winsor, pour des mélanges contenant de l'eau et de l'huile en quantités équivalentes et une faible quantité de

tensioactif, trois types d'équilibre de phases sont possibles suivant les solubilités relatives du tensioactif dans l'eau et l'huile : ces trois types d'équilibre sont appelés Winsor I, II et III. **[23].**

Dans ce cas, l'un des composés (A) est miscible en toutes proportions avec chacun des autres (W et O), mais le binaire W-O présente une zone d'immiscibilité. Ceci est le cas le plus courant en extraction liquide-liquide où (A) représente le soluté et (W-O) les solvants. Dans le cas présent, le composé (A) possède un caractère amphiphile par rapport aux autres deux (W-O) qui se symbolisent par la lettre "W" (eau, saumure) et la lettre "O" (huile, hydrocarbure, phase organique). **[5].**

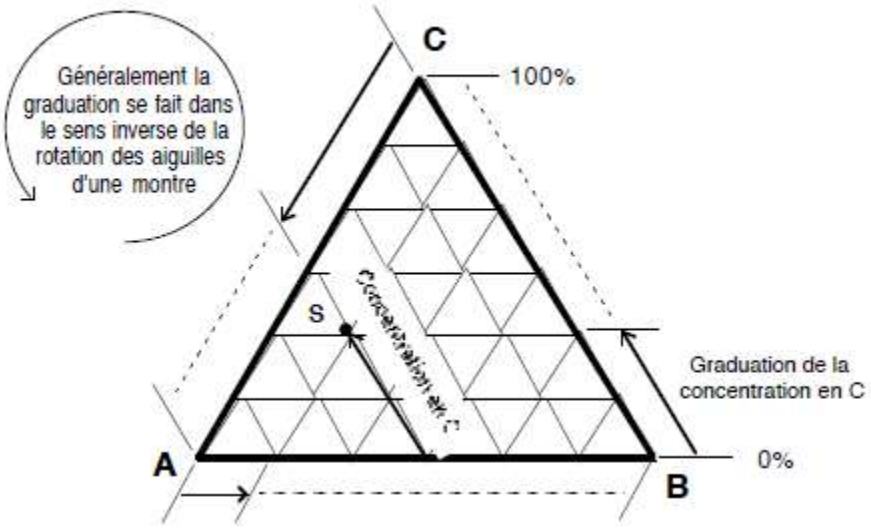


Figure II.2 : Diagramme ternaire **[4].**

Les trois types de diagrammes de Winsor **(Figure II.3)** semblent être un cas particulier du modèle théorique récemment développé en mécanique statistique, dans lequel la présence d'une zone triphasique entourée par trois zones diphasiques (type III de Winsor) dépend des conditions de température et de pression. **[5].**

Néanmoins, le modèle théorique ne prévoit pas le cas dans lequel un changement de température provoque une inversion de l'affinité de l'un des composés (A) par rapport aux autres. De toute façon, il est intéressant de remarquer que le type III provient de l'apparition d'un point tri-critique, c'est-à-dire d'un point de coexistence de trois phases, qui surgit de l'instabilité spinodale. Il faut remarquer que de tels modèles peuvent se déduire à partir d'arguments purement thermodynamiques, si l'on suppose une expression appropriée pour l'énergie libre. **[5].**

Bien qu'il soit impossible de représenter un système surfactif -alcool- saumure-huile sur un diagramme ternaire, il convient d'interpréter qualitativement les résultats sur un diagramme pseudo-ternaire. Il faut donc étudier en détail le cas d'un système ternaire

idéal amphiphile-eau huile, en sachant néanmoins qu'il ne représente qu'une approximation de la réalité. **[5].**

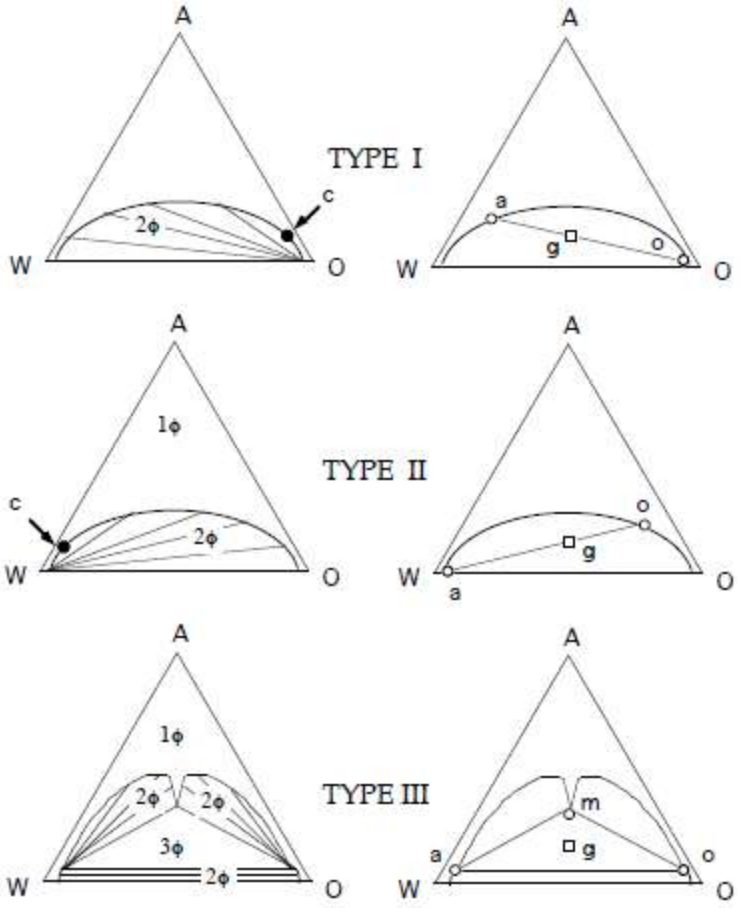


Figure II.3 : Les trois types de diagrammes de Winsor **[4].**

Le diagramme de type I de la **Figure II.3** se caractérise par la présence d'une zone diphasique (2φ) dans la région de faible concentration en amphiphile, et d'autre part, par une zone monophasique (1φ) dans laquelle l'amphiphile assure la miscibilité entre l'eau et l'huile. **[5].**

Dans la zone diphasique, la pente des lignes de partage indique que la concentration de l'amphiphile est plus élevée dans la phase aqueuse que dans la phase huileuse. Dans le cas illustré, on peut noter que le point critique (c) de la courbe binodale qui sépare les zones 1φ et 2φ se trouve à l'extrême droite. Un système, dont la composition globale est représentée par le point carré (g) à l'intérieur de la zone diphasique, se sépare à l'équilibre en deux phases dont les compositions correspondent aux intersections de la ligne de partage passant par (g) avec la courbe binodale : une phase aqueuse (a) qui contient la majorité de l'amphiphile et une certaine quantité d'huile solubilisée, et une phase huileuse (o) essentiellement composée d'huile. **[5].**

Dans le cas du diagramme de type I, l'affinité de l'amphiphile pour la phase aqueuse est supérieure à son affinité pour l'huile. Si l'amphiphile est un surfactif, on dit qu'on est en présence d'une microémulsion aqueuse (a) en équilibre avec une phase d'excès

huileuse (o). On parlera de comportement de phase du type $\underline{2}$, notation qui rappelle que le surfactif est dans la phase aqueuse. **[5].**

Dans le diagramme de type II, on observe une situation similaire à la précédente. Néanmoins, les rôles de l'huile et de l'eau sont inversés. L'affinité de l'amphiphile pour la phase huileuse domine son affinité pour l'eau. Les systèmes diphasiques comportent alors une microémulsion huileuse (o) en équilibre avec la phase d'excès d'eau (a). On dira que l'on a affaire à un comportement de phase du type $\overline{2}$. **[5].**

Le diagramme de type III comprend une région triphasique (3φ) entourée par trois zones diphasiques (2φ) ainsi que par une région monophasique (1φ). Les systèmes dont la composition globale se trouvent à l'intérieur des zones diphasiques, se séparent comme dans les cas précédents. La zone diphasique inférieure est toujours très réduite pour les systèmes qui contiennent un surfactif ; en général, elle est négligeable. Néanmoins, il faut remarquer que la ligne de partage est en général presque horizontale, et qu'elle correspond à une concentration de surfactif de l'ordre de la CMC. **[5].**

Il convient de remarquer que dans les deux lobes diphasiques supérieurs on obtient un équilibre entre deux phases, et que l'une de ces phases, riche en amphiphile solubilise une proportion appréciable du composant principal de l'autre. On peut ainsi trouver des cas dans lesquels la phase aqueuse contient plus d'huile que d'eau ou inversement. Il faudra donc être très prudent lors de l'utilisation des termes "phase aqueuse" ou "phase huileuse", en particulier s'il s'agit d'une microémulsion de composition voisine à celle du point (m). **[5].**

Il est donc conseillé de toujours utiliser les termes "phase aqueuse" et "phase huileuse" sous la forme d'une "paire associée". On devrait éviter de parler de la phase continue ou externe d'une microémulsion, étant donné qu'une définition analogue à celle utilisée pour les macroémulsions, produit le paradoxe suivant dans la proximité du point (m) : en suivant la courbe binodale du lobe gauche, on arrive au point (m) en ajoutant de l'huile à une phase huileuse. D'autre part, en s'approchant par la droite, on arrive au même point (m) en ajoutant de l'eau à une phase aqueuse. Les microémulsions qui se trouvent dans le voisinage du point (m) ne peuvent donc pas contenir une phase continue dans le sens habituel du terme (macroémulsion), puisque les opérations mentionnées précédemment seraient toutes deux des dilutions par la phase continue, ce qui provoque un paradoxe au niveau du point (m). Le concept de système bicontinu, récemment introduit par Scriven, permet d'éliminer cette difficulté. Néanmoins, il s'agit seulement d'un modèle puisque l'on ne connait pas encore la structure des microémulsions au moment de l'inversion de l'affinité du surfactif.

Les phénomènes de gonflement de phase qui se produisent dans les lobes diphasiques sont très importants dans la pratique, car ils influencent considérablement les propriétés physiques des liquides et les saturations dans les milieux poreux. **[5].**

En ce qui concerne les systèmes dont le point représentatif de la composition globale se trouve dans la zone triphasique (3φ), ils se séparent en trois phases à l'équilibre: une phase aqueuse (a) et une phase huileuse (o) qui contiennent essentiellement de l'eau (W) et de l'huile (O), ainsi qu'une phase médiane (m) dont le nom provient du fait qu'elle se trouve entre les phases huileuse et aqueuse de par sa densité intermédiaire. **[5].**

Quand l'amphiphile est un surfactif en présence d'alcool, la phase médiane (m) est une microémulsion à la frontière de la zone monophasique et elle est typiquement composée de 5 à 15 % de surfactif et de proportions variables d'eau et d'huile. Pour ce qui est de la proportion des phases en présence, on applique la loi du barycentre au triangle de partage (amo). **[5].**

II.5. Etude d'un système ternaire:

II.5.1. Variables de composition et de formulation physico-chimiques : [18].

La formulation des émulsions se ramène au choix des valeurs de deux types de variables : les variables de composition et les variables physico-chimiques.

On appelle variable de composition les proportions relatives des constituants principaux du système : tensioactif, eau, huile. On appelle variables de formulation physicochimiques tous les paramètres physiques (température, pression) ou chimiques (nature des constituants principaux et des additifs, proportion des additifs) susceptibles d'influer sur le système. Celui-ci contient au moins trois composés : la phase aqueuse, la phase huileuse et le(s) surfactif(s). Il faut plus d'une variable pour décrire chacun d'entre eux. Le surfactif est, par exemple, défini par la nature chimique de son groupe hydrophile et la longueur de sa chaîne lipophile. En ce qui concerne la phase aqueuse, elle contient généralement un ou plusieurs électrolytes dont le type et la concentration doivent être précisés. Quant à la phase huileuse, c'est souvent le composé le plus difficile à décrire sur le plan chimique, car il faut indiquer la longueur du squelette carboné, la présence éventuelle de groupes fonctionnels et les isoméries de position. Le problème est encore plus complexe dans le cas des huiles industrielles (coupes pétrolières, pétrole brut, huiles essentielles, huiles végétales...) car elles sont constituées d'un mélange de dizaines, voire de centaines, de composés. Enfin, beaucoup de microémulsions contiennent une autre famille d'additifs, les cosurfactifs (alcools et autres amphiphiles à chaîne courte, typiquement de C3 à C6) qui se répartissent de façon complexe entre la phase aqueuse, la phase huileuse et la zone interfaciale. Ils ont pour fonction d'éviter la formation de gels en s'insérant entre les molécules de surfactifs susceptibles de former des cristaux liquides.

II.5.2. Règle de Bancroft : [16].

La règle de Bancroft relie la solubilité préférentielle du tensioactif vis-à-vis d'une des phases au sens de l'émulsion. La phase continue est celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. Si la tension superficielle entre un liquide A et l'agent émulsionnant est plus faible que la tension de surface entre le liquide B et l'émulsionnant, le liquide A sera la phase externe et le liquide B sera la phase dispersée.

Pour quantifier cette affinité du tensioactif pour les phases de l'émulsion, on utilise les méthodes de la HLB ou de la HLD.

II.5.3. Méthode HLB (Hydrophilie/Lipophile Balance) : [16].

Pour formuler des émulsions stables, la méthode HLB (ou méthode de Griffin) est très utilisée. La méthode HLB est basée sur la classification des tensioactifs par hydrophilie croissante et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés des mélanges de tensioactifs.

La zone interfaciale est le lieu d'interactions moléculaires dont les deux plus importantes sont :

- l'interaction pôle lipophile-phase grasse E_{CO},
- l'interaction pôle hydrophile-phase polaire E_{CW}.

La méthode HLB simplifie ces interactions et ne s'intéresse qu'à la contribution du tensioactif, c'est-à-dire ne prend en compte que l'importance relative du pôle hydrophile et du pôle hydrophobe le constituant. La méthode HLB est donc basée sur cette compensation entre hydrophilie et lipophilie et associe à chaque tensioactif le rapport :

$$\frac{\textbf{Masse du pole hydrophile}}{\textbf{Masse totale}} \qquad \textbf{(II.1)}$$

Les tensioactifs sont souvent utilisés en mélange : la valeur HLB d'un mélange binaire se calcule en première approximation par la relation linéaire suivante :

$$\boldsymbol{HLB_{melange} = \frac{m_1}{m_1+m_2} HLB_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2} HLB_2} \qquad (\textbf{II. 2})$$

Avec

m1 : masse du tensioactif 1 dans la formulation,

m2 : masse du tensioactif 2 dans la formulation,

HLB1 : valeur HLB du tensioactif 1,

HLB2 : valeur HLB du tensioactif 2.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer la HLB à partir de la formule chimique du tensioactif.

Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), la HLB est donnée par l'équation :

$$\mathbf{HLB} = \frac{\mathbf{E+P}}{\mathbf{5}} \qquad \textbf{(II.3)}$$

Avec

E : pourcentage en masse des motifs éthoxy,

P : pourcentage en masse de polyol.

Lorsque la chaîne polyéthoxylée est la seule partie hydrophile, la formule se simplifie :

$$\mathbf{HLB} = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{5}} \qquad \textbf{(II.4)}$$

Pour les esters d'acides gras, la HLB est donnée par l'équation :

$$\mathbf{HLB} = \mathbf{20}\left(\frac{\mathbf{1-S}}{\mathbf{A}}\right) \qquad \textbf{(II.5)}$$

Avec

S : indice de saponification de l'ester,

A : indice d'acide de l'acide gras.

Une échelle de valeurs de HLB de 0 à 20 a ainsi été définie.

Dans le cas d'émulsions de type eau dans l'huile, on utilise des tensioactifs de faible HLB (HLB < 7). Pour des émulsions de type huile dans l'eau, on choisit des tensioactifs de plus forte HLB (HLB ≥ 8).

La méthode HLB de formulation repose sur deux principes : la notion de valeur HLB optimale et la notion de type chimique.

Pour augmenter l'intérêt pratique du HLB, une seconde notion est introduite pour décrire la nature de la phase huileuse : le HLB requis. Le HLB requis est le HLB du tensioactif qui permet d'obtenir l'émulsion la plus stable pour un système donné. Pour estimer le HLB requis, on prépare plusieurs systèmes avec les mêmes phases aqueuses et huileuses mais différents tensioactifs. On réalise un balayage de HLB, et le HLB requis correspond à la stabilité maximale**.**

Bien que très utile et très simple, la méthode HLB souffre de lacunes importantes. En attribuant une valeur unique à chaque tensioactif, on néglige l'effet des autres constituants de la formulation sur les interactions dans la zone interfaciale (salinité de la phase aqueuse ou présence d'alcool), et l'on ne prend absolument pas en compte l'effet de la température. Cette méthode est destinée à optimiser la stabilité de l'émulsion et ne travaille pas sur l'émulsification. Des méthodes complémentaires relatives au procédé d'émulsification peuvent être utilisées en plus de la méthode HLB pour encore améliorer la stabilité de l'émulsion**.**

II.5.4. Température d'inversion de phase PIT : [16].

Les solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques qui possèdent des groupes Hydrophiles polyéthoxylés sont sensibles à la température, car ces groupes se désolvatent progressivement au cours du chauffage. Au-dessus d'une certaine température appelée point de trouble, le tensioactif n'est plus soluble dans l'eau et se sépare sous forme d'une phase distincte. En présence d'une phase huileuse, le tensioactif désolvaté migre dans cette phase.

La température à laquelle intervient ce changement d'affinité est en général celle à laquelle l'émulsion s'inverse, raison pour laquelle elle a été appelée température d'inversion de phase (PIT). La PIT peut être déterminée aisément en suivant l'évolution de la conductivité avec la température, en ajoutant un électrolyte à la phase aqueuse (NaCl). La PIT possède l'avantage d'être mesurable précisément et de prendre en compte le tensioactif dans son environnement physico-chimique.

II.5.5. HLD - Hydrophile Lipophile Différence : [16].

A la différence des concepts précédents de formulation (HLB, PIT, R de Winsor), le concept du HLD rassemble, sous forme d'une expression numérique, la contribution de toutes les variables de formulation (nature du tensioactif et de l'huile, type et quantité d'électrolyte et d'alcool, température).

La formulation « optimale » est choisie comme point zéro de l'échelle HLD. Elle exprime quantitativement l'écart entre une formulation quelconque et une formulation optimale. Donc un HLD = 0 correspond à un comportement de phase de type Winsor III, un HLD < 0 à Winsor I, et HLD > 0 à Winsor II.

Dans le cas simplifié où la phase aqueuse est une solution de chlorure de sodium et l'huile un n-alcane, le HLD s'exprime **(Salager *et al*, 2001)** pour un tensioactif ionique :

$$\boldsymbol{HLD = \sigma + \ln(Sel) - kACN + t\Delta T + aA} \qquad (\mathbf{II.6})$$

Et pour un tensioactif non-ionique (éthoxylé) :

$$\boldsymbol{HLD = \alpha - EON + bSel - kACN + t\Delta T + aA} \qquad (\mathbf{II.7})$$

Avec :

- EON : nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des tensioactifs non ioniques éthoxylés,
- Sel : salinité de l'eau exprimée en pourcentage massique de NaCl dans la phase aqueuse,
- ACN : nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane,

- ΔT : différence de température par rapport à la température de référence (25°C),
- A : pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté,
- α, σ, k, t : paramètres caractéristiques du tensioactif considéré,
- a : constante caractéristique de l'alcool et du type de tensioactif,
- b : constante caractéristique du sel éventuellement ajouté.

Cet outil de formulation permet :
- de comparer quantitativement les influences relatives de chacun des paramètres.
- d'établir expérimentalement des échelles de classification des huiles ou des tensioactifs ;
- de formuler des microémulsions possédant des propriétés « sur mesure ».

II.5.6. Balayage de formulation : [16].

Le balayage de formulation va permettre au formulateur de choisir parmi une vaste palette de variables de formulation celle sur laquelle il va jouer pour fabriquer une émulsion de type donné. Il peut le faire en changeant une seule variable ou n'importe quelle combinaison mieux appropriée en termes de coût, de simplicité expérimentale ou de toute autre contrainte.

Pour modifier de façon contrôlée la formulation d'un système eau-huile-tensioactif, on utilise la méthode du balayage unidimensionnel. Celle-ci consiste à préparer une série de mélanges eau-huile-tensioactif identiques, à l'exception d'une des variables de formulation appelée variable de balayage. La variable de balayage peut être quelconque mais en général on choisit une variable qui modifie de manière importante le HLD (salinité pour les tensioactifs ioniques ou nombre de groupes « oxydes d'éthylène » pour les tensioactifs non ioniques). Cependant on peut utiliser d'autres variables comme la température, le HLB, le pH.

Après avoir préparé la série de tubes correspondant à un balayage, on laisse s'équilibrer les systèmes à température constante pendant 1 ou 2 jours, parfois plus si le liquide est visqueux ou si le tensioactif possède une masse molaire élevée. La mise à l'équilibre peut être accélérée en inclinant très délicatement chaque tube une ou deux fois en veillant à éviter toute agitation susceptible de provoquer une émulsion.

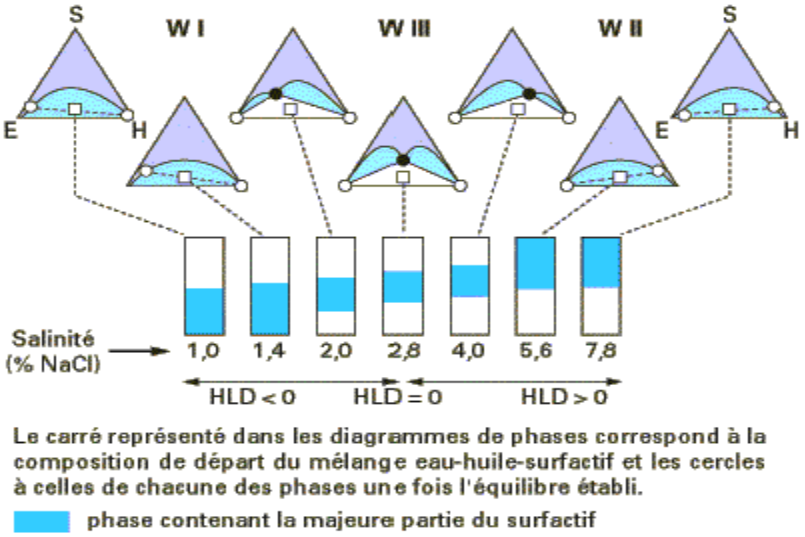


Figure II.4 : Exemple d'un balayage de formulation :
Influence de la salinité sur les diagrammes de phase et l'aspect des tubes **[18].**

La **figure II.4** illustre l'aspect d'une série de tubes à essai correspondant à un balayage de salinité pour un système contenant de l'eau salée, un alcane, un tensioactif ionique et du 2- butanol. Tous les tubes contiennent les mêmes proportions des quatre constituants. Le point représentatif du système global est indiqué par un carré sur les diagrammes de phase. Quand la salinité augmente graduellement, l'aspect des tubes et des diagrammes de phase évolue comme indiqué sur la **figure II.4.** La phase ombrée contient la majeure partie du tensioactif. On la repère facilement dans la pratique, car elle représente, au voisinage de la formulation optimale, une certaine turbidité due à la diffusion de la lumière par les structures délimitées par le tensioactif (micelles gonflées ou microémulsion). Dans le cas où toutes les phases sont parfaitement transparentes, on peut détecter la phase contenant la solution micellaire ou la microémulsion à l'aide d'un laser de poche dont le faisceau devient visible par effet Tyndall.

Si plusieurs tubes présentent 3 phases, la formulation optimale correspond au centre de la zone où on obtient des systèmes triphasiques de type Winsor III. Le tube correspondant à cette formulation « optimale » (HLD = 0) peut être repéré facilement lorsque le rapport volumique eau/huile est égal à 1. C'est le tube pour lequel la phase médiane contient des quantités égales d'eau et d'huile et pour lequel les phases huileuses et aqueuses, situées de part et d'autre, ont des volumes égaux.

