République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université : Dr. yahia fares de Médéa
Faculté : des Sciences et des Technologies



Mémoire de Fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master
En génie des procédés
Option : génie des procédés pharmaceutiques

Thème

Etude des effets combinés d'un système micellaire sur quelques propriétés physicochimiques de ce système

Proposé et dirigé par :

Dr. Mohamed Nedjhioui

élaborée par :

Belhadj Yamina

2013-2014

Remerciement

Tout d'abord je remercie Allah tout le puissant de m'avoir guidées dans le bon chemin affin d'accomplir et de pouvoir présenter ce travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciement à :

Mon encadreur, Mr. M.NEDJHIOUI pour son aide, ses conseils, et aussi pour sa patience.

Mes remerciements vont également aux responsables des laboratoires du hall technologique de l'université de Médéa.

A tous les nombres de jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Tout ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail du près ou de loin

الملخص

هذا العمل هو مساهمة لدراسة سلوك النظام البوليمر / بالسطح. تحقيقا لهذه الغاية، أجرينا دراسة عن التفاعل بين النظم التي تحتوي على مفاعلين سطحيين (SDBS، CTAB) و بوليمر حيوي متعدد السكريات (النشا)، وتأثيرها على الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه الأنظمة.
نتائج القياس تبين وجود تفاعلات قوية بين مختلف مكونات أنظمة البوليمر / بالسطح.

الكلمات المفتاحية: مفاعل سطحي شنيظ, تفاعلات ، قوة سطحية ، قوة ما بين السطوح ، التعكر.

Résumé

Ce travail est une contribution à l'étude du comportement d'un système polymère /tensioactif. A cet effet, nous avons effectué une étude sur les interactions entre des systèmes contenant deux tensioactifs (SDBS, CTAB) et un biopolymère de type polysaccharide : (amidon), et leur effet sur les propriétés physico-chimique de ces systèmes.

Les résultats des mesures montrent l'existence des fortes interactions entre les différents composants des systèmes polymère/surfactant.

Mot clés: interaction, polymère, tensioactif, , tension interfaciale, tension superficielle, turbidité.

Abstract

This work is a contribution to the study of the behavior of polymer / surfactant system. To this end, we conducted a study on the interactions between systems containing two surfactants (SDBS, CTAB) and a biopolymer polysaccharide (starch), and their effect on physico-chemical properties.

Keywords: surfactant, polymer interaction, surface tension, interfacial tension, turbidity.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Nomenclature

Abréviation

Introduction générale……01

Chapitre I. Les agents à activité de surface

I.1. Introduction ……...03

I.2. Définition ……..03

I.3. constitution …….03

I.3.1. Notion de HLB ……04

I.4. classification……...05

I.4.1. Classification basée sur la nature de la tête hydrophile ……..…05

I.4.1.1. les agents de surface anionique :……..06

I.4.1.2. les agents de surfaces cationiques ……...06

I.4.1.3. les agents de surfaces zwitterionique ou amphotères :……06

I.4.1.4. Les agents de surface non ioniques

I.4.2. Classification basée sur la nature de la chaîne hydrophobe ……...…07

I.4.2.1. Les tensioactifs hydrocarbonés : ……..….07

I.4.2.2. Les tensioactifs siliconés……..….07

I.4.2.3. Les tensioactifs fluorocarbonés ……07

I.4.2.4. Les tensioactifs hybrides :……..……07

I.4.3. Les tensioactifs naturels ……..….07

I.5. Propriétés :……..08

I.5.1. adsorption aux interfaces :……..…..08

I.5.1.1. tension superficielle ……..08

I.5.1.2. tension interfaciales ……..…10

A.L'influence de la température…….10

B.L’influence de pH ……..10

C.L’influence des additifs…….….10

I.5.2. auto agrégation ou micellisation …….…..10

I.5.2.1. la concentration micellaire critique ……....11

I.5.2.2. point de KRAFT ……..…..12

I.5.2.3. point de trouble ……..13

I.5.3. solubilité …….……...13

I.5.4. Elasticité ……13

I.6. Comportement des tensioactifs dans l'eau……14

I.7. Fonction ……...15

I.7.1. agents moussants ……...15

I.7 .2. agents mouillants ……16

I.7.3. agents dispersants ……16

I.7.4. agents émulsifiants ……...…16

I.7.5. agents solubilisant ….....17

I.7.6.. agents détergents ……17

I.7.7. agents antimoussant ……18

I.8.origine des tensioactifs …….....18

I.9. Domaines d’utilisation des agents de surface ……..…18

Chapitre II. Les systèmes micellaires

II.1. Les émulsions ……..20

II.1.1. Introduction ……..20

II.1.2. Définition ……20

II.1.3. composition…….. .21

II.1.3.1. Phase lipophile ……...……..21

II.1.3.2. phase hydrophile ……21

II.1.3.3. émulsifiants ……..…21

II.1.4. Classification des émulsions ……....22

II.1.5. Formation des émulsions……..23

II.1.6. Propriétés des émulsions ……24

II.1.6.1. écoulement ……....24

II.1.6.2. diffusion et absorption de lumière ……...24

II.1.6.3. propriétés physico-chimiques ……..25

II.1.7. stabilité des émulsions ……25

II.1.7.1. mouvements dus aux forces gravitationnelles ……25

II.1.7.2. le mouvement Brownien ……25

II.1.7.3. la diffusion moléculaire ……....25

II.7. Systèmes stabilisants ……...…27

II.8.1. tensioactifs ……..25

II.8.2. Polymères …….……..27

II.8.3. particules ……27

II.8.4. Les électrolytes inorganiques ……..27

II.1.9. Exemples ……28

II.2. les microémulsions ……28

II.2.1. introduction ……