II.6. Formulation:

II.6.1. Concept de Winsor :

Dans une approche globale, Winsor a décrit plusieurs systèmes et montre comment se réaliser le passage d'un système a un autre, on introduisant la notion d'interaction entre le tensioactifs (émulsifiant), la phase organique (huile) et le milieux aqueux de la dispersion. Entre également dans cet examen la nature des composes dissous dans l'une ou l'autre phase, tels les sels minéraux, les solvants, les additif de toutes natures, qui peuvent réagir aussi bien entre les enchainements carbonés qu'entre les sites hydrophiles des composes amphiphiles présents, que se soit les tensioactifs ou les cotensioactifs. **[18].**

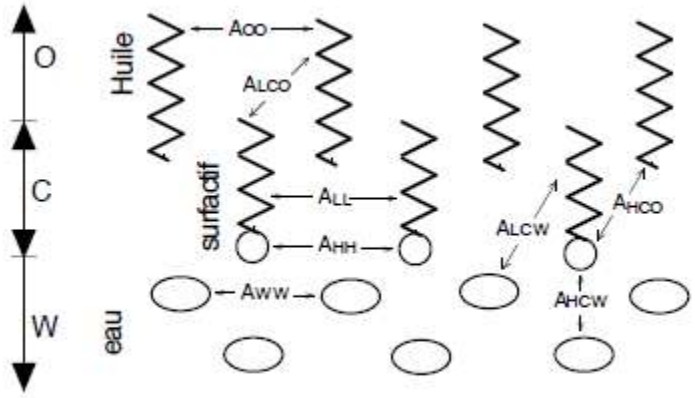


Figure II.5 : Différentes interactions moléculaires **[19].**

II.6.2. Energie mises en jeux : [19].

Elles sont de types principaux :

- Energie hydrophiles :

Interaction électrostatiques qui provient des charges des ions et des dipôles permanents, les liaisons hydrogènes.

- Energie lipophiles :

Interaction électrocinétiques provenant du mouvement des électrons dans les molécules ; elles sont connus sous le nom de forces intermoléculaires.

II.6.3. Modélisation du rapport d'énergies hydrophiles et lipophiles :

Pour modéliser son concept, Winsor a introduit le rapport R des énergies d'interaction lipophiles et hydrophiles des différents composes en présence.

$$R = \frac{A_{LCO} + A_{HCO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{LCW} + A_{HCW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad \textbf{(II.8)}$$

II.6.4. Rapport hydrophiles/lipophiles a l'interphase eau/huile : [19].

A_{co} : énergie d'interaction entre l'interphase c et la phase huileuse.
A_{cw} : énergie d'interaction entre l'interphase c et la phase aqueuse.
C : membrane interfaciale ou interphase.
O: phase organique.
W: phase aqueuse.
A : énergie d'interaction.

Le rapport R de Winsor définit l'énergie d'interaction par unité d'aire à l'interphase entre l'amphiphile et l'huile A_{co} et l'amphiphile et l'eau A_{cw}.

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad \textbf{(II.9)}$$

Mais pour tenir compte des diverses interactions entre les molécules présentes dans la phase aqueuse et dans la phase huileuse.
A_{oo} : énergie d'interaction entre les molécules de la phase huileuse.
A_{ww} : énergie d'interaction entre les molécules de la phase aqueuse.

En détaillant A_{CO} :

$$A_{CO} \cong A_{LCO} + A_{HCO} \quad \textbf{(II.10)}$$

A_{LCO} : énergie d'interaction entre la chaine lipophile du TA et les molécules O
A_{HCO} : énergie d'interaction entre le site lipophobe du TA et les molécules O

En détaillant A_{CW} :

$$A_{CW} \cong A_{LCW} + A_{HCW} \quad \textbf{(II.11)}$$

A_{LCW} : énergie d'interaction entre la chaine hydrophobe du tensioactif et les molécules d'eau
A_{HCW} : énergie d'interaction entre le site hydrophile du tensioactif et les molécules d'eau

A ceci il faut soustraire l'énergie d'interaction des molécules de tensioactif entre elles, respectivement en ce qui concerne leur chaine hydrophobes (A_{LL}) et leur site hydrophiles (A_{HH}) ce qui conduit a :

$$R = \frac{A_{LCO} + A_{HCO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{LCW} + A_{HCW} - A_{WW} - A_{HH}} \qquad \textbf{(II.12)}$$

II.6.5. Structure possible dans les systèmes de Winsor : [19].

D'après la théorie de Winsor, la structure d'une phase contenant un surfactif, de l'eau et de l'huile, varie avec la valeur de R.

Si R<1, les interactions hydrophiles sont les plus fortes, et à l'interface il y a davantage de pénétration du solvant du côté de la "tête polaire" du surfactif, ce qui produit une courbure et une micelle de type S1 **(Figure II.6)**. En présence d'une grande quantité d'huile, les micelles S1 ne peuvent pas solubiliser celle-ci, donc le système se sépare en deux phases : une phase aqueuse composée d'une solution micellaire ou une microémulsion type S1, et une phase en excès huileuse. De tels systèmes correspondent à la zone diphasique du diagramme ternaire type I de Winsor, On utilise le symbole mnémotechnique $\underline{2}$ pour indiquer qu'il s'agit d'un système diphasique avec davantage de surfactif dans la phase inférieure, c'est-à-dire, la phase aqueuse.

Si R>1, les interactions lipophiles sont les plus fortes et l'interface se courbe en sens contraire, produisant une micelle inverse de type S2.
En présence d'une grande quantité d'eau, il se forme un système diphasique composé par une solution micellaire ou une microémulsion inverse type S2, et une phase en excès aqueuse. Ce cas est l'inverse du précédent et correspond à un comportement diphasique $\overline{2}$ dans un diagramme ternaire de Winsor type II.

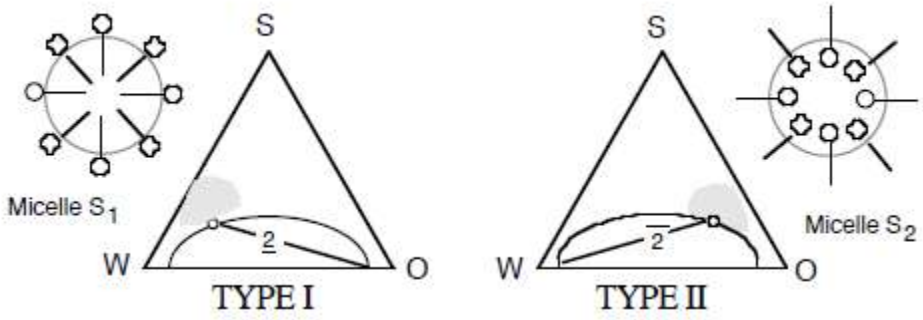


Figure II.6 : Micelles de type S1 et S2 et zones du diagramme ternaire
Dans laquelle elles apparaissent

Ces deux modèles de structure se rencontrent dans les phases microémulsion (Winsor IV) dans les types Winsor I et Winsor II

Pour Winsor, le concept R n'a pas une valeur constante pour un système donnée, ais fluctue d'un point à l'autre, d'un instant à l'autre.

Il s'ensuite une structure flottante entre la forme E/H et H/E que l'on peut facilement représenter comme des microémulsions bicontinues qui ne représentent pas de point d'inversion et sont seulement dépendantes des concentrations respectives des phases aqueuses et organiques.

Si R=1, les énergies d'interaction hydrophiles et lipophiles à l'interphase sont équilibrées, ce cas correspond à Winsor III ou trois phases sont en présence, la microémulsion en équilibre avec une phase organique et une phase aqueuse dans ce cas, il est envisage deux type de structure :

- La structure lamellaire :

Elle est formée par un arrangement plus ou moins régulier de molécules tensioactif superposées, permettant la solubilisation alternée de l'eau et de la phase organique, qui se caractérise par une rigidité plus au moins importante : gel, cristaux liquides, parfois biréfringent et non newtoniens.

- La structure fluctuante :

Elle se rapproche des micelles S1 et S2 ou la membrane du tensioactif peut tantôt emprisonner l'huile, tantôt emprisonner l'eau. Il s'agit d'une structure de haute solubilisation contenant à la fois des micelles et des micelles inverses gonflées.

Le principal intérêt du concept de Winsor est de prendre en considération toutes les variables de formulation : salinité, type d'huile, type de tensioactif, … Ce concept permet de balayer plusieurs états d'un système suivant sa formulation. Néanmoins, cette approche reste très théorique.

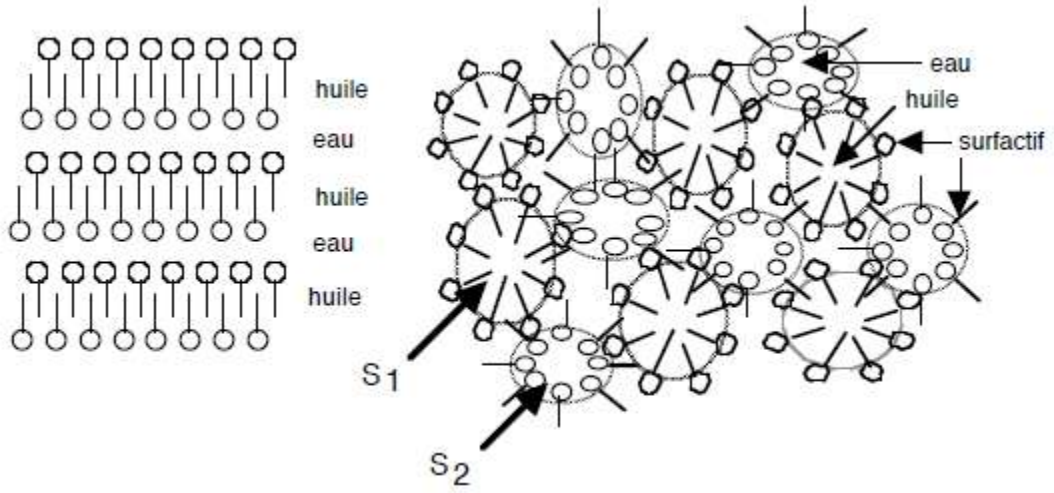


Figure II.7 : Structures proposées par Winsor (3) pour le cas R = 1
Structure lamellaire plane (gauche)
Structure flexible S1/S2 (droite).

- **Passage d'un système a l'autre :**

Il peut être réalise, en jouent sur les interactions latérales, A_{LL}, interaction entre les chaines lipophiles du tensioactif et A_{HH}, interaction entre les sites hydrophiles du tensioactif.

Tout ces facteurs, qui contribuent à diminuer ces énergie, conduisent par exemple un gel a passer a un système newtonien, c'est l'effet produit par l'augmentation de la température, par l'addition de composes amphiphiles tels les cotensioactifs (alcools, amines, acides….) qui sont capables de se situer entre les molécules de tensioactif a l'interphase mais également au sein des phases organiques et aptes a s'échanger rapidement entre les phases en accentuant ainsi l'effet de la température.

Il est donc possible au cours de l'ajustage des systèmes émulsifiables (huiles solubles, laits, …etc.) par des additions judicieuses de petites quantités de cotensioactifs, de mener le système a la présentation et a la stabilité recherchées.

II.6.6. Modification du rapport R : [19].

Divers facteur peuvent modifie le rapport R et faire évoluer le système donne vers un autre système, en agissent sur les différents énergies d'interaction pour provoquer la transition.

C'est le cas par exemple de l'addition d'un alcool comme cotensioactif. Si nous examinons les possibilités de modifier le rapport R en agissent sur divers paramètres, on approximativement les mécanismes probables qui vont intervenir

En se basant sur le sens de variation des énergies d'interaction, on peut prévoir les effets que la modification des conditions opératoires et le choix de la nature des additifs imprimeront au système, dans ce qui suit, on donne quelque exemple qui illustre ces phénomènes.

II.6.7. Exemples de variations des énergies d'interaction : [19].

a) addition des sels solubles dans l'eau : R augmente.

La modification de la teneur en sels de la phase aqueuse affecte assez sensiblement l'énergie d'interaction entre le site hydrophile du tensioactif et le milieu aqueux en la diminuant ; on constate souvent que de petites quantités améliorent la stabilité de la dispersion et qu'un excès est défavorables A_{HCW} diminue. **[19].**

b) addition a l'interphase un compose plus hydrophiles : R diminue.

C'est le cas des alcools à bas poids moléculaire, des aminoalcools, des produits tensioactifs très mouillants.
L'énergie d'interaction entre la chaine du tensioactif et la phase aqueuse A_{LCO} diminue et l'on passe de WII à WIII puis au WI. **[19].**

c) addition a la phase aqueuse d'un compose soluble, de caractère lipophile plus marque : R diminue.

Ceci concerne en particulier la modification de la longueur de chaine des alcools utilises comme cotensioactifs ; dans ce cas, l'énergie d'interaction entre la chaine du tensioactif et la phase aqueuse A_{LCW} augmente. On passe de WII à WIII puis au WI. **[19].**

d) diminution de la quantité d'eau : R augmente.

L'énergie d'interaction entre l'interphase et la phase aqueuse A_{CW} diminue ; elle suit la loi d'action de masse on passe dans le diagramme de WI à WIII puis au WII. **[19].**

e) addition d'un solvant polaire a la phase organique : R augmente.

L'énergie d'interaction entre le site hydrophile du tensioactif et les molécules d'huile A_{CO} augmente, On passe WI à WIII puis au WII. **[19].**

f) augmentation du caractère lipophile de l'interphase : R augmente.

Ceci peut se faire de différentes façons :

- Par augmentation de la chaine du compose tensioactif, l'énergie d'interaction entre la chaine lipophile du tensioactif et la phase huileuse A_{LCO} augmente.
- Par remplacement d'un contre ions minérale par un contre ions organique, l'énergie d'interaction entre le site du tensioactif et les molécules du milieu aqueux A_{HCW} diminue.
- Par ramification de la chaine hydrophobe du tensioactif, l'interaction entre les chaines du tensioactif A_{LL} diminue.

Dans les trois cas on passe de WI à WIII puis au WII selon l'interphase de la modification. **[19].**

g) addition a la phase huileuse d'un compose moins hydrophile : R diminue.

Ceci concerne l'utilisation de solvant aliphatiques et autre tels que les hydrocarbures, le pétrole, etc…..
L'énergie d'interaction entre les chaines lipophiles du tensioactif et de la phase aqueuse A_{LCW} diminue, tandis que l'énergie d'interaction entre les molécules d'huile A_{OO} augmente. On passe ainsi de WII à WIII puis au WI. **[19].**

h) augmentation du poids moléculaire de l'émulsifier : R diminue.

Si dans une série aliphatiques donne, on augmente la longueur de chaine d'un compose a émulsifier, l'énergie d'interaction entre les molécules d'huile A_{OO} augmente, et inversement si on la diminue.
Dans le 1er cas : On passe de WII à WIII puis au WI.= R diminue
Dans le 2eme cas : on passe de WI à WIII puis au WII. = R augmente **[19].**

i) modification du PH du milieu :

- Le PH du milieu baisse = R augmente
- Le PH du milieu s'élève = R diminue

De nombreux tensioactif possèdent une acidité organique ; certain cotensioactifs sont choisi parmi les acides a chaine grasse.

Bien que polaires, les acides organiques de poids moléculaire élèves sont peut solubles dans l'eau et leur addition augmente A_{HCO} diminue : R augmente.
Mais lorsque le PH du milieu de dispersion augmente les sels d'acides organiques formes sont très hydrophiles et A_{LCW} diminue : R augmente
On passe de WII à WIII puis au WI

Par ces quelques exemples, on se rend compte de la façon dont il faut opérer pour obtenir, dans un contexte donné, la meilleure mise en émulsion ou microémulsion d'une phase organique donnée, dans Le tableau suivant on donne quelques exemples :

Tableau II.1: Transitions du Comportement de Phase

FACTEUR DE CHANGEMENT	EFFET	R	TYPE DE TRANSITION
(1) Augmentation de la lipophilie de C - augmentation de la longueur de la "queue"	$A_{LCO}\uparrow$	↑	
- changement $Na^+ \rightarrow NH_4^+$	$A_{HCW}\downarrow$	↑	I → III → II
- augmentation du branchement de la "queue"	$A_{LCO}\uparrow$	↑	
	et $A_{LL}\downarrow$	↑	
(2) Addition de sel à la phase aqueuse	$A_{HCW}\downarrow$	↑	I → III → II
	$A_{HH}\uparrow$	↑	
(3) Augmentation du poids moléculaire de l'huile (augmentation de EACN)	$A_{OO}\uparrow$	↓	II → III → I
	$A_{LCO}\downarrow$	↓	
(4) Réduction du rapport eau/huile	$A_{CW}\downarrow$	↑	I → III → II
(5) Addition d'une huile avec des caractéristiques plus polaires, plus aromatiques	$A_{LCW}\uparrow$	↑	I → III → II
	$A_{OO}\downarrow$	↑	

II.7. Technique de trace de diagrammes de phases : [20].

Il existe au moins trois technique pour détermines les différentes régions d'un diagramme ternaires ou pseudo-ternaire.

II.7.1. Technique d'analyse des phases :

Elle constitue a analyser des mélanges diphasiques, ceci per met d'obtenir les conodales et d'avoir la courbe de démixtion. Elle n'est valable que pour les systèmes ternaires. **[24].**

II.7.2. Technique de quadrillage :

Celle-ci consiste à préparer une série de mélanges en tubes celles et les placer dans un bain ou dans une étuves a une température et pression données. Apres un certain temps, on peut observer l'aspect du contenu de chaque tube. Cette méthode set relativement rapide et l'on peut changer la température d'expérience a volonté. **[20]** (A été choisie pour notre travail).

L'inconvénient qu'elle présente est le manque de précision car les points expérimentaux n'appartiennent pas en générale aux courbes limites. **[20].**

II.7.3. Technique de titrage :

Elle consiste à prendre deux constituants (ou pseudo-constituants) dans des proportions choisies et a ajouter lentement (agitation) le troisième tout en observant et en notant les passages d'une région a une autre (apparition d'un trouble, d'une clarification, d'un gel….). **[20].**

Le constituant (ou pseudo-constituant) a ajoute doit être homogène, qu'il s'agisse d'un corps pur (même solide comme le tensioactifs dans le cas un système A) ou d'un mélange (nécessairement liquide).

Cette méthode, présentant une sensibilité et précision suffisantes (incertitude : 0.1%) et ne nécessitant pas une consommation de tensioactifs trop importante. **[20].**

II.8. Les diagrammes pseudo-ternaires : [25].

Le système étudier comporte quatre constituants, l'étude du diagramme des phases devrait se faire en utilisant une représentation géométrique dans l'espace, par exemple un tétraèdre **(figure II.8 a.)**, il est en générale plus commode de se ramener a des représentations planes telles que les diagrammes triangulaire dites pseudo-ternaires **(figure II.8.b.).**

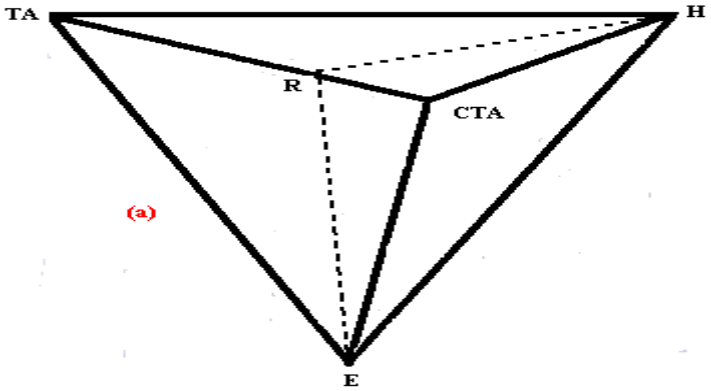


Figure II.8.a : représentation d'un tétraèdre dans l'espace.

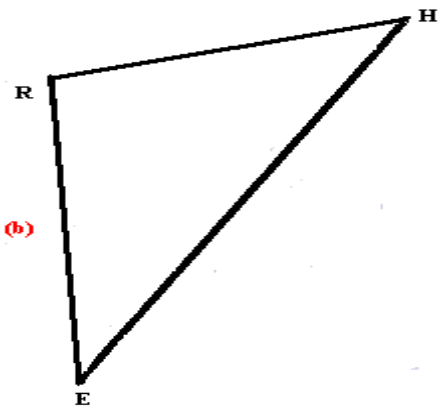


Figure II.8.b : diagramme pseudo-ternaire**.**

Un des sommets du triangle R représente alors les amphiphiles, c'est-à-dire le mélange alcool-tensioactif.

Dans le plan REH on peut respecter le comportement des phases a rapport alcool/tensioactif constant.

On peut aussi décrire la zone monophasique jusqu'à la ligne de démixtion.

Ce type de représentation est par contre mal adapte pour traduire le comportement de la zone polyphasique.

Il a néanmoins été généralise par systèmes réels en utilisant les trois pôles suivant :

E : devient la phase aqueuse qui est en générale une solution saline ou saumure.

H : une huile.

R : un mélange d'amphiphiles.

II.8.1. étude du diagramme pseudo-ternaire : [25].

Dans cette étude, la zone monophasique a été examinée et ces derniers ont été placés dans les plans REH précédemment définies.

En vue des études de diffusion, le rapport alcool/tensioactif est optimise est le travail est effectue dans un plans REH est optimise tel que la zone monophasique s'étend de manier continue jusqu'au point E sans apparition de gels.

Pour cela, les propriétés du ternaires vrais eau/surfactant/cosurfactant, on été étudies, est représentées par la **figure II.9.a** et la zone utilisées a été tracée seul du domaine des compositions.

La **figure (II.9.b)** représente la traduction graphique de la technique opératoire suivie : différent mélanges d'alcool et de tensioactif, R_i, on été dilues, progressivement par de l'eau pure.

Les points de saturation a_i et b_i obtenues, ont été portées sur ce diagramme, la zone monophasique allant de a_i a b_i.

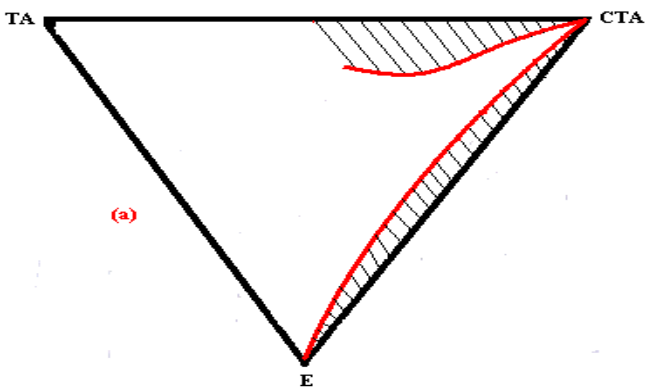


Figure II.9.a : propriétés du ternaires vrais eau/surfactant/cosurfactant

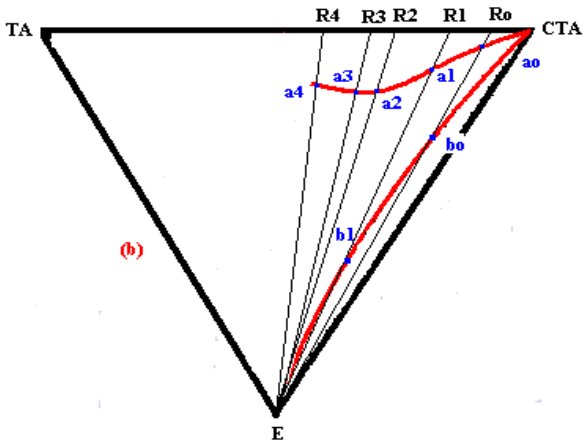


Figure II.9.b : dilutions progressive de différents mélanges d'alcool et de tensioactif, R_i par de l'eau pure.

On remarque qu'a partir du point R_2 le point b_i et confondue avec la point E, et la zone monophasique s'étend jusqu'à l'eau pure.

Si on réintroduit les constituants hydrocarbures, on retrouve sur l'arête R_iE du tétraèdre **(figure II.10.a.)** les points a_i et b_i précédemment décrits.

Les diagrammes de phases complets correspond a chaque plan R_iEH sont représenter sur les **figure II.10.b, c, d.**

On remarque qu'a partir du point R_2, les droites ER_i traversent une zone de gel qui s'étend progressivement à l'intérieur du diagramme lorsqu'on augmente la proportion de tensioactif.

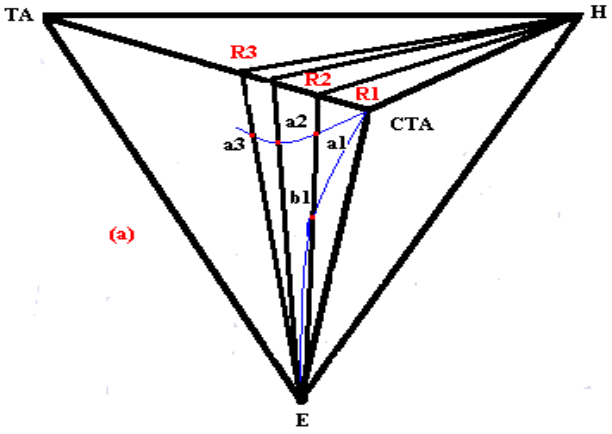


Figure II.10.a : réintroduction des points a_i et b_i sur l'arête R_iE du tétraèdre.

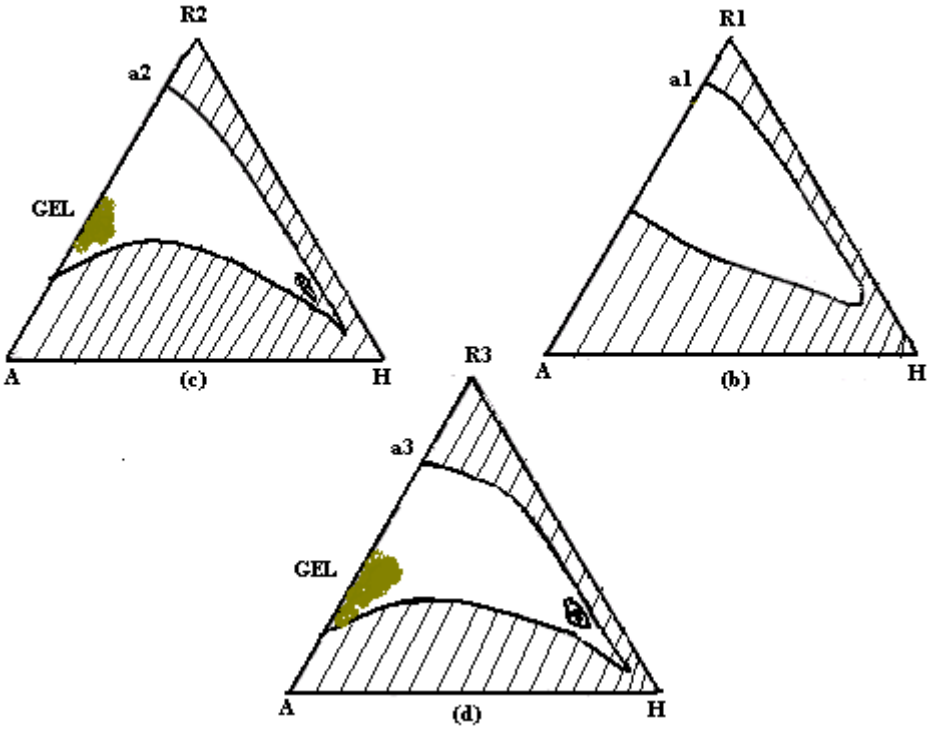


Figure II.10.b, c, d: diagrammes de phases complets correspondent a chaque plan R_iEH

II.9. Phases des diagrammes émulsifiant/émulsifies/eau : [19].

Les phases les plus souvent rencontrée dans les diagrammes ont été étudiée a l'aide de divers méthodes : étude de la tension de vapeur, de dilatation, de la conductibilité, examen aux rayons x et plus spécifiquement l'étude des textures au microscope polarisant qui est le plus commode et a la quelle il est nécessaire d'adjoindre une autre méthode suivant les régions du diagramme explorées on distingue :

- **Le cristal :** reconnu facilement au microscope ; il ya lieu de noter qu'un examen attentif est nécessaire, une confusion prouvent se faire avec une texture anisotrope, lorsque il ya des interactions entre les particules est que l'indice de réfraction des particules diffère nettement de celui de leur environnement.
- **Le gel :** milieu homogène, isotrope, rigide, vibrant et élastique ; c'est en fait une solution étendue en équilibre avec le cristal. Un refroidissement brutal du milieu provoque, dans la plupart des cas, la formation du cristal. Il est facilement reconnaissable de la phase médiane.
- **La phase isotrope huileuse :** rencontrée dans les systèmes eau/émulsifiant dans les zones peu hydratées ; elle ne conduit pas le courant, même lorsque on ajoute a l'eau un électrolyte.
- **La phase isotrope aqueuse :** solution isotrope, de structure micellaire, déterminée pour la plupart des savons et détergents ; elle est constituée de

micelles sphériques ou cylindriques. Suivant les milieux, elle conduit l'électricité en milieu aqueux.

- **La phase cubique :** substance épaisse, dure, isotrope ; cette phase conduit le courant.
- **La phase waxy :** ainsi dénommée parce qu'elle présente un aspect cireux ; elle est souvent rencontrée dans les savons anhydres, lors de leur mise en fusion.
- **La phase lisse :** se rencontre dans les systèmes eau/savons mais, aussi dans la plupart de ceux mettant en œuvre des agents de surfaces. A l'équilibre, elle correspond à un empilement de feuillets plans équidistants ; elle est de structure lamellaire.
- **La phase médiane :** se présente sous une forme plastique, collante, et ressemble au gel, elle s'en distingue facilement par l'absence d'élasticité. Elle est constituée de cylindres de longueur indéfinie, disposes dans l'eau en symétrie hexagonale.

  L'analyse du diagramme de phases des savons de potassium donne un exemple représentatif ; elle a été décrite en fonction de la température et de la concentration en savons par de nombreux auteurs.

II.10. Conclusion :

Au cours de ce chapitre nous avons vue comment établir des diagrammes de phases de certains systèmes (ternaires, pseudoternaire) par l'utilisation de la règle des phases qui définis les conditions d'équilibre d'un système.

De nombreux équilibre peuvent se produire, dont certain on été décrit et classifies selon Winsor en WI, WII, WIII, WVI.

III.1. Introduction :

On rencontre dans plusieurs industries ou application un groupe spécial de substance, jouant dans la nature, et dans les techniques, un rôle extrêmement important, se sont les « polymères ». Ces substances peuvent êtres naturelles ou synthétique.

Plusieurs auteurs sont intéressés à l'étude de la nature du polymère (ionique ou non, hydrophobe ou hydrophile) sur le comportement des systèmes polymère/tensioactif.

Les situations pratiques des mélanges tensioactifs/polymères en solution, sont des combinaisons de différents types de polymères en particulier, les homopolymères, les polyélectrolytes et les polymères greffés avec les différentes classes de tensioactifs particulièrement les tensioactifs ionique et non ionique, ces situation font l'objet de plusieurs recherches et application dans les industrie : agro -alimentaire, cosmétique, pharmaceutique ainsi que dans l'industrie pétrolière, notamment en récupération assistée du pétrole.

III.2. Définition : [26].

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant plusieurs parties (poly : plusieurs et mères : particules). Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères (partie unique).

Le nombre moyen de ces unités dans les macromolécules est le degré de polymérisation, si ce degré est élève on parle de hauts polymères, lorsqu' il est faible, le polymère est dit oligomère.

Les monomères sont composes d'un petit nombre d'atomes légers, parmi lesquels, on trouve toujours le carbone et l'hydrogène, souvent l'oxygène, l'azote, et parfois le chlore et certain autre éléments.

III.3. Classification des polymères : [26].

Les polymère sont les résultat de l'enchainement de plusieurs molécule pouvant être différent ou de même nature ,ils pouvant être classes selon leur : composition chimique ,structure, polarité et réponse à la chaleur.

III.3.1. Classification selon la composition chimique : [26].

a. Les homopolymères :

Ils sont constitue de N_p monomères identiques liés par des interactions uniformes tout au longe d'une chaine linéaire. Le poids moléculaire de ce type de polymère est N_p fois le poids moléculaire du monomère.

b. Les copolymères en blocs :

Ils sont constitue de deux types différent de monomère, où les monomère sont soit sur la même chaine d'une façon continue ou en redondance, soit greffe l'un sur l'autre.

Si chacun des deux types de monomère possède un caractère solvophobique, les molécules de cette classe peuvent s'auto associer pour former des micelles.

c. Les hétéropolymères :

Ils sont constitue de différent monomère liés eux d'une manière irrégulière, par exemple : les protéines pouvant contenir 23 types de monomère différents.

III.3.2. Classification selon la structure :

a. Polymère linéaires :

Ils sont forme de longueur chaine reliées avec de faibles liaisons chimique de type van der Waas ou d'hydrogène, comme les vinyles **(Figure III.1).** [27].

b. Polymères ramifiés :

La chaine principale de ce type est liée à des ramifications pouvant ou pas être réactives. **(Figure III.1).** [26].

c. polymères tridimensionnels :** [26]

Dans ces derniers, plusieurs chaines principales sont liées à des chaine latérales au nivaux des nœuds, formant ainsi un réseau de trois dimensions, comme les plastiques. **(Figure III.1).**

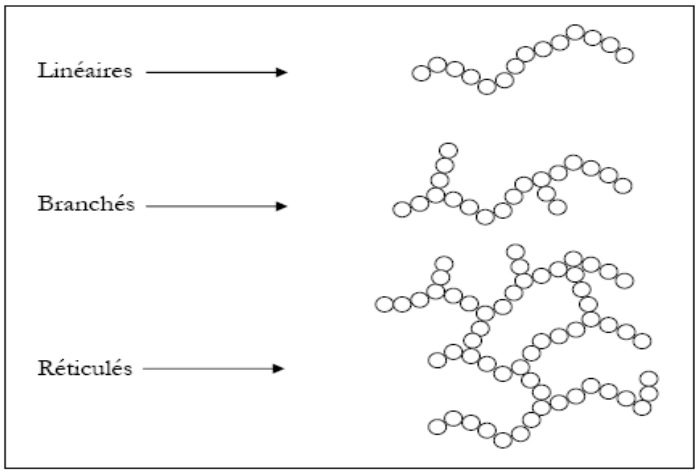


Figure III.1 : structures des polymères.

III.3.3. Classification selon la polarité :

Selon la polarité des monomères, on classe les polymères en [28] :

a. Polymère apolaire :

Ce sont des macromolécules renfermant des monomères insolubles dans l'eau dites hydrophobiques comme le polystyrène. [26]

b. Polymère non ionique soluble dans l'eau :

Ce sont des polymères solubles dans les solutions aqueuses, mais ils ne s'ionisent pas .parmi eux, on rencontre la classe des polymères contenant le groupe d'oxyde d'éthylène dont la formule est :

$$CH_2OH\text{-}(CH_2\text{-}o\text{-}CH_2)_n\text{-}CH_2OH$$

Où n est le nombre des unités éthoxyle : CH_2-O-CH_2

Les polymères contentent des groupements d'oxydes éthylène sont caractérise par la température de séparation de phase appelée point trouble. Parmi ces polymères, on cite les polyéthylènes glycol. [26]

c. Les polyélectrolytes :

Ce sont des polymères chargés positivement ou négativement appelés : marions ou ployions, ils Peuvent être synthétique, naturel ou modifiés. Dans une solution aqueuse, les chaines polymériques s'étendent largement en présence des groupes chargés.

Cependant, en présence d'électrolyte, le polyéléctrolyte se comporte comme un polymère non-ionique et l'expansion des chaines n'est pas observée. [26]

Les polyélectrolytes contenant en même temps des groupements fonctionnels acides (cationiques) et basiques (anioniques) sont connus sous le nom de polyampholytes. [26]

La dissolution de ces polymères est affectée par l'addition d'électrolyte, qui fait masquer les interactions électrostatiques attractives à l'intérieur des enroulements de polymère. [26]

III.3.4. Classification selon la réponse à la chaleur :

a. les polymères thermoplastiques : [26]

Ils sont constitués de longues chaines linéaires, on cite parmi eux : les polyamides et les polyoxyphenylènes.

b. les polymères thermodurcissables : [26]

Ce sont des polymères tridimensionnels .parmi eux, on cite les polyesters insaturés. On donne dans le **Tableau III .1** quelques exemples sur les polymères et leur utilisation :

Tableau III.1 : structure et utilisation de quelque polymère. [28]

structure	Nom	Utilisation
R-(CH_2-CH-R)$_n$	Vinyles	Dans les matières Plastiques
R-H	polyéthylène	
R-CH_3	polypropylène	
R-(phényle)	polystyrène	

III.4. Propriétés des polymères : [17].

III.4.1. Les mousses de polymères :

Les mousses sont obtenus en incorporant des microbulles de gaz à l'intérieur du polymère deux exemples connus de mousse de polymères sont les matelas–mousses en polyuréthane et le polystyrène expansé. Le premier est intéressant pour sa souplesse (ameublement) et le second pour ses propriétés d'isolation (bâtiment) ou sa capacité à amortir les chocs (emballages). **[17].**

III.4.2. Propriétés épaississantes :

Les polymères présentent des propriétés épaississantes lorsqu'ils ne peuvent pas s'associer fortement entre eux. Leur simple présence gène la mobilité du liquide dans lequel ils sont dispersés et conduit à une augmentation de la viscosité de la solution.

III.4.3. Propriétés gélifiantes :

Les polymères présentent des propriétés gélifiantes s'ils sont capables de s'assembler pour former un réseau tridimensionnel poreux au sein duquel le liquide de dispersion est immobilisé (figure III.2). **[17].**

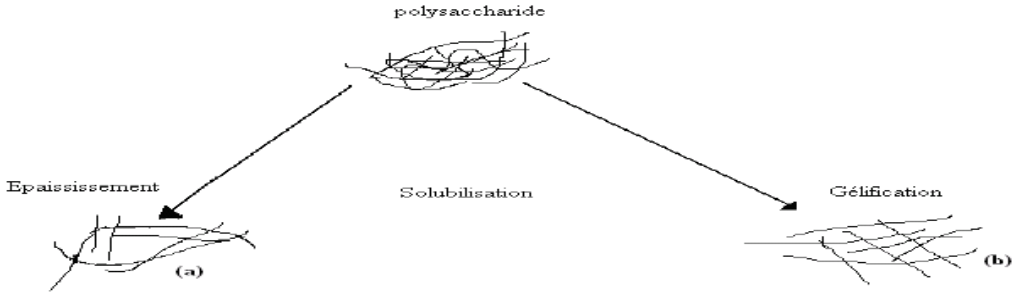


Figure III.2 : Propriété gélifiante et épaississante d'un polymère. **[17].**

III.5. Les polymères en solution:

La dissolution d'un polymère dans un solvant est un phénomène complexe régi par l'ensemble de l'interaction qui peut exister dans système, ce fut long temps l'usage de considérer que les macromolécules ne pouvaient être dissoutes que dans le solvant de même nature chimique. **[6].**

La particularité des solutions macromolécule réside essentiellement dans deux propriétés : la modification de l'entropie due à la présence d'un enchainement moléculaire et l'existence de conformation préférentielles et parfois d'une organisation qui influent de farçant prépondérante sur l'énergie du système.

La solubilité des polymères est intermédiaire entre celle des liquides purs et celle des cristaux et s'apparente selon la nature des chaine et des solvants considérés.

Actuellement le problème du polymère de faible polarité dissous dans des solvants peu polaires. **[6].**

Au cours de la précipitation ou la dissolution la phase qui se sépare d'un system macromoléculaire est le plus souvent une phase gonflée par un peu de solvant. **[6].**

Et se gonflement est fonction de nombreux paramètre tels que : la température et la composition globale de mélange, ce phénomène se distingue très nettement d'un phénomène de saturation. **[6].**

La dissolution des macromolécules nécessite une certaine durée de temps par exemple : Le polyvinyle pyridine dissout dans un solvant. Il faut que l'énergie d'interaction entre polymère-solvant soit comparable à celle entre polymère-polymère et les molécules des solvants. **[6].**

III.6. Comportement du polymère en solution : [6].

Si on parle d'une solution diluée, on parle d'une solution dans la quelle chaque chaine polymérique flexible occupe un domaine propre (figure III.3.a), et lorsque on augment la concentration en polymère jusqu'à une concentration critique de recouvrement c* qui à partir de la quelle les pelotes de polymère commencent à se chauvecher (figure III.3.b). Et au-delà de la concentration de recouvrement ($C>C^*$).la solution devient semi-diluée (figure III.3.C).

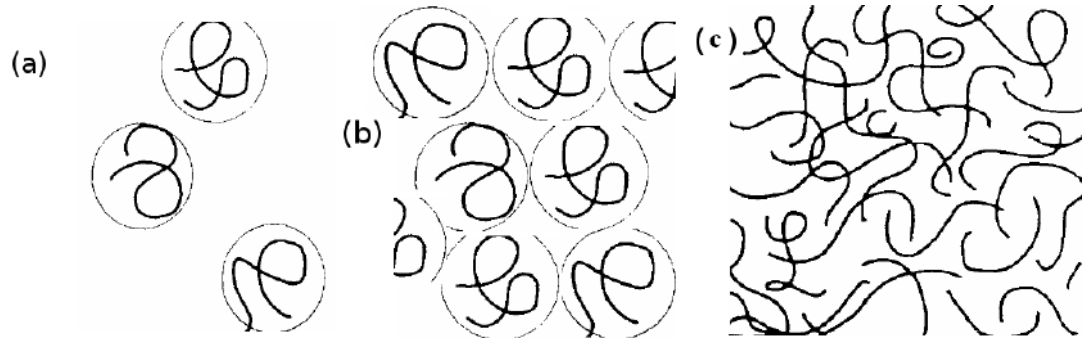


Figure III.3 : Schéma représentatif de l'effet de la concentration du polymère en solution. **[6].**

III.7. Influencer du polymère sur les caractéristiques d'un tensioactif :

III.7.1. la tension superficielle et interfaciale : [26].

Une des caractéristiques du tensioactif est sa tendance d'abaisser la tension superficielle entre deux fluides 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 est classe selon la concentration micellaire critique (CMC) en :

- Effet d'un polymère sur un tensioactif en-dessous de la concentration micellaire critique.

- Effet du polymère sur un tensioactif au dessus de la CMC.
- Effet du polymère sur un tensioactif présent dans un système micellaire ou cristallin.

Selon Goddard **[29]**, pour des faibles concentrations en tensioactif, il se peut qu'il n'y pas d'influence de l'activité de surface du polymère sur l'abaissement de tension superficielle, sauf si le polymère est tensioactif.

Cependant pour des concentrations en tensioactif plus au moins élèves que la CMC, on constate un changement dans l'allure de la courbe de la tension superficielle caractéristique d'un tensioactif. Ceci ce manifeste par une région de concentrations, ou la tension superficielle devient plus au moins constante. (**Figure III.4)**.

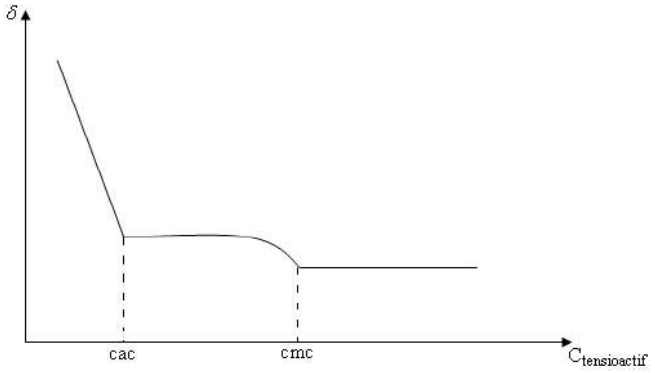


Figure III.4 : Tension superficielle d'un mélange tensioactif/ polymère

Une étude **[30]** menée sur le polyéthylène glycol modifie (PEG modifier) et le tensioactif anionique : le sulfate dodecyl de sodium (SDS), a montre que pour des concentrations supérieure a la CMC, le tensioactif s'attache aux molécules du polymère modifie formant ainsi des micelles sphériques ayant la même taille que les micelles libres en solution.

III.7.2. La concentration micellaire critique :

La variation de la tension superficielle d'un mélange de polymère et de tensioactif (Figure III.4) ne dépend plus de la concentration du tensioactif a partir d'une certaine concentration dite : concentration d'association ou d'agrégation critique (CAC), cette caractéristique importante des mélange polymère/tensioactifs est assimilée dans certain bibliographies a la première concentration micellaire critique. **[31]**

A des concentrations de tensioactif supérieur mais toujours au voisinage de la CAC qui est inferieure à la concentration micellaire critique du tensioactif pur, on observe un phénomène d'association entre les molécules du tensioactif et les chaines polymérique **(Figure III.5.)**. Après la situation des molécules du polymère en tensioactif, les molécules tensioactives libres tendent à formes des micelles libres.

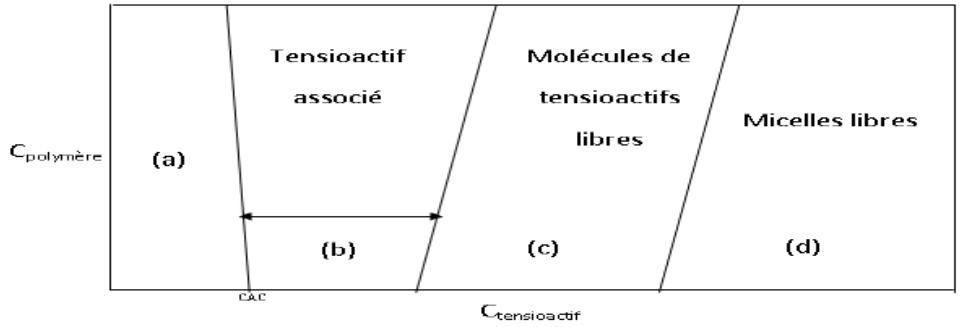


Figure III.5: Association entre tensioactif et homopolymère. **[31]**

La comparaison de la CAC d'un mélange tensioactifs /polymère a la CMC d'un tensioactif (tableau III.2) montre que la CAC est 3 a 10 fois inferieure a la CMC en présence d'un polymère simple de courte chaine et 10 a 1000 fois inferieure que la cm en présence de polymères complexe de longue chaines. **[28]**

Tableau III.2 : Valeur de la CAC pour quelque mélanges de tensioactif/polymère compares avec la CMC des tensioactifs. **[28]**

Tensioactif	Polymère	'C A C' (mM)	CMC (mM)
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (SDS)	oxyde de polyéthylène. polyvinylpyrrolidone	5.7 2.5	8.3 8.3
$C_{10}H_{21}OSO_3Na$	polyvinylpyrrolidone	10	32
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ (DTAB)	-alginate de sodium. -hyaluranoate de sodium.	0.4	16 16
$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$ (TTAB)	-alginate de sodium. -hyaluranoate de sodium.	0.03 0.4	3.8 3.8

III.7.3. Comportement de phase d'un système polymère /tensioactif :

Le phénomène de séparation de phase dans un mélange polymère/tensioactif semble pareil que dans un mélange de deux polymères. Pour un mélange polymère/tensioactif, on distingue deux types de séparation de phase : ségrégative et associative. S'il n'y a pas d'interaction attractive, la séparation de phase est de type ségrégative, tandis que, s'il existe de fortes attraction entre les deux substances, la séparation de phase sera de

type associative, ou une phase est concentrée des deux substances est en équilibre avec une phase diluée. **[26]**

Par analogie de deux mélange de deux polymère, le système polymère/ tensioactif est caractérise par le degré de polymérisation, qui est un facteur important dans le phénomène de séparation de phase. **[26]**

Ce facteur constant dans le cas d'un mélange de polymère dépend des conditions opératoire : température et concentration en électrolyte, car l'augmentation des micelles non ioniques dépend de la température et celle des micelles ionique dépend de la concentration d'électrolyte. **[26]**

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 du aux associations hydrophobiques **[31]**, tandis qu'un mélange de deux substance ionique de charges opposées, son comportement dépend fortement de la concentration d'électrolyte.

Plusieurs études ont été menées pour modélise le comportement de phase d'un système polymère/tensioactif, ou les micelles sont modélisée comme étant un deuxième polymère. **[26]**

III.7.4. Comportement d'un système micellaire :

En ajoutant un polymère à une phase lamellaire ou bicontinue d'une microémulsion type III, on Constate qu'il n'ya pas d'attractions nettes entre le polymère et le film constitue des molécules tensioactif le polymère ne peut pénètre à l'intérieur de ces structures que s'il possède un faible poids moléculaire, si on ; il reste à l'extérieure de ces structure, provoquant ainsi la déstabilisation de ces phases.

Cependant, seulement la modification hydrophobique modérée du polymère peut induire l'association de ce dernier au film tensioactif, augmentation ainsi la stabilité de ces phase ou structures. **[26]**

III.8. Interaction tensioactif/polymère :

Les activités de recherche dans le domaine de l'interaction entre polymère et tensioactif sont classées selon la nature du tensioactif et du polymère en plusieurs types : **[26]**

- Interaction polymère non ionique/tensioactif non ionique.
- Interaction polymère non ionique/tensioactif ionique.
- Interaction polymère ionique/tensioactif non ionique.
- Interaction polymère ionique /tensioactif ionique de même charge.
- interaction polymère ionique /tensioactif chargé positivement.

Et Suivent la concentration du tensioactif, on classe ces mélange selon la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) en trois classe ou groupes [32]:

- Complexe polymère tensioactif en dessous de la CMC
- Complexe polymère tensioactif au dessus de la CMC
- Complexe polymère tensioactif a l'état solide

Le comportement de phase des mélanges tensioactif /polymère peut être expliqué en présence des charge électrique par moyen des interactions associatives ou ségrégatives. Si on désigne le polymère et le tensioactif par les deux lettres p et T respectivement, on constate qu'il est possible de forme les combinaisons suivants :

- $P^{+}T^{-}$, $P^{-}T^{+}$: association des deux substances, en ajoutant un électrolyte, ces interaction vont diminuer jusqu'à atteindre une limite ou les interactions vont être de type ségrégative pour les fortes concentrations en électrolyte.
- $P^{-}T^{-}$, $P\ ^{+}T^{+}$: la similarité des charges électriques provoque la ségrégation entre les molécules P et T au cours de la séparation de phase.
- $P^{0}\ T^{0}$: séparation de phase ségrégative, mais peut être associative pour les polymères peu polaires, spécialement à des températures hautes.
- $P^{0}\ T^{+}$, $P^{0}\ T^{-}$: pas de séparation de phase dans les deux ca, mais en ajoutant du sel.
- $P\ ^{+}T^{0}$, $P^{-}T^{0}$: on favorise la séparation de phase associative ou ségrégative.

Parmi les systèmes les plus intéressants, où l'on rencontre des interactions natales entre polymère tensioactif, on cite le cas des tensioactifs chargés (ionique) avec les polymères et spécialement les polyélectrolytes, dont les charges électriques mouvementent les interactions, qui peuvent mener à la formation d'un complexe polymère-tensioactif quand le polymère et le tensioactif ont des charges Opposées.

En général, plusieurs travaux expérimentaux ont montré que les tensioactifs anioniques interagissent fortement avec tous les homopolymères, tandis que les cationiques montrent de faibles interactions. Les tensioactifs non ioniques et zwitterioniques interagissent rarement avec ces derniers. **[26]**

Dans le cas d'un mélange de tensioactif ionique avec un homopolymère, on constate deux types d'interactions. **[26]**

- Association du tensioactif avec le polymère.
- Modélisation du tensioactif sur les chaines polymérique proche d'eux

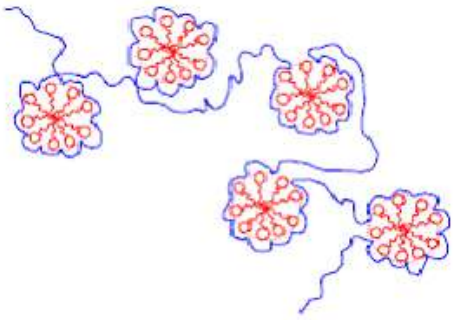


Figure .III.6 Association d'un tensioactif avec un homopolymère. **[31]**

II.9. Intérêt des interactions polymère/tensioactif :

L'utilisation d'un polymère combiné avec un tensioactif est recommandée dans divers cas, où l'on cherche à contrôler le comportement de phases, les propriétés interfaciales ou la formation d'un réseau par effet des associations polymère-polymère et polymère-tensioactif. Mais l'effet le plus important recherché est d'avoir un bon comportement rhéologique. **[26]**

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 . **[26]**

- L'ajout d'un polymère à une solution de tensioactif favorisé 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. **[31]**
- Dans le but de stabilise une suspension, par exemple :par l 'ajout d'un polymère ,le comportement interfacial du mélange tensioactif/polymère dépend essentiellement des différent interaction 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 interfaciale du mélange tensioactif/polymère **[28]**.

IV.1. Introduction :

Notre étude expérimentale consiste dans un premier temps a la confection des diagrammes de phases et de déduire les différents domaines d'existence de ces phases.

Comme la détermination visuelle s'avère insuffisante pour caractériser ces phases, nous avons opté pour la méthode microscopique pour confirmer l'existence ou non d'une microémulsion, puis nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge, cette dernière permet d'effectuer des déterminations qualitatives consistant à identifier des groupements fonctionnels présents dans nos systèmes et par conséquent la confirmation des deux méthodes précédentes. Enfin nous avons terminé par une petite étude réfractométrique.

IV.2. Appareillage et réactifs utilisés :

IV.2.1. Appareillage :

a) La balance : la balance est l'équipement le plus important durant toute la partie expérimentale, cette dernière est citée en premier lieu. La précision des pesées nécessite une balance très précise, les produits utilisés sont donnés en pourcentages massiques.

b) Refractomètre : Le réfractomètre utilisé dans ce travail est de type Réfractomètre d'Abbe. Fourni avec : 1 thermomètre, 1 cale étalon, 1 flacon de liquide de contact 1 tournevis, 1 manuel d'utilisateur, 1 mallette de transport Indice de réfraction : 1,3000 à 1,7000. Précision : 0,0003. BRIX de 0 - 95 % avec une précision de 0,2 % entre 0 et 50 et une précision de 0,1 % entre 50 et 95. **[33]**

L'appareil permet de mesurer l'indice absolu **n** d'un liquide.

L'élément principal de l'appareil est le prisme réfractométrique **P** dont la section droite est un triangle. Un deuxième prisme **P'** identique, appelé prisme d'éclairage, est placé contre le prisme **P.** Entre les deux faces hypoténuses on placera une goutte de liquide à étudier. **[34]**

Les rayons incidents traversent successivement le prisme d'éclairage P', le liquide à étudier, le prisme réfractométrique P où ils subissent deux réfractions.

Les rayons qui arrivent sous une incidence rasante (i=90°) sont réfractés sous une incidence limite λ : cette incidence limite λ est fonction de l'indice de réfraction **n** du liquide étudié. Ces rayons subissent une deuxième réfraction et sortent du prisme sous une incidence i'. **[34]**

La direction d'émergence i' des rayons réfractés limites varie avec l'indice **n** du liquide étudié. **[34]**

Un miroir mobile **M**, orienté convenablement, permet de renvoyer ces rayons limites parallèlement à l'axe d'une lunette fixe composée d'un objectif L, d'un réticule R, d'un oculaire O. **[34]**

L'œil observe alors 2 plages, l'une brillante, l'autre sombre dont la frontière se trouve à la croisée des fils du réticule. **[34]**

Si on modifie **n**, λ varie, i' également. La limite des plages n'est plus à la croisée des fils. Pour l'y ramener, il faut faire tourner le miroir M.

Ainsi, à tout indice **n** correspond une position de M, d'où l'exploitation pratique suivante : la rotation de M entraîne la rotation d'un secteur S, gradué en indice, qui se déplace devant un trait fixe. **[34]**

D'où la mesure :

- En O on superpose la limite de la plage brillante et de la plage sombre à la croisée des fils du réticule.
- En O' on lit alors l'indice **n** cherché ; cette lecture se fait à l'aide d'un viseur composé d'un objectif L', d'un oculaire O' pour améliorer la précision.
- Un prisme compensateur P'', mobile autour de l'axe de la lunette, est interposé sur le trajet des rayons limites. Il permet d'éliminer l'irisation de la limite des plages quand on opère en lumière blanche. **[34]**

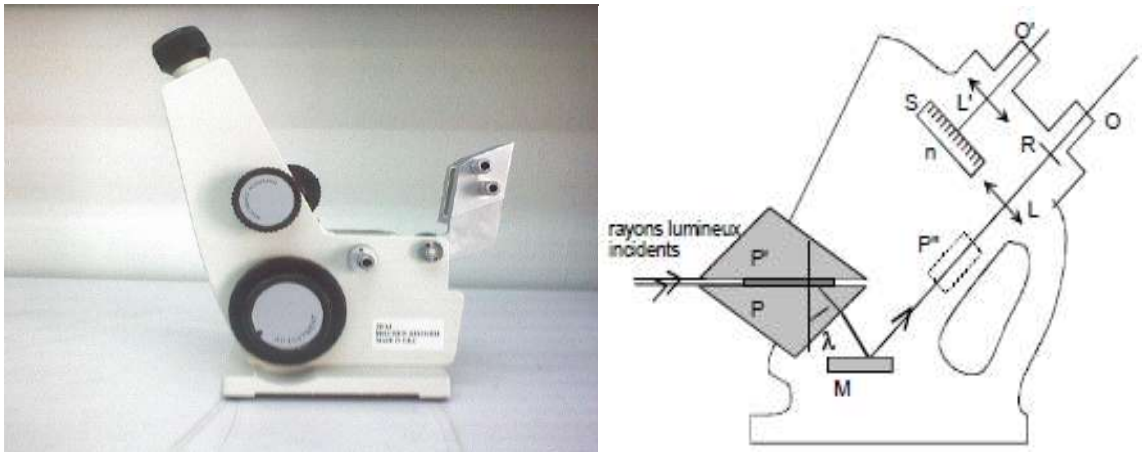


Figure IV.1 : représentation d'un refractomètre.

c) Microscope : La microscopie optique constitue une technique simple et rapide pour visualiser la taille des gouttes d'une émulsion et identifier le caractère simple ou multiple d'une émulsion. le microscope utilise est un microscope biologique de type OPTECH permettant d'agrandir jusqu'a 1000 fois. Ce microscope est relié

par un ordinateur a l'aide d'une camera de type **CCD** et dont la vitesse de shutter est fixée a (1/50) s. elle permet un agrandissement supplémentaire de 756 x.
Le microscope comporte 4 objectifs (4 X, 10X, 40X et 100X).Les images prises par la caméra sont traitées avec le logiciel, **easy grab** qui permet de réaliser la capture digitale de vidéos, de prendre des clichés microscopiques, et de calculer la taille des objets observés.

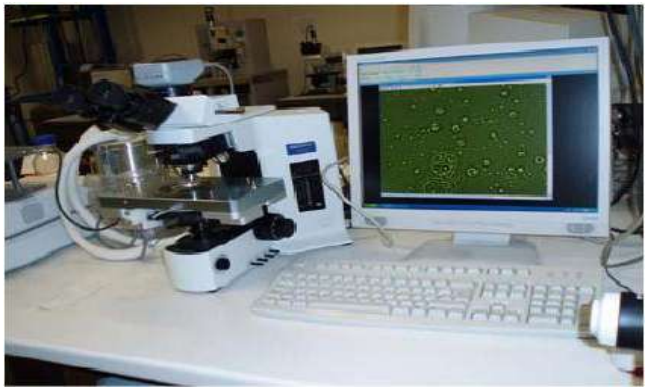


Figure IV.2 : représentation d'un microscope.

Les observations au microscope ont été effectuées entre une lame et une lamelle. Un dispositif de filtre et de lumière polarisée a permis d'améliorer la qualité des observations.

d) Spectrophotomètre infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR): le spectrophotomètre infrarouge permet d'effectuer les déterminations qualitatives; identification des groupes fonctionnels; test d'identité; contrôle des réactions de synthèse; la détermination de la structure (seulement en combinaison avec d'autres méthodes spectroscopiques). Le spectrophotomètre utilisé dans notre cas est de type SHIMADZU-8400 pilote par un microordinateur.



Figure IV.3 : représentation d'un spectrophotomètre IR.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise **[35].**

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités de l'absorption **[35].**

IV.2.2. Réactifs utilisés :

Les réactifs utilisés pour la réalisation de nos expériences sont donnés sur le **Tableau IV.1** suivant :

Nom	Formule chimique	Aspect	Pureté %	Masse molaire	Densité	Fonction	Fournisseur
Dodécyl sulfate de sodium (SDS)	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	Poudre blanche	98.5	288.38	0.37	Agent actif	SIGMA-ALDRICH
Décane	$C_{10}H_{22}$	Liquide transparent	98	142.29	0.73	Huile	FLUKA
Huile d'olive	acides gras de différentes sortes	Liquide jaune fonce	100		0.88	Huile	IFRI (Algérie)
polyacrylamide	$(CH_2\text{-}CH\ (CO\text{-}NH_2))_n$	Liquide légèrement brun			1.11	polymère	
Gomme arabique	polysaccharide acide fortement ramifié	Poudre beige			1.35	polymère	

IV.2.3. Mode opératoires :

Pour préparer les différents mélanges de TA/Eau/Huile et TA/Eau/Polymère/Huile de différentes proportion de chaque constituants nous avons utilisée la technique de quadrillage qui consiste à préparer une série de mélanges en tubes celles et leur faire subir une succession de d'opération de chauffage et de refroidissement, puis laisses a températures désirée (pour notre cas 25°C) jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Apres un certain temps, on peut observer l'aspect du contenu de chaque tube.

On commence par prépare tous les couples (TA/Huile) puis on ajoute le troisième constituant (Eau)

Exemple :

Si le volume du tube est de 20 ml et que le système se compose de :
27% Huile, 63% TA, 10% Eau, donc on doit convertir ces pourcentage en volume par rapport au volume du tube puis en masse en la multipliant par leur masse volumique comme suit :
27% TA: 27*20/100 = 5.4 ml. → 5.4*0.37 = 1.998g.
63% Huile (decane): 63*20/100 = 12.6 ml. → 12.6* 0.73 = 9.19g.
10% Eau : 10*20/100 = 2ml. → 2*1 = 2g.
On aura alors la composition suivante :
1.998g de TA + 9.19g Huile + 2g Eau.
On procède de la même manière pour les autres compositions.

L'introduction d'un polymère se fait par solubilisation dans l'eau, ou il représente 10% du volume d'eau. Donc si on a 2ml d'eau le volume du polymère sera de 0.2ml, les volumes sont aussi pris par pourcentage massique de la même manière vue précédemment.
Si on utilise les mêmes proportions précédentes On aura alors la composition suivante :
1.998g de TA + 9.19g Huile + 1.8g Eau + 0.22 g polyacrylamide.

Analyse :

On a utilise 3 type d'analyse différente (microscopie, spectroscopie IR, et réfractométrie), pour chaque systèmes nous avons tout d'abord analysé les constituant pures (avant mélange) puis les différentes phases de chaque mélanges.

Pour la spectroscopie IR l'analyse des phases aqueuse n'a pu être réalisé car la présence de traces d'eau peut détruire la cellule qui et en NaCl.

IV.3. Diagrammes de phases :

IV.3.1. Introduction :

L'objectif de notre travail est de voir le comportement des systèmes étudiés, seuls et en présence de polymères, sur l'existence et le comportement des microémulsions.

A cet effet, nous avons cherché à déterminer l'influence de la concentration en polymère sur la modification des diagrammes de phases.

Nous avons choisi, pour la détermination des diagrammes de phases, la méthode de quadrillage en raison de sa simplicité et des résultats concluants qu'elle peut présenter. Les zones monophasique, diphasique et triphasique sont déterminées directement du tracé de ces diagrammes et les domaines d'existence des microémulsions sont déduits.

IV.3.2. Etude des systèmes ternaires :(Effet de la nature d'huile)

a) Système (eau/SDS/Décane) :

Pour des solutions de concentrations choisies, nous avons déterminé des points qui présentent différents domaines que nous avons délimites (**tableau IV.2**) et nous avons tracé le diagramme ternaire (eau/SDS/Décane) représenté par la **Figure IV.4**.

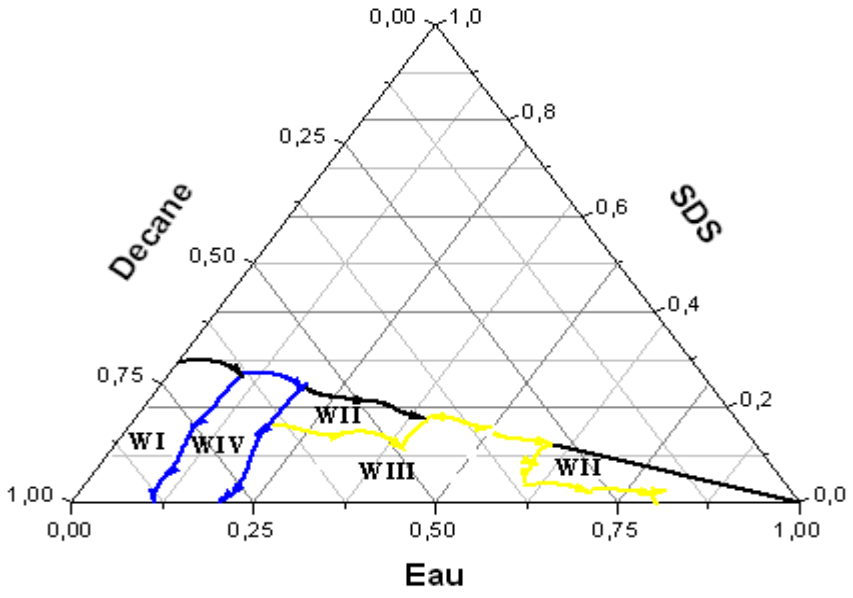


Figure IV.4 : diagramme ternaire du système (eau/SDS/Décane).

Le diagramme représenté par la **Figure IV.4** montre l'existence de trois domaines, une zone monophasique (W IV) situe dans la zone à forte teneur en huile, du diagramme ternaire, la 2eme zone diphasique (W II) est située dans la phase huileuse et

largement dans la phase aqueuse, la dernière zone triphasique (W III) située au centre et en bas du diagramme. **[36]**

Le domaine (W I) représente un solide blanc qui se précipite au fond du tube.

Tableau IV.2 : système ternaires eau/huile/tensioactif.

Composition massique			**Observation**	
% TA	% HUILE	%EAU	**SDS+Décane**	**SDS+Huile d'olive**
30	**70**	**0**	**W I**	**W II**
27	**63**	**10**	**W IV**	**W II**
24	**56**	**20**	**W II**	**W II**
21	**49**	**30**	**W II**	**W II**
18	**42**	**40**	**W III**	**W II**
15	**35**	**50**	**W III**	**W II**
12	**28**	**60**	**W II**	**W III**
9	**21**	**70**	**W II**	**W III**
6	**14**	**80**	**W II**	**W III**
3	**7**	**90**	**W II**	**W III**
20	**80**	**0**	**W I**	**W II**
18	**72**	**10**	**W IV**	**W II**
16	**64**	**20**	**W III**	**W II**
14	**56**	**30**	**W III**	**W II**
12	**48**	**40**	**W III**	**W II**
10	**40**	**50**	**W III**	**W II**
8	**32**	**60**	**W II**	**W II**
6	**24**	**70**	**W II**	**W II**
4	**16**	**80**	**W II**	**W II**
2	**8**	**90**	**W II**	**W II**
10	**90**	**0**	**W I**	**W II**
9	**81**	**10**	**W IV**	**W IV**
8	**72**	**20**	**W III**	**W IV**
7	**63**	**30**	**W III**	**W IV**
6	**54**	**40**	**W III**	**W IV**
5	**45**	**50**	**W III**	**W II**
4	**36**	**60**	**W III**	**W II**
3	**27**	**70**	**W III**	**W II**
2	**18**	**80**	**W II**	**W II**
1	**9**	**90**	**W II**	**W II**

b) Système (eau/SDS/Huile d'olive) :

Pour des solutions de concentrations choisies, nous avons déterminé des points qui présentent différents domaines que nous avons délimités (**tableau IV.2**) et nous avons traces le diagramme ternaire (eau/SDS/Huile d'olive) représenté par la **figure IV.5.**

Le diagramme représenté par la **figure IV.5** montre l'existence de trois domaines, on remarque l'existence d'un large domaine diphasique (W II) pour différentes concentration en eau et en huile, ce diagramme présent aussi deux zones mono et triphasique. Cette figure peut être comparée à la **figure IV.4**, puisque une variation au niveau de la zone diphasique (W II) qui s'étend dans une grande surface, et une diminution de la zone triphasique (W III).

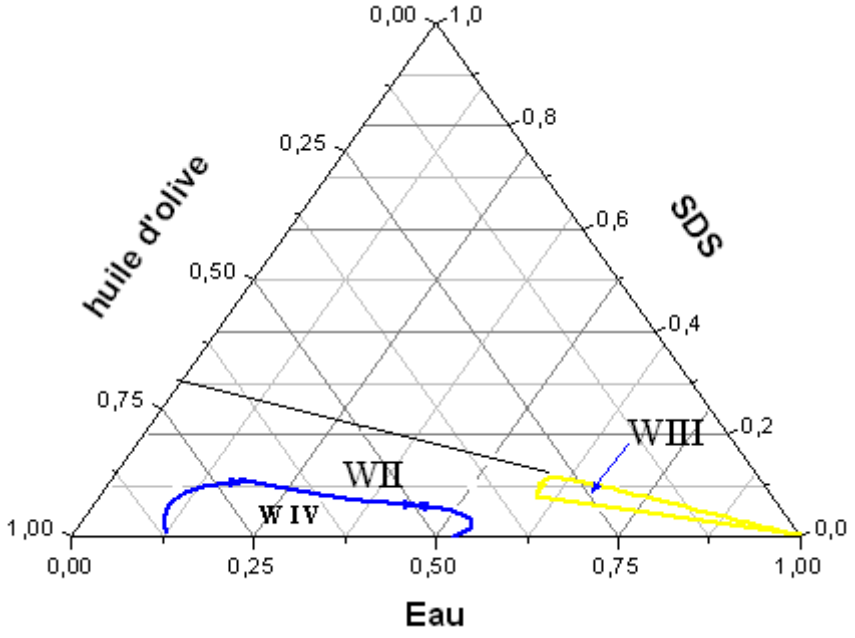


Figure IV.5 : diagramme ternaire du système (eau/SDS/huile d'olive).

La comparaison des **figures IV.4** et **IV.5** montre donc une modification des diagrammes de phases. On peut voir clairement que les phases se sont déplacées ou disparues. On peut donc conclure que la nature de l'huile influe sur le comportement de phases.

IV.3.3. Etude des systèmes pseudo-ternaires :

Dans le cas de l'introduction d'un quatrième constituant à notre système (polymère) le système est appelé pseudo ternaire.

Dans cette partie de notre travail, et dans le but de déterminer la nature des interactions entre les tensioactifs et les polymères et par conséquent l'influence de ces

derniers sur le comportement de phases, nous avons introduit deux polymères hydrosolubles (le polyacrylamide, et la gomme arabique) et nous avons déterminé les modifications apportées par ces deux polymères.

IV.3.3.1. Effet de l'addition du polyacrylamide :

a) Système eau/polyacrylamide/SDS/Décane :

Pour des solutions de concentrations choisies, nous avons déterminé des point qui présente différents domaines que nous avons délimités (**tableau IV.3**) et nous avons traces le diagramme ternaire (eau/polyacrylamide/SDS/Décane) représenté par la **Figure IV.6**.

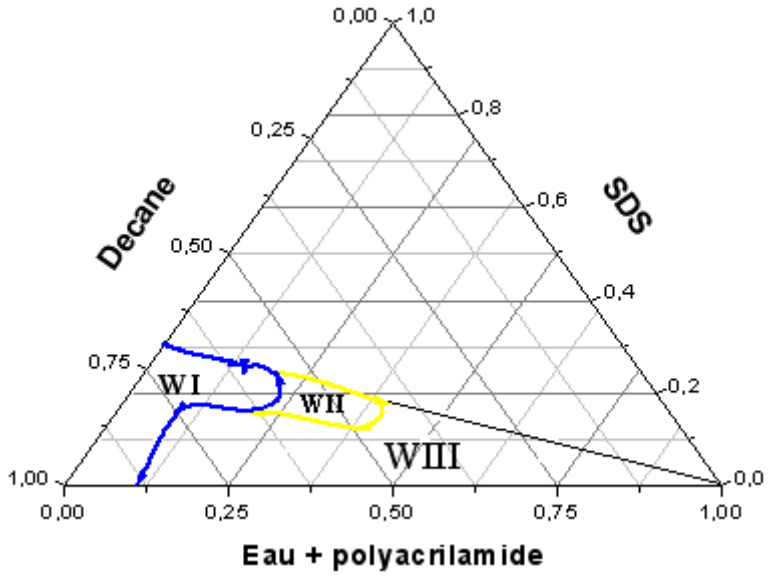


Figure IV.6 : diagramme ternaire du système (eau/polyacrylamide/SDS/Décane).

Le diagramme représenté par la **figure IV.6** montre l'existence de trois domaines, une zone diphasique (W I) situe dans la zone à forte teneur en huile, du diagramme ternaire, la 2eme zone diphasique (W II) est située dans une petite surface à côté de (WI), la dernière zone triphasique (W III) située dans la plus grande surface du diagramme. **[36]**

En comparaison avec la **figure IV.4** on note une diminution notable de la phase (W II) et on remarque l'élargissement de la zone triphasique (W III), et la disparition totale de la zone monophasique (W IV).

b) Système eau-polyacrylamide/SDS/Huile d'olive :

Nous avons traces le diagramme (eau/ polyacrylamide /SDS/Huile d'olive représenté par la **figure IV.7**.

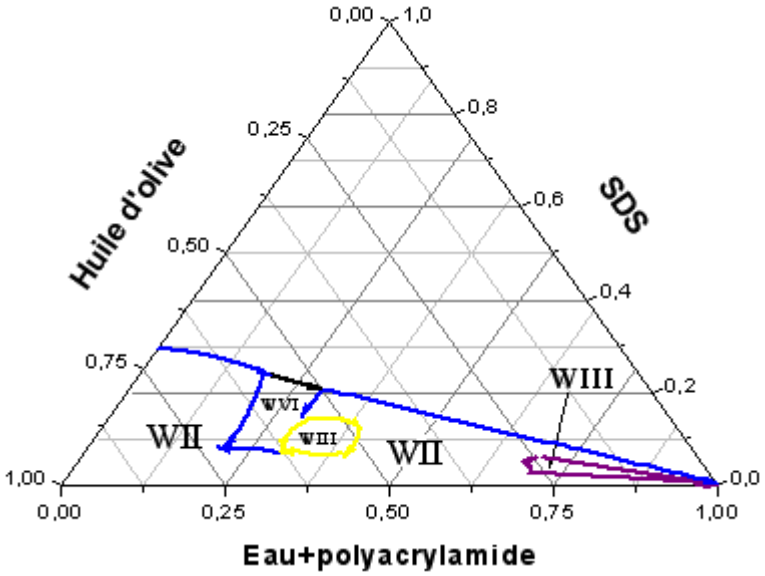


Figure IV.7 : diagramme ternaire du système (eau/polyacrylamide/SDS/huile d'olive).

Le diagramme représenté par la **figure IV.7** montre l'existence de trois domaines, une zone diphasique (WII) situe dans la zone à forte teneur en huile et la majeure partie du diagramme, la 2ème zone triphasique (WIII) est située au milieu de la partie à forte teneur en eau, la 3eme zone monophasique (W IV) située au milieu de la zone diphasique.

En comparent avec la **figure IV.5** en peut conclure que le diagramme présente globalement les même allures mais avec quelques modifications.

Tableau IV.3 : système ternaires eau/polyacrylamide/huile/tensioactif.

Composition massique				observation	
%TA	% HUILE	90%EAU	10%polyacrylamide	**SDS+Décane**	**SDS+Huile d'olive**
30	**70**	**0**	**0**	**W I**	**W II**
27	**63**	**9**	**1**	**W I**	**W II**
24	**56**	**18**	**2**	**W II**	**W VI**
21	**49**	**27**	**3**	**W II**	**W II**
18	**42**	**36**	**4**	**W III**	**W II**
15	**35**	**45**	**5**	**W III**	**W II**
12	**28**	**54**	**6**	**W III**	**W II**
9	**21**	**63**	**7**	**W III**	**W II**
6	**14**	**72**	**8**	**W III**	**W II**
3	**7**	**81**	**9**	**W III**	**W II**
20	**80**	**0**	**0**	**W I**	**W II**
18	**72**	**9**	**1**	**W III**	**W II**
16	**64**	**18**	**2**	**W III**	**W VI**
14	**56**	**27**	**3**	**W III**	**W III**
12	**48**	**36**	**4**	**W III**	**W II**
10	**40**	**45**	**5**	**W III**	**W II**
8	**32**	**54**	**6**	**W III**	**W II**
6	**24**	**63**	**7**	**W III**	**W III**
4	**16**	**72**	**8**	**W III**	**W III**
2	**8**	**81**	**9**	**W III**	**W III**
10	**90**	**0**	**0**	**W I**	**W II**
9	**81**	**9**	**1**	**W III**	**W II**
8	**72**	**18**	**2**	**W III**	**W II**
7	**63**	**27**	**3**	**W III**	**W II**
6	**54**	**36**	**4**	**W III**	**W II**
5	**45**	**45**	**5**	**W III**	**W II**
4	**36**	**54**	**6**	**W III**	**W II**
3	**27**	**63**	**7**	**W III**	**W II**
2	**18**	**72**	**8**	**W III**	**W II**
1	**9**	**81**	**9**	**W III**	**W II**

IV.3.3.2. Effet de l'addition de la gomme arabique:

Pour des solutions de concentration choisis, nous avons déterminé des point qui prestent différents domaines que nous avons délimites (**tableau IV.4**) et nous avons traces le diagramme ternaire (eau/ gomme arabique /SDS/décane) représenté par la **figure IV.8**.

a) Système eau/ gomme arabique /SDS/Décane :

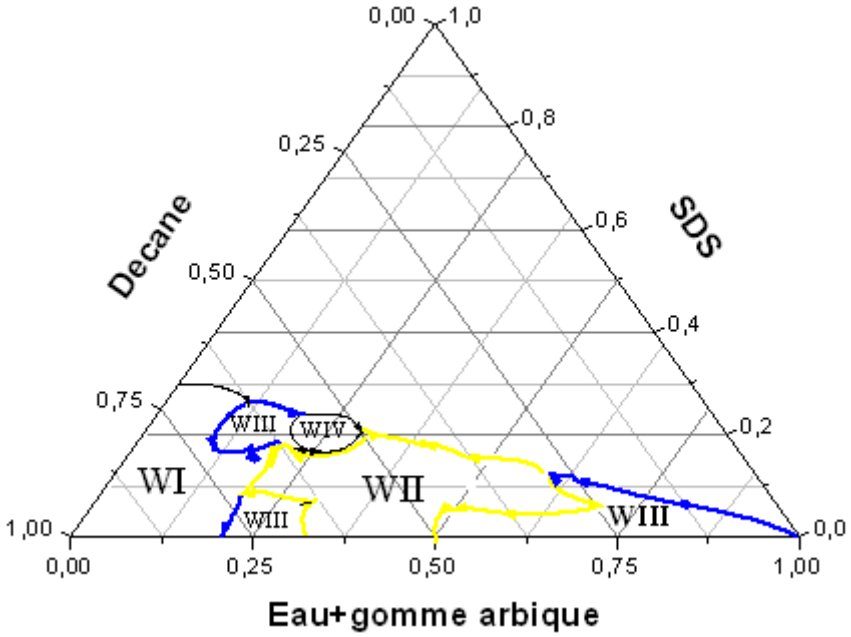


Figure IV.8 : diagramme ternaire du système (eau/ gomme arabique/SDS/Décane).

Le diagramme représenté par la **figure IV.8** montre l'existence de quatre domaines, une zone diphasique (WI) situe dans la zone à forte teneur en huile du diagramme, la 2eme zone triphasique (W III) est située dans la partie à forte teneur en eau et, la 3eme zone diphasique (WI I) située au milieu du diagramme entoure par la zone triphasique (W III), la dernière zone monophasique (W IV) représente une très petite surface sur le diagramme.

On comparaison avec la **figure IV.6**, on peut conclure que le diagramme présente quelque modification notable comme l'élargissent de la zone diphasique (WII), et la diminution de la zone triphasique (W III), et l'apparition de la zone monophasique (W IV).

b) Système eau/ gomme arabique /SDS/Huile d'olive:

Nous avons tracés le diagramme (eau/gomme arabique/SDS/Huile d'olive) représenté par la **figure IV. 9**

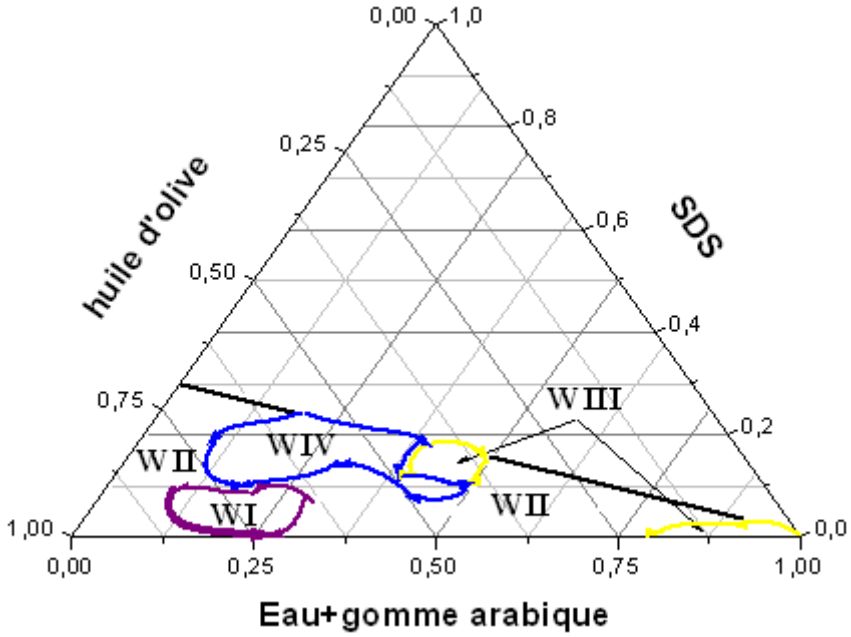


Figure IV.9: diagramme ternaire du système (eau/gomme arabique/SDS/Huile d'olive).

Le diagramme représenté par la **figure IV.9** montre l'existence de quatre domaines, une zone diphasique (WII) située dans la zone à forte teneur en huile et dans la majeur partie du diagramme, la 2eme zone triphasique (WIII) est située dans la partie à forte teneur en eau et en haut au milieu du diagramme, la 3eme zone diphasique (W I) située au bas dans la région a forte teneur en huile du diagramme entoure par la zone diphasique (WII), la dernière zone monophasique (W IV) représente une grande surface sur le diagramme entoure elle aussi par la zone diphasique.

En comparaison avec la **figure IV.7**, on peut conclure que le diagramme présente presque les mêmes allures avec quelques modifications notables comme l'élargissent de la zone monophasique (W IV), et l'apparition d'une zone diphasique (WI).

Tableau IV.4 : système ternaires eau/gomme arabique/huile/tensioactif.

Composition massique				**observation**	
% TA	% HUILE	90% EAU	10%gomme arabique	**SDS+Décane**	**SDS+Huile d'olive**
30	**70**	**0**	**0**	**W I**	**W II**
27	**63**	**9**	**1**	**W III**	**W II**
24	**56**	**18**	**2**	**W IV**	**W IV**
21	**49**	**27**	**3**	**W II**	**W IV**
18	**42**	**36**	**4**	**W II**	**W III**
15	**35**	**45**	**5**	**W II**	**W II**
12	**28**	**54**	**6**	**W III**	**W II**
9	**21**	**63**	**7**	**W III**	**W II**
6	**14**	**72**	**8**	**W III**	**W II**
3	**7**	**81**	**9**	**W III**	**W III**
20	**80**	**0**	**0**	**W I**	**W II**
18	**72**	**9**	**1**	**W I**	**W IV**
16	**64**	**18**	**2**	**W II**	**W IV**
14	**56**	**27**	**3**	**W II**	**W II**
12	**48**	**36**	**4**	**W II**	**W IV**
10	**40**	**45**	**5**	**W II**	**W II**
8	**32**	**54**	**6**	**W II**	**W II**
6	**24**	**63**	**7**	**W III**	**W II**
4	**16**	**72**	**8**	**W III**	**W II**
2	**8**	**81**	**9**	**W III**	**W III**
10	**90**	**0**	**0**	**W I**	**W II**
9	**81**	**9**	**1**	**W I**	**W I**
8	**72**	**18**	**2**	**W III**	**W I**
7	**63**	**27**	**3**	**W II**	**W II**
6	**54**	**36**	**4**	**W II**	**W II**
5	**45**	**45**	**5**	**W III**	**W II**
4	**36**	**54**	**6**	**W III**	**W II**
3	**27**	**63**	**7**	**W III**	**W II**
2	**18**	**72**	**8**	**W III**	**W III**
1	**9**	**81**	**9**	**W III**	**W III**

IV.3.4. Conclusion :

Au cours de cette partie de l'étude, nous avons fixé comme objectifs essentiels de confectionner des diagrammes de phases et d'analyser les différentes phases obtenues.

Nous avons à cet effet tracé les diagrammes ternaires et pseudoternaires de certains systèmes et avons comparé les évolutions de ces diagrammes en présence de polymères. Il est établi que les polymères modifient le comportement de phases, ces modifications ont été déduites à partir des résultats obtenus. Ces résultats permettent de tirer quelques conclusions.

- Le tracé des diagrammes ternaires et pseudoternaires montre l'existence de différentes zones de microémulsions. L'addition d'un polymère aux systèmes montre que cette dernière influence modifie certaines phases.
- La modification de la concentration en tensioactif, en eau ou en huile montre une tendance à la succession des systèmes Winsor**. WI $\rightarrow$ WIII** ou **WII $\rightarrow$ WIII.** Selon le concept de Winsor entre les composants des systèmes considérés.
- L'introduction de polymères (polyacrylamide, gomme arabique) influe également sur le comportement des phases par leur caractères viscosifiants.

Les résultats obtenus par la confection de diagramme de phase ne permettent pas de donner quantitativement les résultats souhaités et ces derniers donnent une bonne approche des équilibres entre phases, mais ces approches restent insuffisantes pour identifier les phases. D'autres méthodes s'avèrent nécessaires pour mieux identifier les phases et de déduire la nature exact des microémulsions.

IV.4. Essai d'analyse des phases par microscopie:

L'utilisation de la méthode de quadrillage pour confectionner des diagrammes de phases permet de localiser les différents domaines d'existences des microémulsions.

La méthode de quadrillage s'avère incomplète puisqu'elle ne permet pas de donner avec précision la nature exacte des microémulsions ou le type de micelles formées d'autres méthodes s'avèrent nécessaires.

La deuxième méthode choisie pour notre étude est la microscopie. Cette méthode permet de s'approcher d'avantage du but désiré à savoir la localisation et l'identification des microémulsions et des différentes phases.

La méthode microscopique consiste à prendre des images à l'aide d'une camera. Dans un premier temps on prend des photos d'une huile seule par exemple, ensuite on prend des images en mélangeant les divers constituants de nos systèmes.

IV.4.1 Analyse du décane

La Photo IV.1 : représente une vue microscopique du décane ou l'on note clairement une phase continue.



Photo IV.1 : une photo microscopique du décane.

IV.4.2. Analyse de l'huile d'olive

La Photo IV.2 : représente une vue microscopique de l'huile d'olive ou l'on note clairement une phase continue réparties à travers toute la surface étalée.



Photo IV.2 : une photo microscopique de l'huile d'olive.

IV.4. 3 Analyse du système eau/SDS/Décane

La Photo IV.3 : donne une image microscopique du système constitue par (TA=14%, Décane=56%, Eau=30%) cette image fait apparaitre clairement une phase continue et une phase disperse compose elle-même de cercles peuvent être considérées comme identiques.



Photo IV.3 : microémulsion sans polymère

IV.4. 4 Analyse du système eau/SDS/Décane /Polyacrylamide

La Photo IV.4 : image microscopique d'un système constitue par (TA=14%, Décane=56%, Eau=27%/polyacrylamide=3%) elle présente une phase continue et une phase dispersée compose elle-même de cercles de fond gris entoure par un film polymérique, cette photo peut être comparée à la photo IV.3, mais la concentration de la phase dispersée est trop forte.



Photo IV.4 : microémulsion en présence de polymère (le polyacrylamide)

IV.4. 5 Analyse du système eau/SDS/Décane/Gomme arabique

La Photo IV.5: image microscopique d'un système constitué par (TA=14%, Décane=56%, Eau=27%/ gomme arabique=3%) elle présente une phase continue et une phase dispersée composée elle-même de cercles de fond gris entoure par un film polymérique, cette photo peut être comparée à la photo IV.3, mais en concentration trop faible de la phase dispersée.

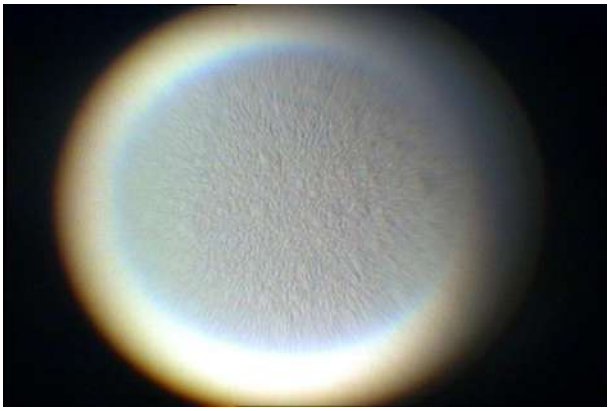


Photo IV.5 : microémulsion avec polymère (gomme arabique)

IV.4. 6 Analyse du système eau/SDS/Huile d'olive

La Photo IV.6 : représente une image microscopique du système constitué par (TA=4%, Huile d'olive=16%, Eau=80%) cette image fait apparaître clairement une phase continue et une phase dispersée composée elle-même de cercles de diamètres qui peuvent être considérées comme identiques.



Photo IV.6 : microémulsion sans polymère

IV.4. 7 Analyse du système eau/SDS/huile d'olive /Polyacrylamide

La Photo IV.7 : donne une image microscopique du système constitue par (TA=4%, Huile d'olive=16%, Eau=72%/polyacrylamide=8%) cette image fait apparaitre clairement une phase continue et une phase disperse compose elle-même de deux types de gouttelettes (blanches et grise) cercles peuvent être considérées comme identiques, entoure par un film polymérique, cette photo peut être comparée a la photo IV.6, mais la concentration de la phase dispersée est faible.

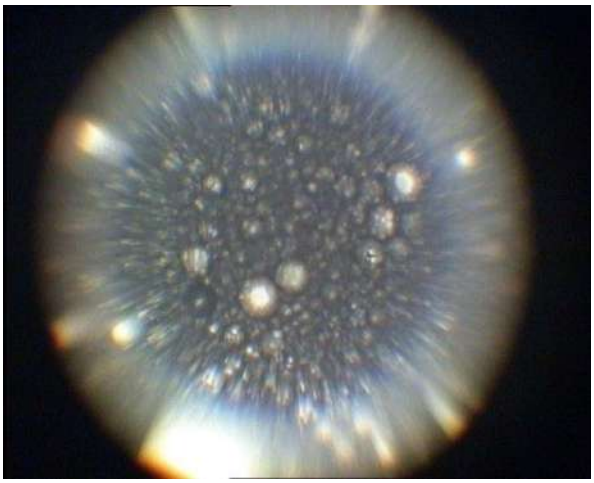


Photo IV.7 : microémulsion avec polymère (polyacrylamide)

IV.4. 8 Analyse du système eau/SDS/Huile d'olive/Gomme arabique

La Photo IV.8 : donne une image microscopique du système constitue par (TA=4%, Huile d'olive=16%, Eau=72%/gomme arabique=8%) cette image fait apparaitre clairement une phase continue et une phase disperse compose elle-même de deux types de gouttelettes (blanches et grise), entourée par un film polymérique, cercles peuvent être considérées comme identiques, cette photo peut être comparée a la photo IV.6, mais la concentration de la phase dispersée est faible.

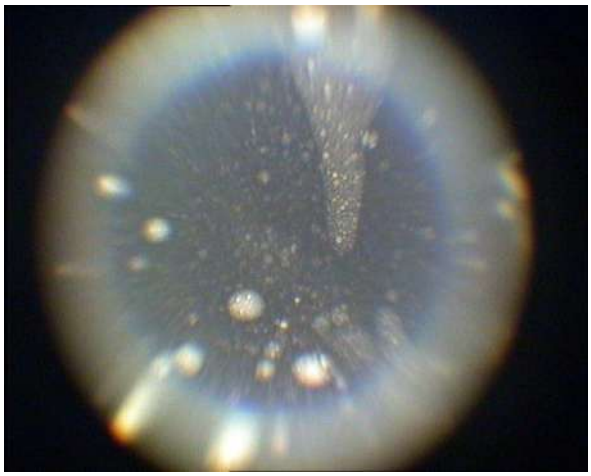


Photo IV.8 : microémulsion avec polymère (gomme arabique)

IV.4. 9 Conclusion :

L'analyse des phases par microscope a permis de donner quelques informations supplémentaires sur la nature des phases (présence ou absence des microémulsions).
A partir de cette analyse on peut tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les prises des photos des constituants pures un premier temps puis mélangées permet de faire quelques comparaisons et confirme de manière qualitative l'existence de microémulsions dans les systèmes considérés.
- ✓ La disponibilité d'une microscopie donne des informations sur les textures des micelles formées à partir des systèmes choisis.
- ✓ L'existence d'un équipement donnant un grossissement plus important des images est nécessaire et peut nous informer sur les modifications des diagrammes de phases. (équipement non disponible à notre niveau).
- ✓ L'analyse de phases au microscope est une méthode supplémentaire qui appuie l'étude des diagrammes de phases.

IV.5. Analyse des spectres infrarouges de quelques systèmes :

IV.5.1. Introduction :

Dans cette partie de notre travail, on a utilise une autre technique en plus de la technique de quadrillage et la méthode microscopique, nous avons essaye d'analyse la nature de nos systèmes par infrarouge cette dernière consiste a détecter la présence de chaque composant des différents phases des systèmes de Winsor étudiés.

IV.5.2. Etude des systèmes ternaires :

Tableau IV.5. Fréquences caractéristiques de groupe et de structure **[37]** (*)

Composé utilisé	Figure N°	Nombre d'onde obtenu (cm^{-1})	Nombre d'onde (cm^{-1}) (*)	Type de vibration (*)	Liaison (*)
SDS	IV.11	1083.9 1383.9 2850.6	1100-1000 1380-1300 2962-2872	S=O SO_2 $-CH_3$ et $-CH_2$	Sulfone Sulfone Alcanes
Décane	IV.10	1360 1420 2954.7	1370-1390 1430-1480 2962-2872	$-CH_3$ déform. $-CH_3$ et $-CH_2$ $-CH_3$ de valence	Hydrocarbures Hydrocarbures Alcanes
Huile d'olive	IV.13	1662.5 2318 2677.0	1660-1670 1480-1430 2800-2650	C=O **H**-C=O	C-CO-C Hydrocarbures
Gomme Arabique	IV.17	1616 1384 2923.9 3429.2	1660-1620 1370-1390 2962-2872 3350-3070	C=C $-CH_3$ déform. $-CH_3$ et $-CH_2$ N-H Stretching	Aromatique Hydrocarbures Alcane R-CO-NHR'
Polyacrylamide	IV.15	1480-1430 1670 1639 3521	1480-1430 1660-1680 1610-1650 3520-3540	$-CH_3$ et $-CH_2$ C=O NH_2 NH_2	Hydrocarbures R-CO- NH_2 Amine R-CO- NH_2
Microémulsion sans polymère	IV.12	1643 1083.9 1383.9 2954.7	1650-1615 1100-1000 1380-1300 2962-2872	H-O-H déform. S=O SO_2 $-CH_3$ et $-CH_2$	Eau Sulfone Sulfone Alcanes
Microémulsion avec polymère Polyacrylamide	IV.16	1643 1083.9 1383.9 2954.7 3521	1650-1615 1100-1000 1380-1300 2962-2872 3520-3540	H-O-H déform. S=O SO_2 $-CH_3$ et $-CH_2$ NH_2	Eau Sulfone Sulfone Alcanes R-CO- NH_2
Microémulsion avec polymère G.Arabique	IV.18	1643 1083.9 1383.9 2954.7 2923.9	1650-1615 1100-1000 1380-1300 2962-2872 2962-2872	H-O-H déform. S=O SO_2 $-CH_3$ et $-CH_2$ $-CH_3$ et $-CH_2$	Eau Sulfone Sulfone Alcanes Alcane

(*): Les informations données dans les colonnes 4 à 6 sont extraites de *(Labo, 1984)*

IV.5.2.1. Etude du système SDS/Décane/Eau :

L'analyse des résultats obtenues en comparent le spectre de microémulsion et les spectres de chaque composant pure (figure IV.10, IV.11, IV.12.) montre l'existence d'un pic principale correspondent au nombre d'onde (1083.9cm^{-1}) qui caractérise le **SDS** pure, un pic principale correspondent au nombre d'onde (2954.7cm^{-1}) qui caractérise le **décane** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (1643.2cm^{-1}) qui caractérise l'**eau** pure.

Ces pics sont présents dans le spectre de microémulsion ce qui montre que cette phase est vraiment une microémulsion.

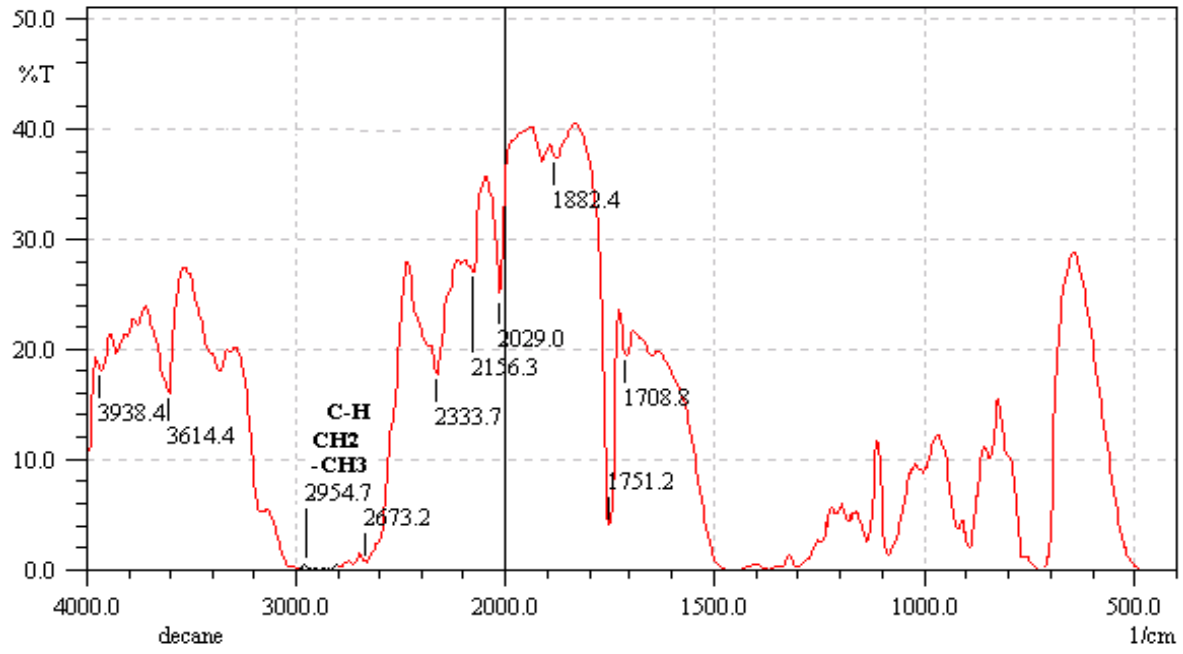


Figure IV.10. : Spectre du Décane.

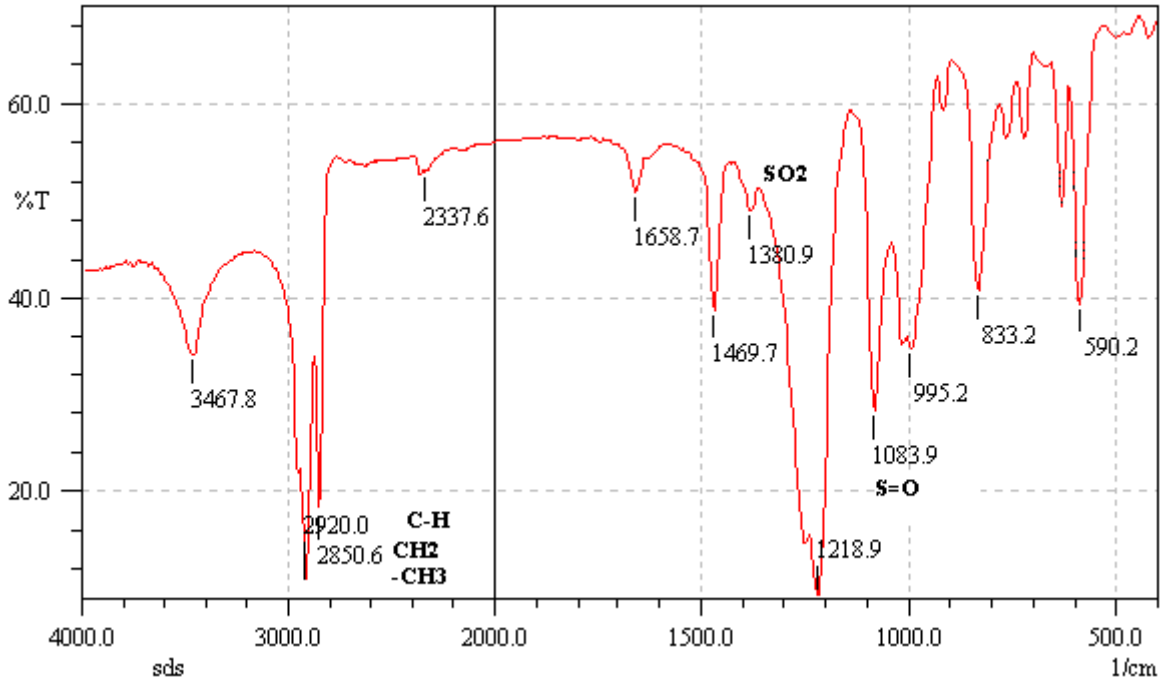
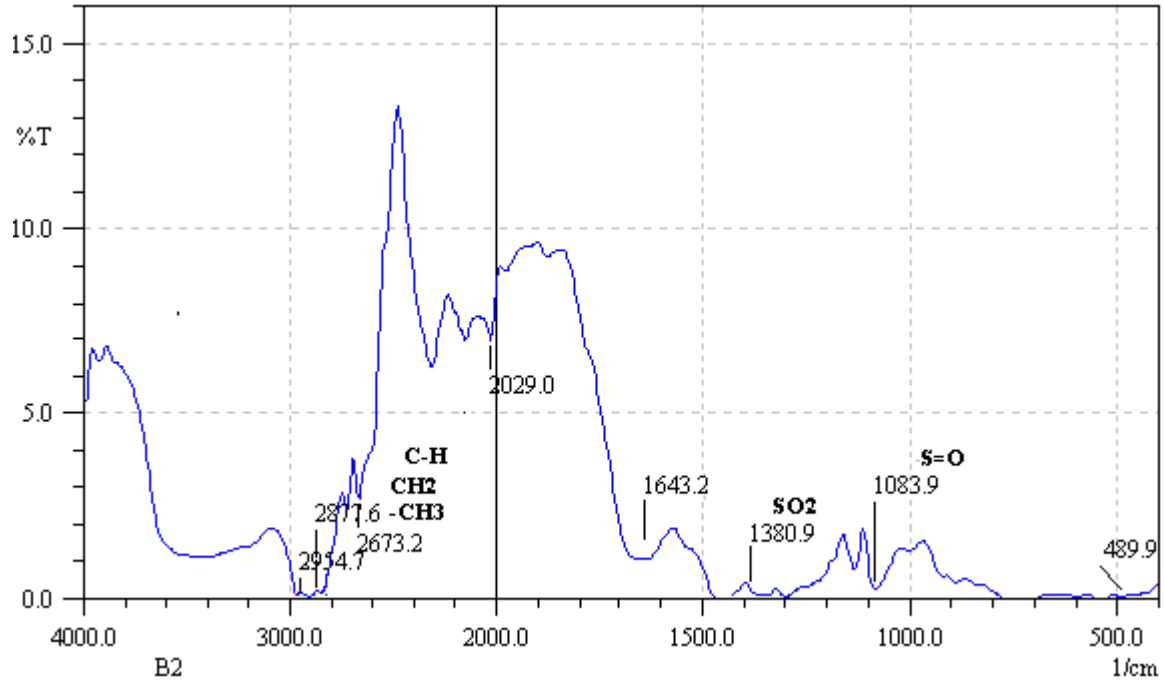


Figure IV.11. : Spectre du SDS.



. **Figure IV.12.** : Spectre d'une microémulsion (décane/Eau/SDS).

IV.5.2.2. Etude du système SDS/Huile d'olive/Eau :

La comparaison de spectre de chaque constituant pur et le spectre de microémulsion montre qu'il existe dans ce dernier un pic principal correspondent au nombre d'onde (2677.0cm^{-1}) qui caractérise **l'huile d'olive** pur, d'un pic principale correspondent au

nombre d'onde (1083.9cm^{-1}) qui caractérise le **SDS** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (1643.2cm^{-1}) qui caractérise l'**eau** pure. (Figure IV.11, IV.13, IV.14.).

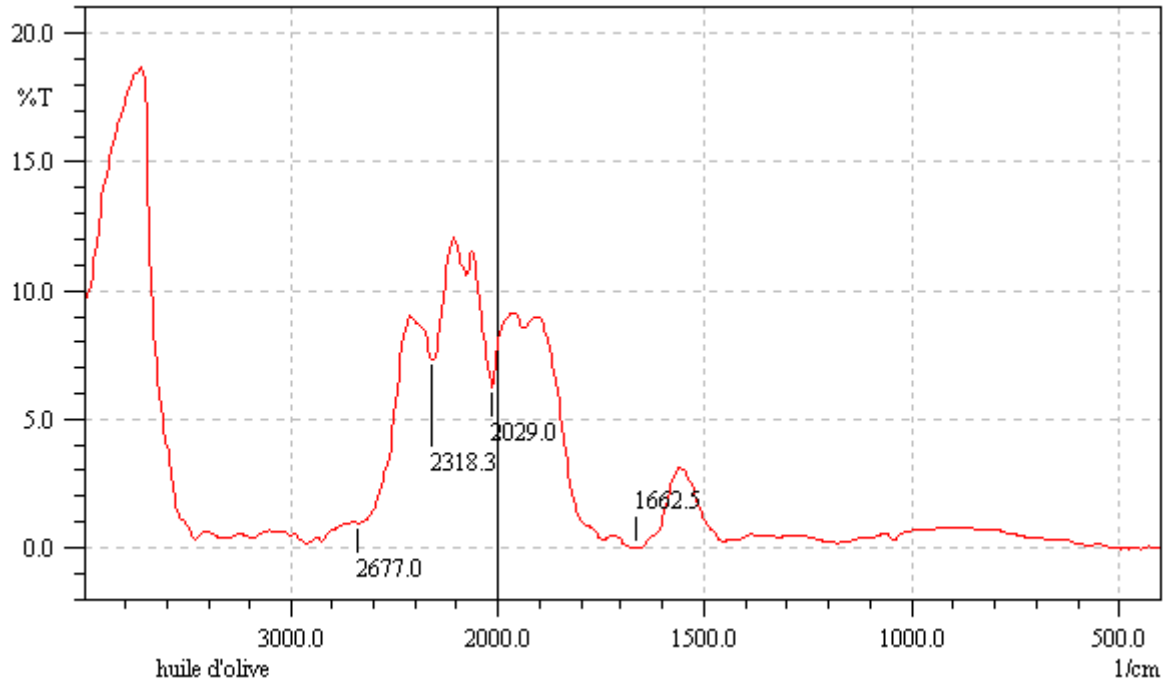


Figure IV.13. : Spectre de l'huile d'olive.

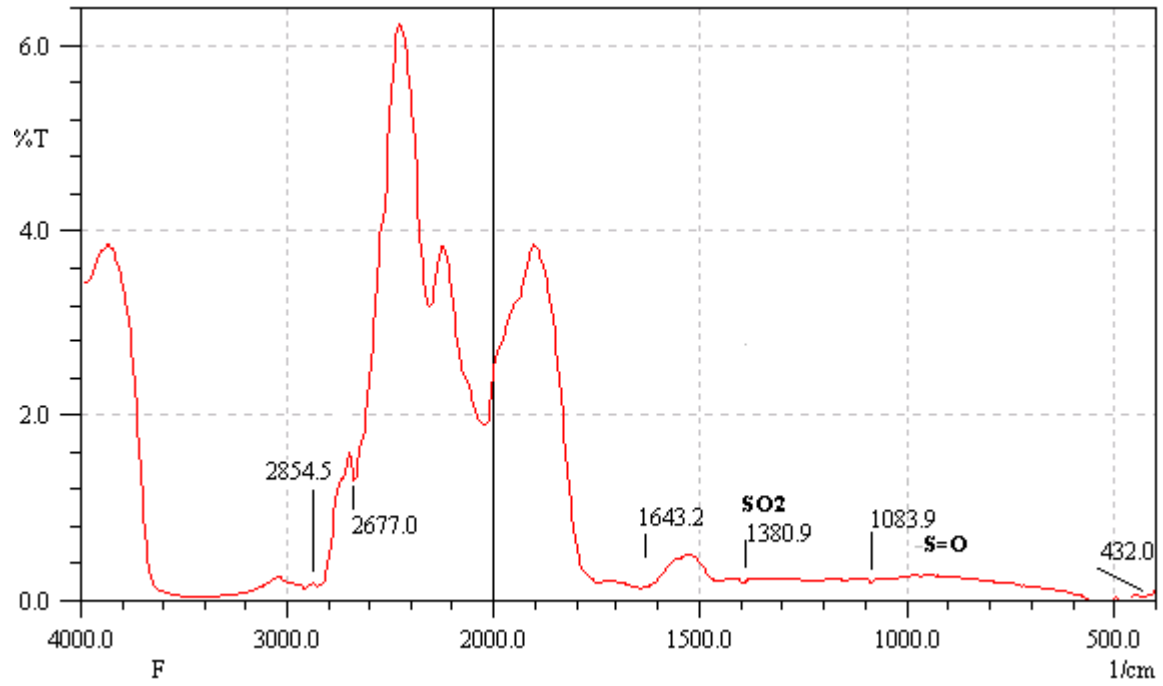


Figure IV.14. : Spectre d'une microémulsion (huile d'olive/Eau/SDS).

IV.5.3. Etude des systèmes pseudo-ternaires :

IV.5.3.1. Etude du système SDS/Décane/Eau/polyacrylamide :

L'analyse des résultats obtenues en comparent le spectre de microémulsion et les spectres de chaque composant pure (figure IV.10, IV.11, IV.15, IV.16.) montre l'existence d'un pic principale correspondent au nombre d'onde (1083.9cm^{-1}) qui caractérise le **SDS** pure, un pic principale correspondent au nombre d'onde (2954.7cm^{-1}) qui caractérise le **décane** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (1643.2cm^{-1}) qui caractérise l'**eau** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (3531.8cm^{-1}) qui caractérise le **polyacrylamide** pure.

Ces pics sont présents dans le spectre de microémulsion ce qui montre que cette phase est vraiment une microémulsion.

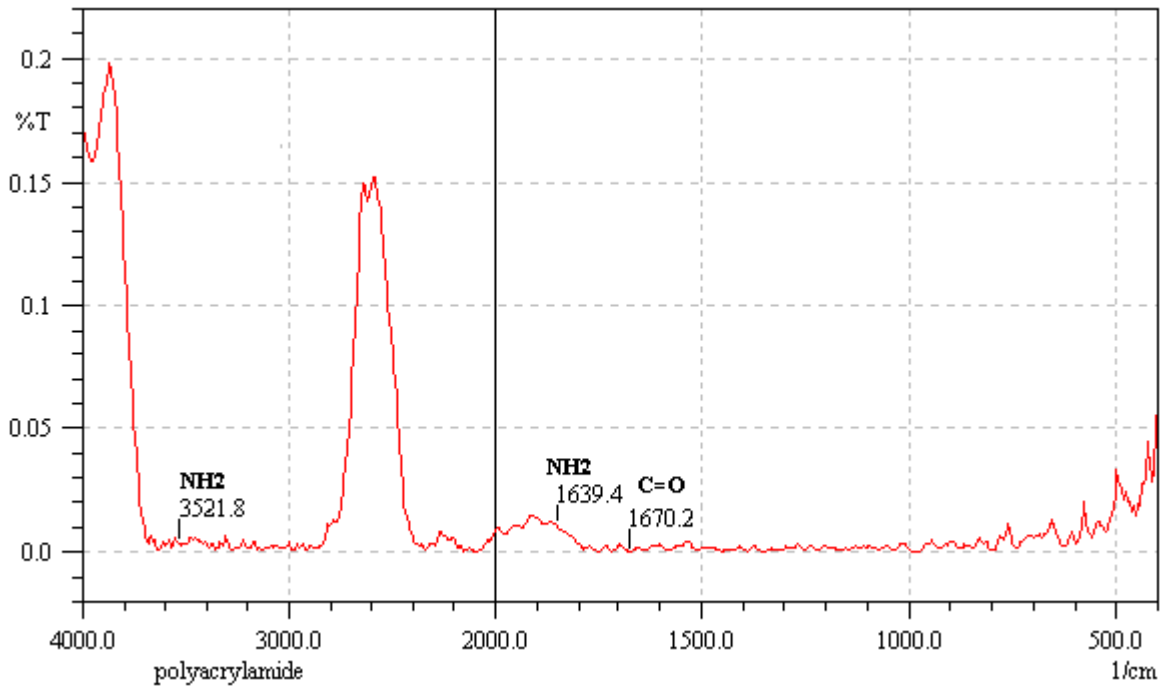


Figure IV.15. : Spectre du polyacrylamide.

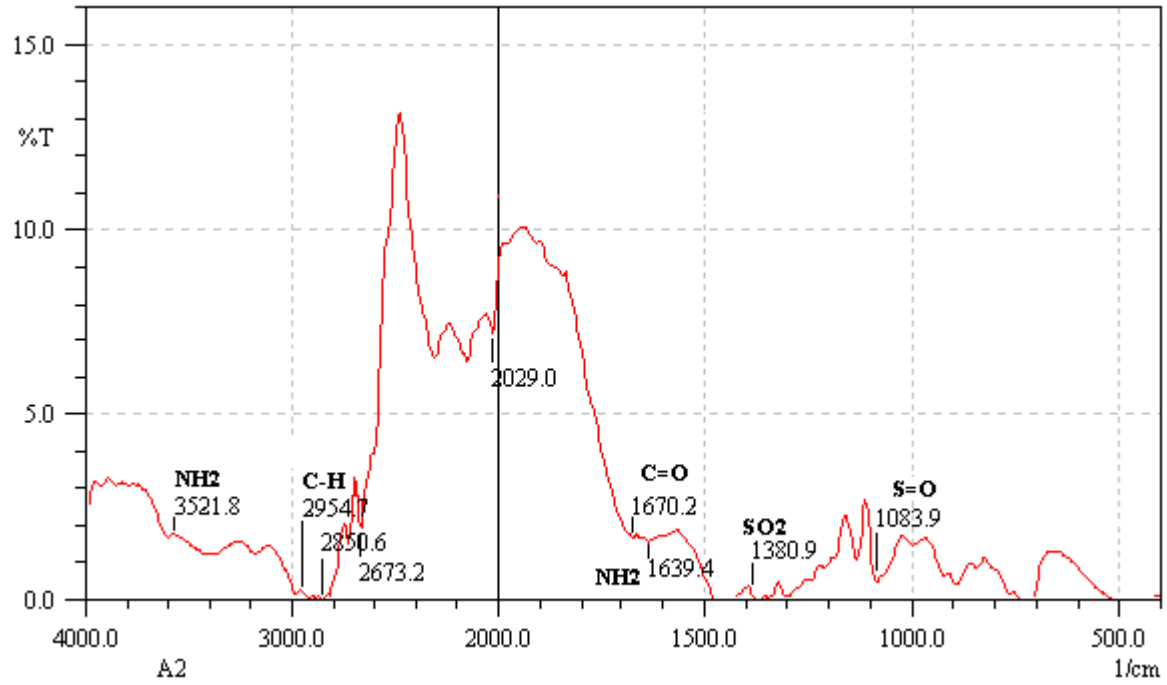


Figure IV.16. : Spectre du système SDS/Décane/Eau/ polyacrylamide.

IV.5.3.2. Etude du système SDS/Décane/Eau/gomme arabique :

L'analyse des résultats obtenues en comparent le spectre de microémulsion et les spectres de chaque composant pure (figure IV.10, IV.11, IV.17, IV.18.) montre l'existence d'un pic principale correspondent au nombre d'onde (1083.9cm^{-1}) qui caractérise le **SDS** pure, un pic principale correspondent au nombre d'onde (2954.7cm^{-1}) qui caractérise le **décane** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (1643.2cm^{-1}) qui caractérise l'**eau** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (2923.9cm^{-1}) qui caractérise la **gomme arabique** pure.

Ces pics sont présents dans le spectre de microémulsion ce qui montre que cette phase est vraiment une microémulsion.

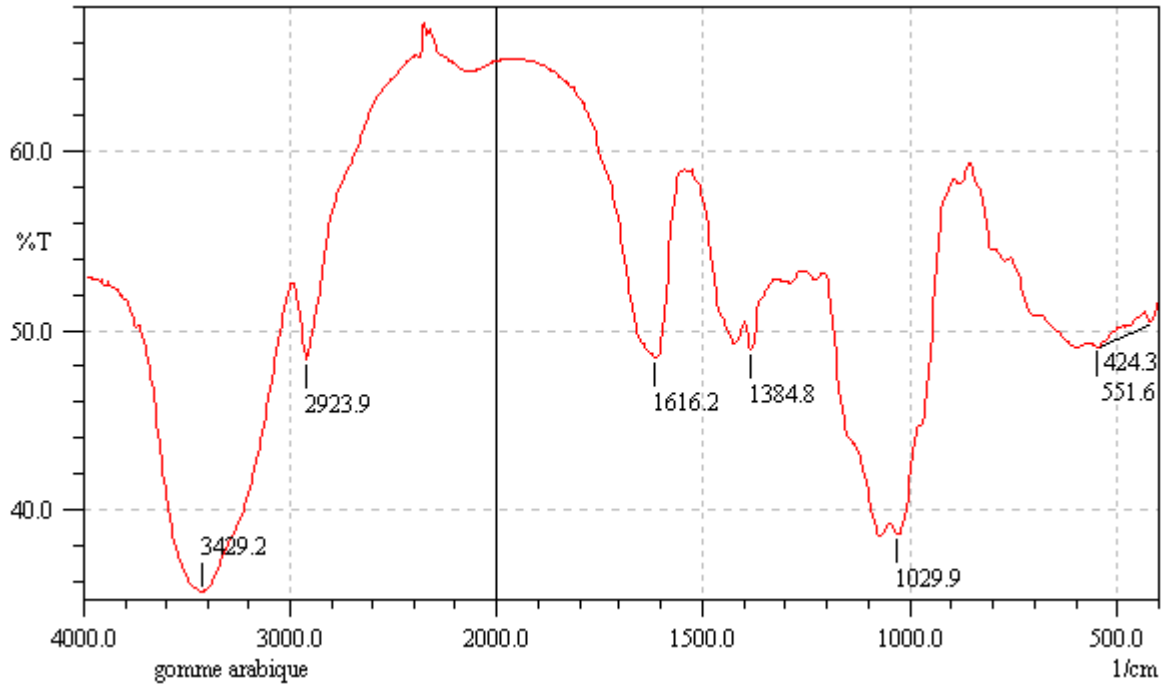


Figure IV.17. : Spectre de la gomme arabique.

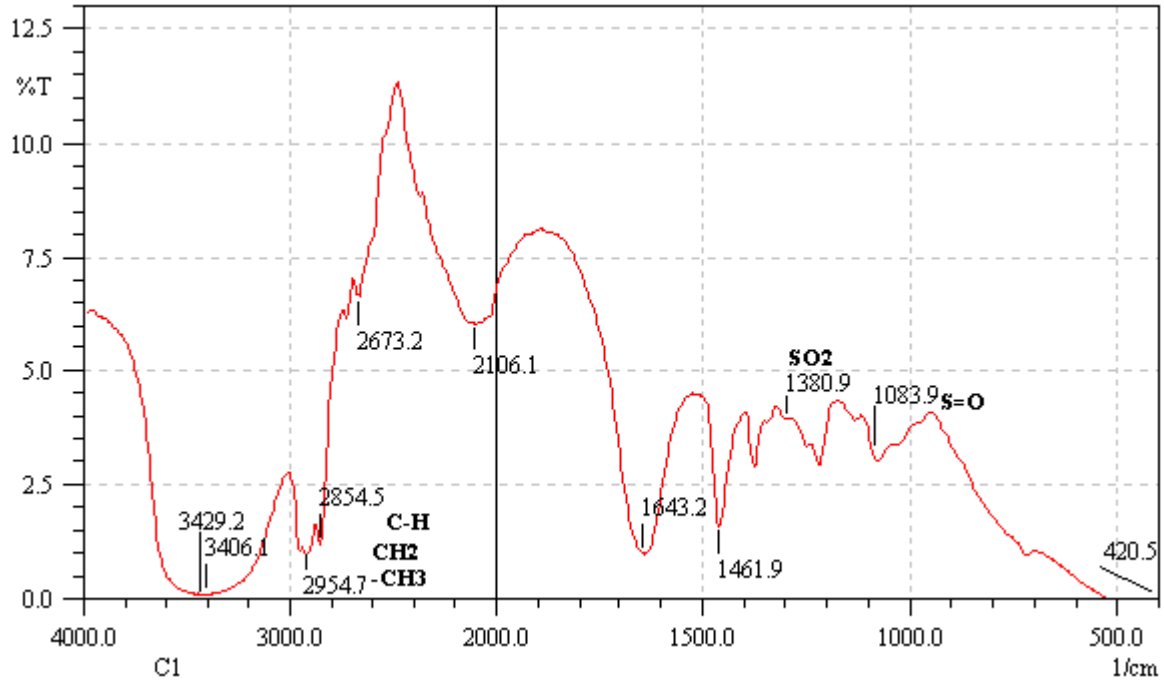


Figure IV.18. : Spectre du système SDS/Décane/Eau/gomme arabique

IV.5.3.3. Etude du système SDS/huile d'olive/Eau/polyacrylamide :

L'analyse des résultats obtenues en comparent le spectre de microémulsion et les spectres de chaque composant pure (figure IV.11, IV.13, IV.15, IV.19.) montre l'existence d'un pic principale correspondent au nombre d'onde (1083.9cm^{-1}) qui caractérise le **SDS** pure, un pic principale correspondent au nombre d'onde (2677.0cm^{-1}) qui caractérise le **huile d'olive** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (1643.2cm^{-1}) qui caractérise l'**eau** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (3531.8cm^{-1}) qui caractérise le **polyacrylamide** pure.

Ces pics sont présents dans le spectre de microémulsion ce qui montre que cette phase est vraiment une microémulsion.

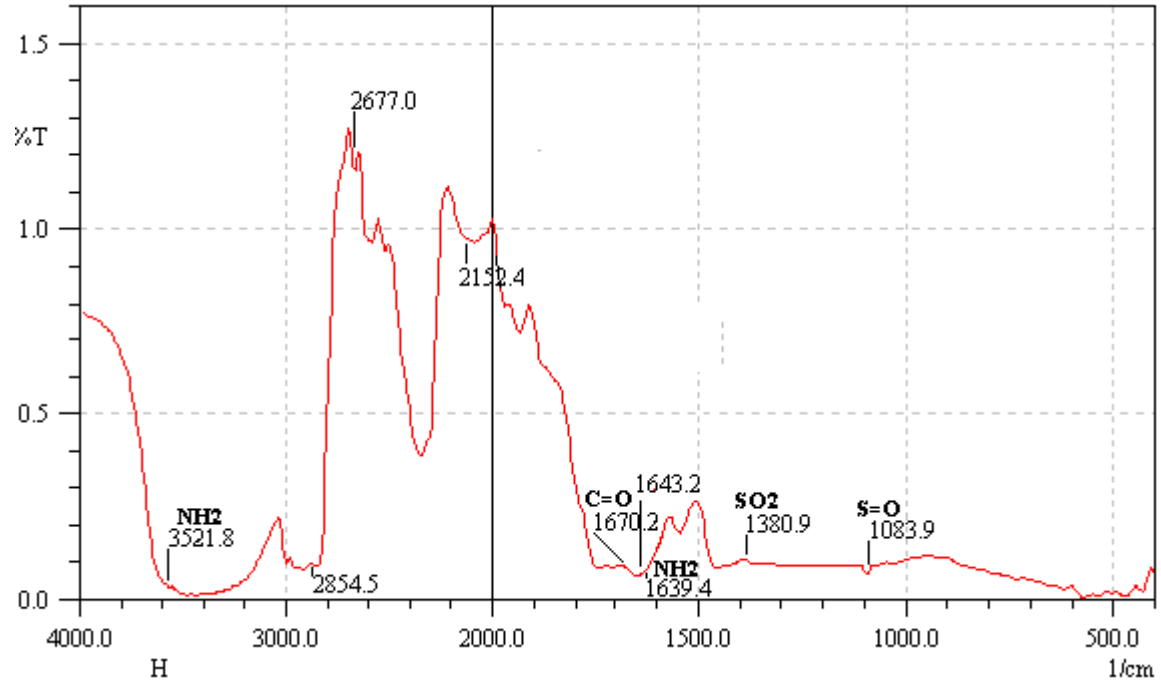


Figure IV.19 : Spectre du système SDS/huile d'olive/Eau/polyacrylamide

IV.5.3.4. Etude du système SDS/huile d'olive/Eau/gomme arabique:

L'analyse des résultats obtenues en comparent le spectre de microémulsion et les spectres de chaque composant pure (figure IV.11, IV.13, IV. 17, IV.20.) montre l'existence d'un pic principale correspondent au nombre d'onde (1083.9cm^{-1}) qui caractérise le **SDS** pure, un pic principale correspondent au nombre d'onde (2677.0cm^{-1}) qui caractérise le **huile d'olive** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (1643.2cm^{-1}) qui caractérise l'**eau** pure, et un pic correspondent au nombre d'onde (2923.9cm^{-1}) qui caractérise la **gomme arabique** pure.

Ces pics sont présents dans le spectre de microémulsion ce qui montre que cette phase est vraiment une microémulsion.

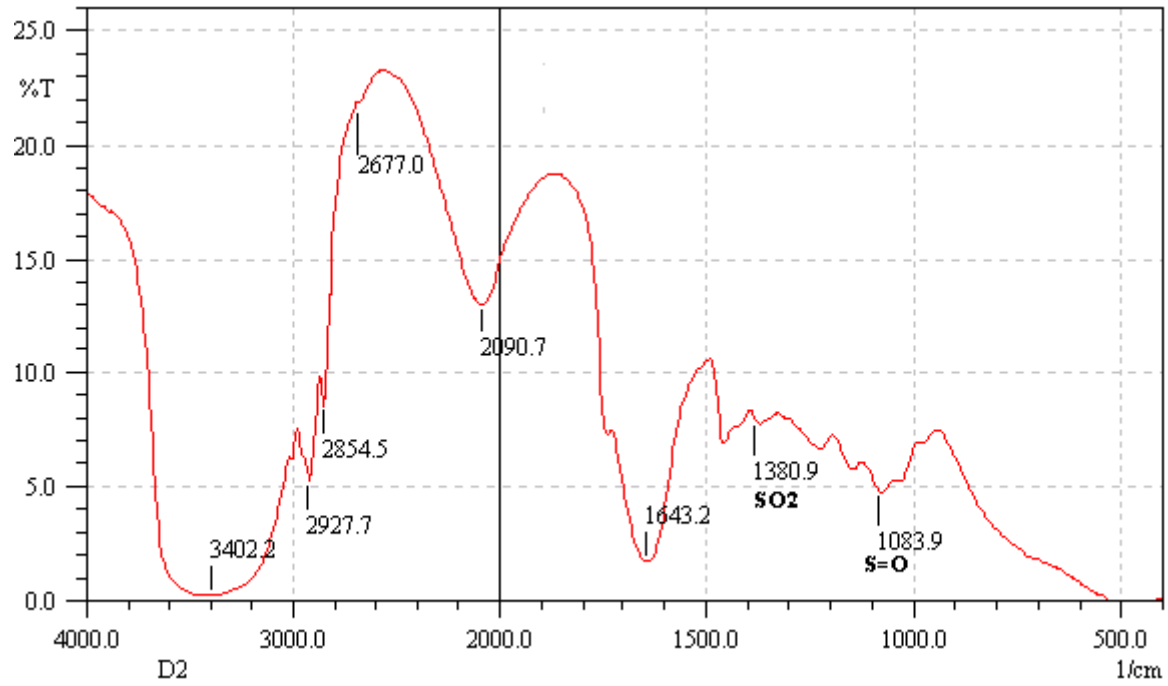


Figure IV.20. : Spectre du système SDS/huile d'olive/Eau/gomme arabique.

IV.5.4. Analyse des phases de Winsor :

IV.5.4.1. Analyse de la phase supérieure de Winsor III et Winsor I:

La comparaison entre les spectres de chaque constituant (SDS, Décane, eau, polymère) avec le spectre de la phase supérieure, montre que ce spectre et identique a celui du décane, cela veut dire que cette phase n'est que le Décane. (Figure IV.21.)

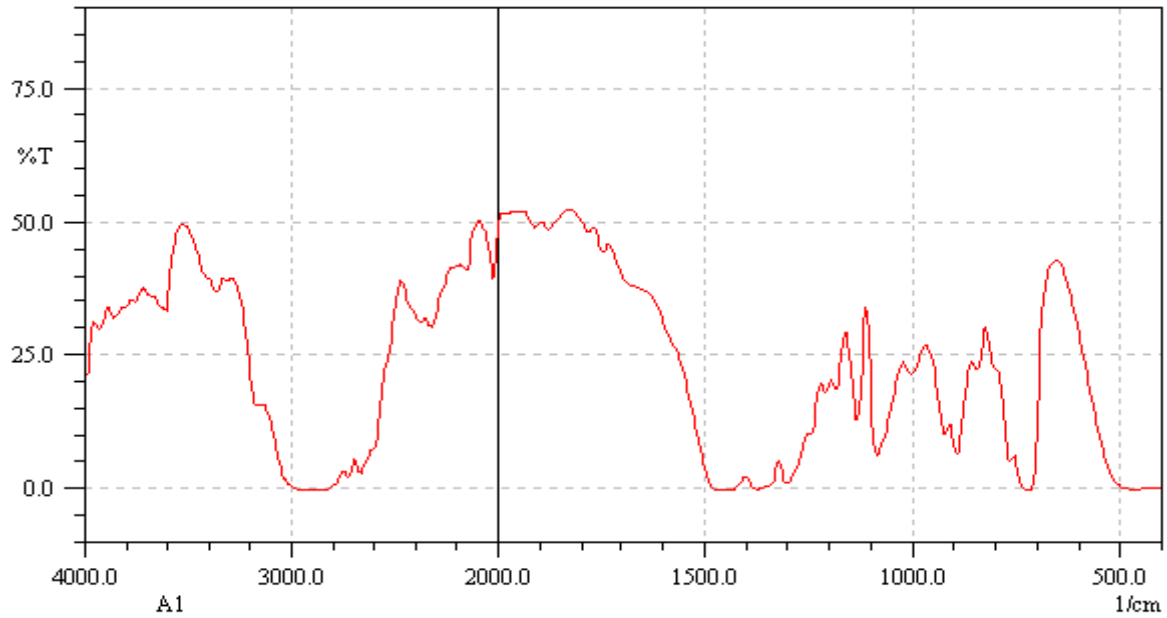


Figure IV.21. : Spectre de la phase organique du système SDS/Décane/Eau/gomme arabique

IV.5.4.2. Analyse de la phase médiane de Winsor III:

On remarque que tous les pics principaux de chaque constituant (SDS, Huile d'olive, eau, polymère) se trouvent dans le spectre ce qui confirme la présence d'une microémulsion dans ce système. **Figure IV.22.**

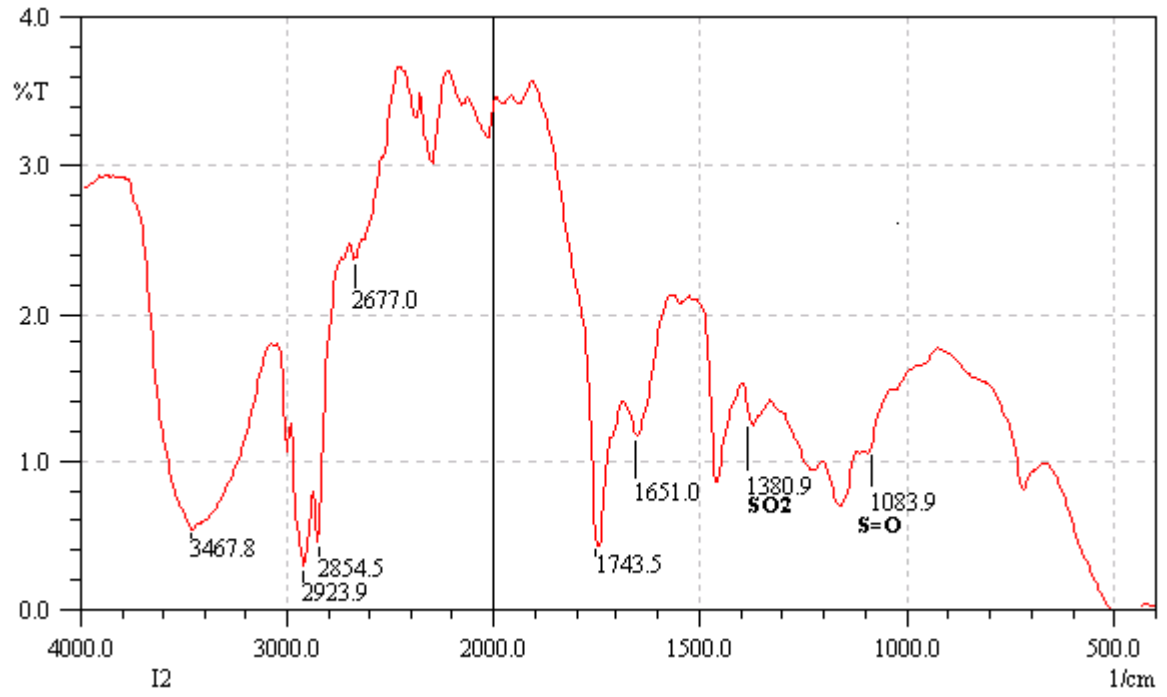


Figure IV.22 : Spectre de la phase médiane du système SDS/ huile d'olive/Eau/gomme arabique

IV.5.5. Conclusion :

L'addition d'un compose a nos systèmes modifie le comportement de ces derniers, cela ce confirme par l'apparition de nouveau pics, dans les spectres compares aux constituants pures.

L'analyse des spectres infrarouge donne des informations nouvelles concernant la composition de nos systèmes, par cette analyse en confirme qualitativement la présence de composes, telles que les microémulsions, les phases aqueuse, et les phases organiques.

Donc l'analyse de nos systèmes par infrarouge nous a permis de déterminer qualitativement la composition de nos systèmes.

IV.6. Essai d'analyse de phases par la méthode réfractométrique :

IV.6.1 Introduction :

Dans cette partie de notre travail nous avons essayé d'utiliser une autre technique qui permet de donner des renseignements sur la nature des phases en présence c'est la réfractométrie. Et ce par la mesure des indices des réfractions.

L'indice de réfraction, est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'a un composé à ralentir et à dévier la lumière.

IV.6.2. Etudes des systèmes ternaires (SDS/Eau/ Huile d'olive) :

D'après les résultats obtenus la mesure de l'indice de réfraction des phases aqueuse on remarque une légère variation par rapport à l'eau pure 1.3333 on peut dire que l'indice de réfraction et un peu élevé au début puis commence à diminuer au fur et mesure de l'augmentation de la quantité d'eau jusqu'à ce quelle redevient presque à sa valeur normale 1.3340. (**Tableau IV.6**). **Figure IV.23.**

Tandis que pour les phases organique des différents systèmes on peut dire qu'il est toujours presque constant comparé a l'indice de réfraction des huiles pures 1.4136 pour le décane, et 1.4666 pour l'huile d'olive.

Pour le décane les valeurs sont données (voir tableaux et figures en annexe)

Tableau IV.6 : indices de réfractions des phases aqueuses des systèmes Huile d'olive/SDS/eau**.**

SDS (%)	28,57	21,87	14,64	9,1	6,25	4,11	2,44	1,09	0
Indice de Réfraction	1,3566	1,3469	1,3426	1,3394	1,3373	1,3351	1,3348	1,334	1,333

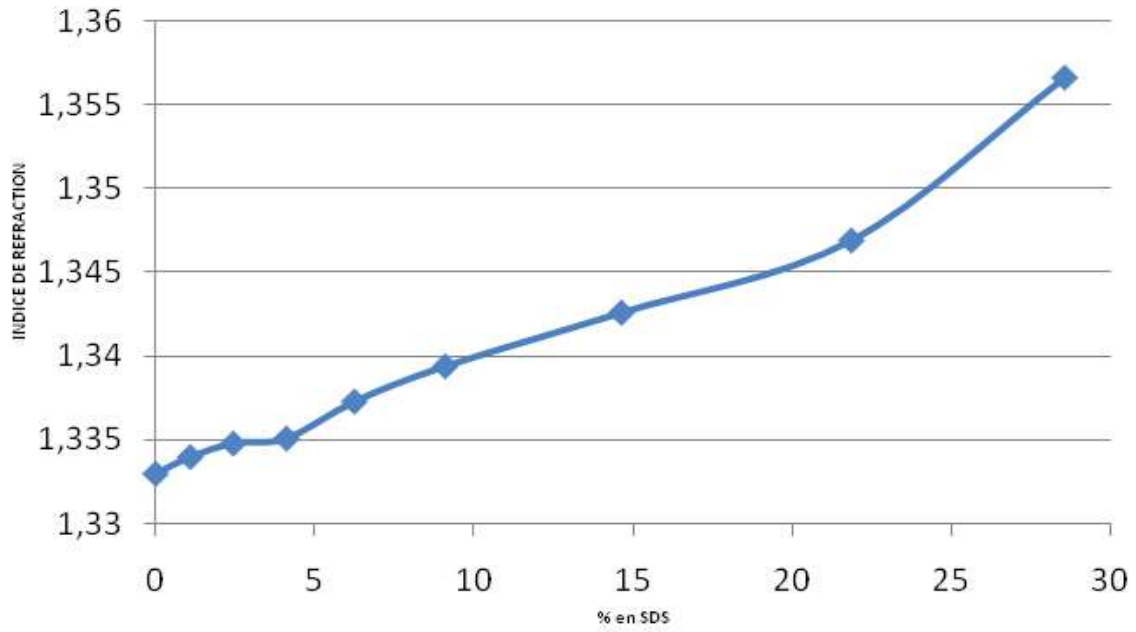


Figure IV.23: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système (SDS/Eau/ Huile D'olive)

IV.6.3. Etudes des systèmes pseudo-ternaires :

IV.6.3.1. système (SDS/eau /huile d'olive/polyacrylamide) :

L'ajout d'un polymère hydrosoluble (polyacrylamide) à la phase aqueuse modifie considérablement l'indice de réfraction de cette dernière, cela et prouvé par la mesure de l'indice de réfraction des différentes phases aqueuses. **Tableau IV.7**

On remarque que cet indice et élevé au début environ 1.3544, puis il diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité d'eau jusqu'à 1.3458.

Si on compare c'est résultats avec celle de l'eau pure on voit que l'indice de réfraction du mélange (polymère/eau) est plus élevé.

Pour l'indice de réfraction des phases organique des différents systèmes on peut dire qu'il est toujours presque constant comparé a l'indice de réfraction des huiles pures 1.4136 pour le décane, et 1.4666 pour l'huile d'olive.

Tableau IV.7 : indices de réfractions des phases aqueuses des Systèmes SDS/eau/Huile d'olive/polyacrylamide

SDS (%)	47,63	28,57	21,87	14,64	9,1	6,25	4,11	2,44	1,09	0
Indice de Réfraction	1,3544	1,3662	1,3628	1,3554	1,3523	1,3491	1,3479	1,3458	1,3458	1,333

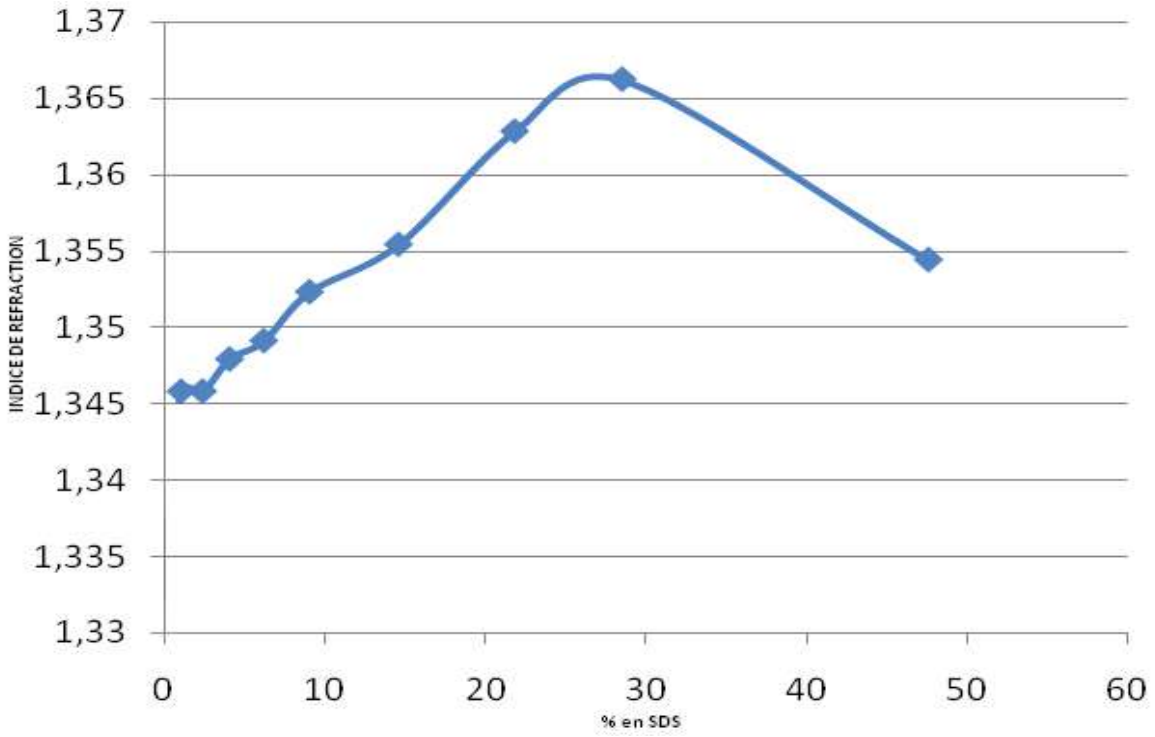


Figure IV.24 : variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système SDS/eau/huile d'olive/polyacrylamide

IV.6.3.2. système (SDS/eau /huile d'olive/gomme arabique) :

Dans le cas de l'addition de la gomme arabique (polymère hydrosoluble), on remarque une modification considérable de l'indice de réfraction de ces systèmes, les valeurs mesurées de l'indice de réfraction des différentes phases aqueuses le confirment. **Tableau IV.8** et **figure IV.25.**

On remarque que cet indice et élevé au début 1.3576, puis il diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité d'eau. Il se stabilise à une valeur de 1.3523.

Si on compare c'est résultats avec celle de (eau/polyacrylamide) on voit que l'indice de réfraction du mélange (gomme arabique/eau) est plus élevé.

Tableau IV.8 : indices de réfractions des phases aqueuses des Systèmes SDS/eau/huile/d'olive/gomme arabique

SDS (%)	21,87	14,64	9,1	6,25	4,11	2,44	1,09
Indice de réfraction	1,3576	1,3555	1,3554	1,3544	1,3533	1,3533	1,3523

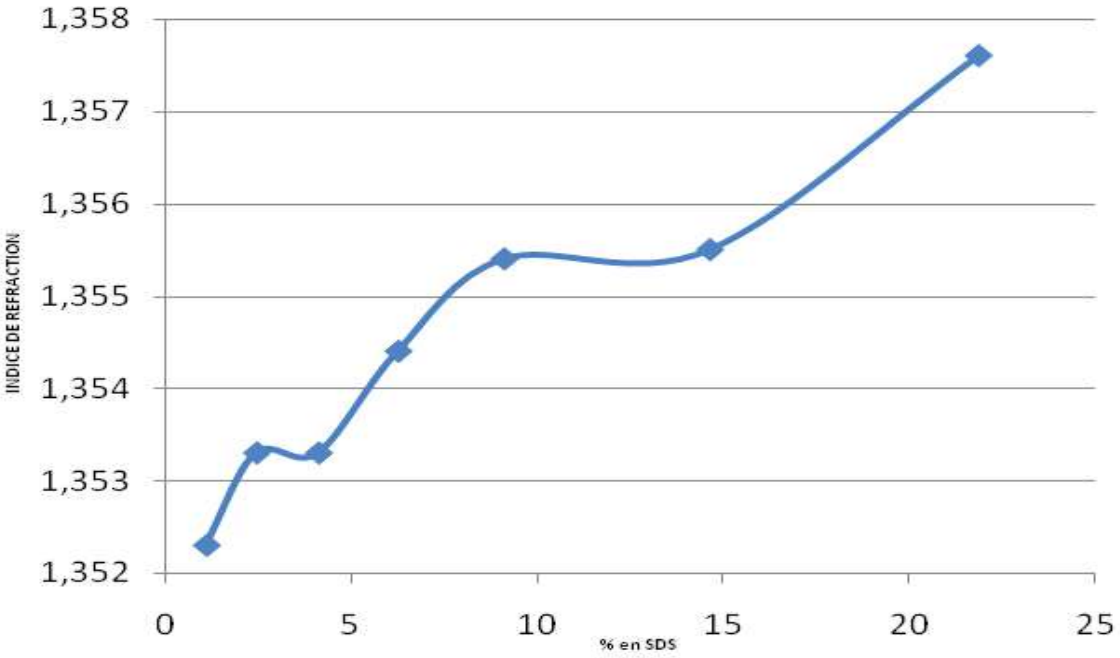


Figure IV.25 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système SDS/eau/huile d'olive /gomme arabique

IV.6.5 Conclusion

L'analyse des phases obtenues par la mesure de l'indice de réfraction a permis de donner des informations concernant la variation de la composition du système étudié en effet :

Dans le cas de l'absence du polymère on constate que les systèmes possèdent des valeurs généralement plus faibles.

Dans le cas de l'addition du polyacrylamide ou de la gomme arabique (polymères hydrosolubles) à la phase aqueuse modifie considérablement ce dernier. Cela est confirmé par les mesures de l'indice de réfraction réalisées sur différentes phases aqueuses.

Dans le cas phases organique l'indice de réfraction des différents systèmes est pratiquement constant.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail entre dans le cadre de la recherche de détermination, d'analyse et de caractérisation des systèmes micellaires. C'est donc une contribution à la compréhension des phénomènes intervenant entre les paramètres de formulation à savoir l'eau, huile et le tensioactif), et des additifs (polymères) pour améliorer les caractéristiques d'une formulation telle que la stabilité, en vue de l'utiliser dans diverses situations pratiques. A cet effet, nous avons utilisé quelques techniques et méthodes de mesures physicochimiques en vue de déterminer des conditions opératoires optimales.

Dans la première partie expérimentale, nous avons choisi la technique de quadrillage pour confectionner des diagrammes de phases. L'objectif essentiel de l'étude des diagrammes de phases est l'observation, l'analyse et l'interprétation des différents domaines d'existence des microémulsions et les comportements de ces dernières en présence d'additifs.

Les diagrammes étudiés révèlent une grande importance dans la détermination, la caractérisation et l'identification des mélanges. Les diagrammes de phases ont été introduits pour étudier quelques systèmes ternaires (eau, SDS et (décane et huile d'olive) et quelques systèmes quaternaires en présence de biopolymères : polyacrylamide et gomme arabique. Cette technique a permis de déterminer des zones délimitant les phases et les zones de microémulsions en vue de les caractériser et les appliquer dans les industries autres domaines en relation avec cet axe. Les résultats obtenus ont permis de donner quelques conclusions :

- Le tracé des diagrammes ternaires par la technique du quadrillage a permis de localiser les zones d'existence des microémulsions.
- Le tracé des diagrammes en présence de polymères montre une influence de ces derniers sur le comportement de phases. En effet :

  L'introduction de deux polymères (polyacrylamide et gomme arabique) montre que ces derniers, ont des caractères viscosifiant importants.

  L'étude du concept de Winsor a permis de prévoir dans quel système de Winsor peut se déplacer notre mélange. Ainsi, la modification du tensioactif montre une tendance à la succession des systèmes Winsor $WI \longrightarrow WIII \longrightarrow WII$. $WII \longrightarrow WIII \longrightarrow WI$.
- La nature de la molécule de polymère joue un rôle dans la modification de phases de notre système.

La deuxième partie de notre travail est un essai d'analyse de phases par microscopie. Cette étape de l'étude a permis de donner quelques informations supplémentaires sur la nature des phases c'est-à-dire sur l'existence ou non des microémulsions. A partir de ces analyses, nous avons pu donner les informations suivantes :

- Des photos ont été prises pour les constituants purs dans un premier temps et ensuite pour les constituants mélangés ce qui a permit de faire des comparaisons de photos et confirmer d'une manière qualitative l'existence de microémulsions dans les systèmes testés.
- La microscopie est une méthode supplémentaire qui appuie l'étude des diagrammes de phases. La disponibilité d'un équipement qui donne plus de précision : microscopie (MEB) donne des informations exactes sur la texture des micelles formées à partir de systèmes choisis.
- Un grossissement plus important des images peut nous informer de types de combinaisons existant (microscope non disponible à notre niveau)

Dans la troisième partie de notre étude, nous avons cherché à caractériser les différentes microémulsions et phases obtenues par une analyse par l'utilisation de la spectrophotométrie infrarouge. Cette méthode a permis de donner une approche des résultats par le biais des spectres obtenus. En effet la connaissance de ces derniers a permis de donner des renseignements, d'une manière qualitative, sur la nature du composé existant dans la formulation.

Enfin, et dans un but de mieux identifier nos systèmes, nous avons cherché à trouver une autre méthode de caractérisation de nos systèmes. A cet effet nous avons essayé la méthode réfractométrique qui, par le biais de la détermination de l'indice de réfraction des différentes solutions donne des informations concernant la composition du système testé.

Ce travail est loin d'être terminé, il serait souhaitable à l'avenir que ce dernier soit traité avec un équipement plus précis ce qui permettra de mieux interpréter et surtout identifier et donner la composition des phases des systèmes étudiés.

[1] **Zougab Dahbia ;** extraction des hydrocarbures a partir d'une coupe pétrolière par microémulsion, Thèse de magister, UMB Boumerdes, 2007.

[2] **Jean Louis Salager ;** surfactif type et usage, Ed. Laboratoire de formulation, interfaces, rhéologie et procèdes, universidad de los Andrés, Mérida Venezuela, 2002

[3] **F.Rivol et M.Vidal ;** les cosmétiques ou produit d'hygiène corporelle, (lycée saint louis-bordeaux). http://bordeaux.udppc.asso.fr .PDF.

[4] **Begbeg Amel ;** importances des considération environnementales dans l'étude des performances des additifs utiliser dans les fluide de forage, Thèse de magister, UMB Boumerdes, 2007/2008

[5] **Raquel Anton Salager ;** contribution à l'étude de comportement de phase des systèmes : mélanges de surfactifs-eau-huile, Thèse de Doctorat. Université de pau et des pays de l'adour, 1992.

[6] **SADOU. K, Saadi. A ;** influence de la nature de surfactants sur les propriétés physico-chimique et rhéologique d'un biopolymère : approche spectroscopique, P.F.E .U de Médéa, 2005/2006.

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

[8] **Teixeira Da Silva De La Salles Katia ;** approche thermodynamique et cinétique de l'extraction a deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques. Thèse de Doctorat, INP Toulouse 2004.

[9] **NOGUEIRA DUARTE Lindemberg de Jesus ;** extraction à deux phases aqueuses à l'aide D'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination De polluants organiques et d'ions métalliques, Thèse de Doctorat, INP Toulouse 2005.

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

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

[12] **Olivier Doumeix ;** Opérations unitaires en génie biologique : tome 1, les Emulsion, biologie technique. 2011.

[13] **Miguel Rondon ;** Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile : Application à la déshydratation du pétrole, Thèse de Doctorat. Université de pau et des pays de l'adour, 2006.

[14] **Maysoun Dames ;** Gestion de procèdes discontinus : méthodologie de modélisation et d'optimisation D'operations de dispersion liquide-liquide en cuve Agitée, Thèse de Doctorat, INP Toulouse 2005.

[15] **Johanna Maria Galindo Alvares ;** étude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produit visqueux, Thèse de Doctorat, INP Lorraine 2008.

[16] **Nadine PIERAT ;** préparations d'émulsions par Inversion de phase induite par Agitation, Thèse de Doctorat, université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010.

[17] **Toubal. F, Ladzar. H ;** contribution a l'étude du comportement d'un système biopolymère/tensioactif par utilisation de la méthode des plans d'expériences, P.F.E .U de Médéa, 2009/2010.

[18] **Salager & all ;** Formulation des microémulsions par la méthode du HLD, techniques de l'ingénieur, génie des procédés j2 chapter 157,2001.

[19] **J. Poré ;** Emulsions microémulsions; émulsions multiples, Ed. Techniques des industries des corps gras. 1992.

[20] **Yvon Pthinvoh ;** propriétés d'équilibre de systèmes contenant des α-oléfine sulfonâtes en relation avec la récupération amélioré du pétrole, INPToulouse. 1985.

[21] **Nicolas Taulier ;** Bouton-pression moléculaires dans des phases lamellaires inverses stabilisées par des interactions stériques, Thèse de Doctorat, université pierre et marie curie, 1999.

[22] **Joachim ALLOUCHE ;** développement de nouvelles méthodes Pour l'élaboration d'émulsions multiples eau/huile/eau, Thèse de Doctorat, INP Lorraine 2003.

[23] **Didier CHATENAY ;**"diffusion, solubilisation et phénomènes interfaciaux Dans les solutions isotropes d'amphiphiles, Thèse de Doctorat, université de PARIS-SUD, 1987.

[24] **B.R.Voca ;** Propriétés d'équilibre de systèmes contenant des α- oléfines sulfonâtes en relation avec la récupération améliorée du pétrole, Thèse de Doctorat, INPToulouse. 1985.

[25] **J. C Gubulin ;** Contribution à l'analyse transitoire du transfert de matière dans un système Microémulsion- Eau-Huile. Thèse de Docteur Ingénieur, I.N.P Toulouse France. 1980.

[26] **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.

[27] **D.Le Yhuelic**, Plastiques composites et élastomères dans les industries agro-alimentaires, Ed. CETIM. France, 1996.

[28] **R .J. Stockes, D.F. Evans**., Fundamentals of interfaciale engineering, Ed. Wiley-VCH. INC, 313-314. 1997.

[29] **E.D.Goddard,** Polymer/Surfactant interaction: Interfacial aspects, J. Colloid Int. Sci., 256, 228-235, 2002.

[30] **R**.**Wesley**, **T**.**Cosgrove**, Interactions of polymers with surfactants, Langmuir, 15, 376, 8382, 1999.

[31] **B.Jönsson, B. Lindmann, K. Holmberg, B. Kronberg,** Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, Ed. John Willey and Sons, 1999.

[32] **J.Koetz, T.Beitz, B.Tiersch,** Self assembled polymer-surfactant systems, J. Dispersion Sci. Technol. 139-161, 1999.

[33] **www.rogosampaic.com/epages/289299.sf/fr**, Réfractomètre d'Abbe, N° de commande: 50 300 100.

[34] **www.ac-nancy-metz.fr**/enseign/physique/tp.../Refracto-universel.pdf

[35] **www.biophyresearch.com**/pdf/ftir, spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).Pdf.

[36] **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, 206, 589-593, 2007.

[37] **Labo**, Guide pratique du laboratoire de chimie, Ed. Delta et spes, S.A. 1984.

ANNEXE

Tableau A.1 : indices de réfractions des phases aqueuses des systèmes décane/SDS/eau**.**

SDS (%)	47.36	28,57	21,87	14,64	9,1	6,25	4,11	2,44	1,09	0
Indice de Réfraction	1,3566	1,3532	1,3447	1,3406	1,3383	1,3362	1,3351	1,3341	1,3335	1,333

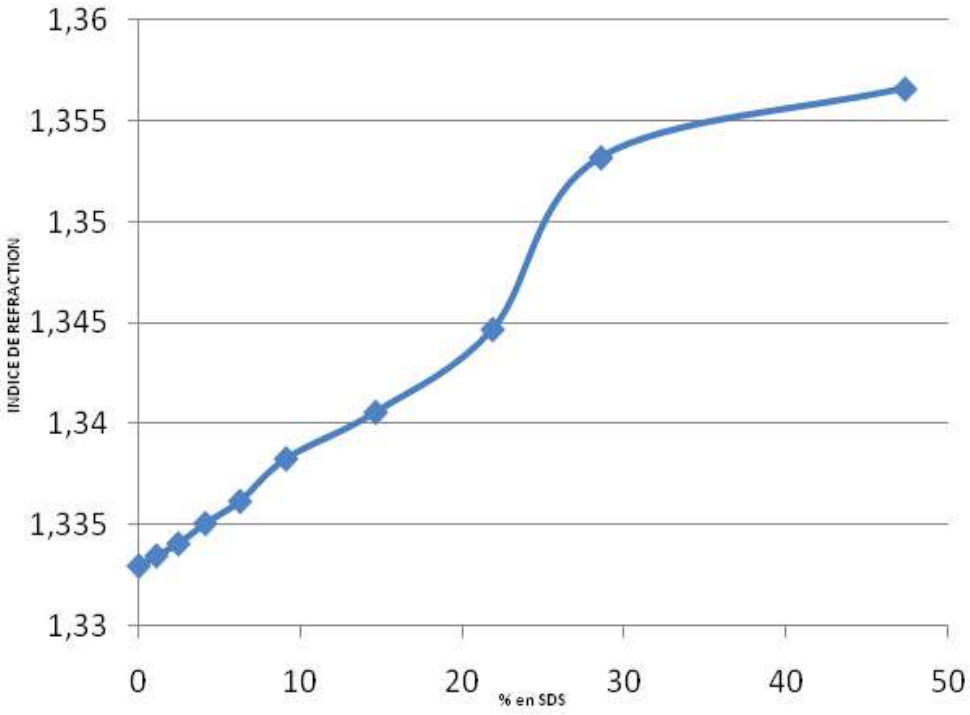


Figure A.1: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système (SDS/Eau/ décane)

Tableau A.2 : indices de réfractions des phases aqueuses des Systèmes SDS/eau/décane/polyacrylamide

SDS (%)	47.36	28,57	21,87	14,64	9,1	6,25	4,11	2,44	1,09	0
Indice de Réfraction	1,3824	1,3544	1,3323	1,3480	1,3491	1,3458	1,3458	1,3447	1,3437	1,3437

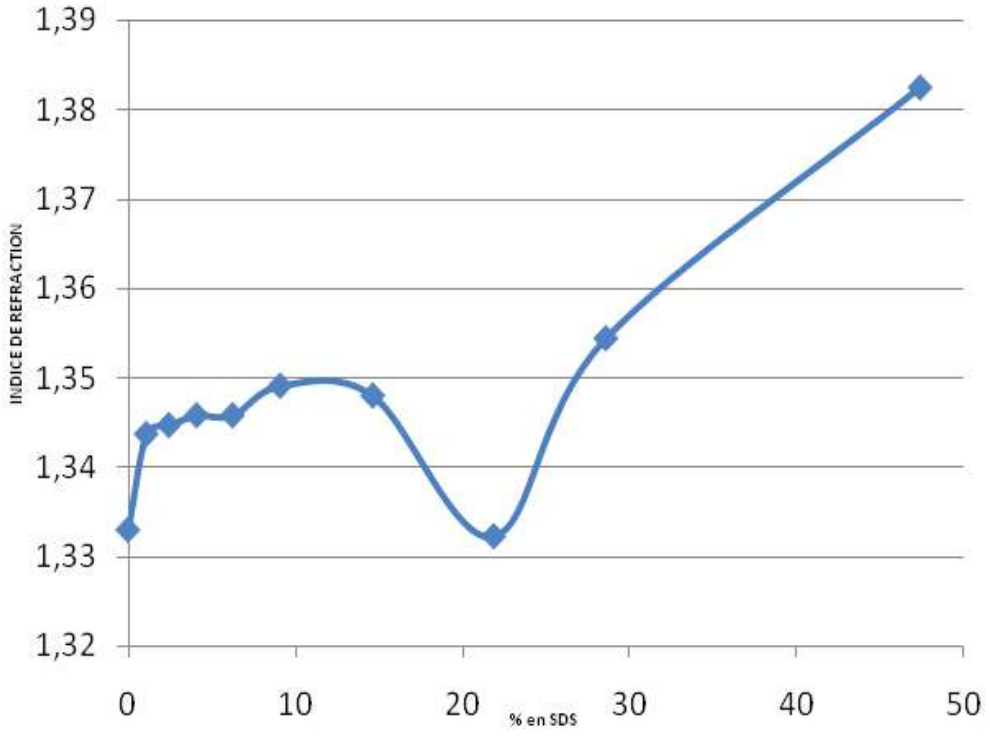


Figure A.2 : variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système SDS/eau/décane/polyacrylamide

Tableau A.3 : indices de réfractions des phases aqueuses des Systèmes SDS/eau/décane/gomme arabique

SDS (%)	47.36	28,57	21,87	14,64	9,1	6,25	4,11	2,44	1,09	0
Indice de Réfraction	1,3824	1,3672	1,3576	1,3576	1,3576	1,3555	1,3544	1,3534	1,3533	1,333

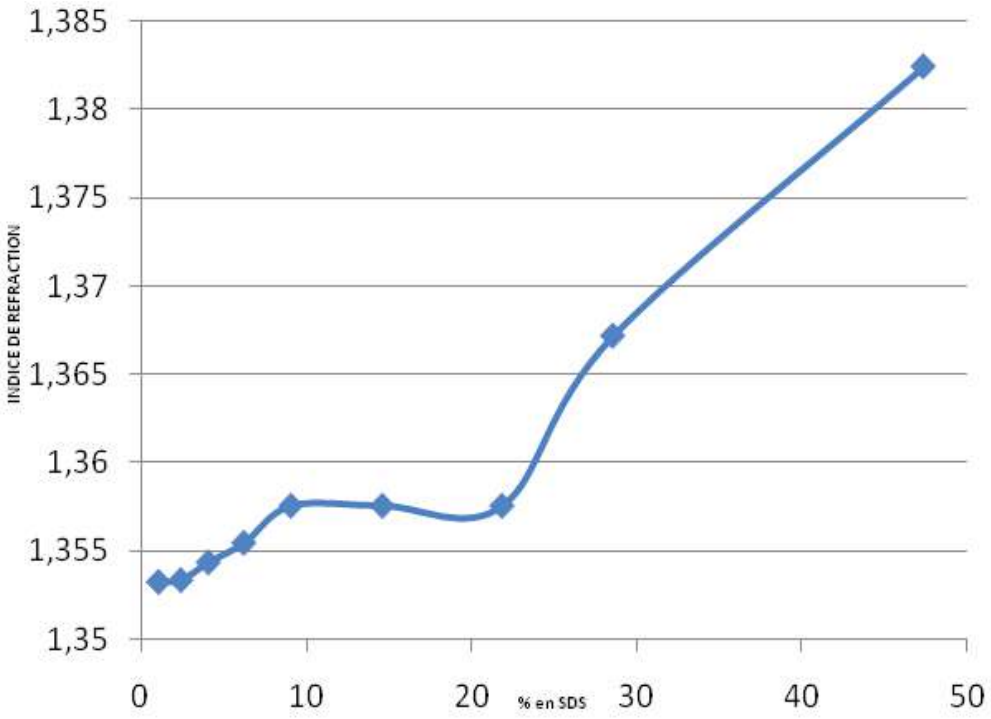


Figure A.3 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en SDS système SDS/eau/décane /gomme arabique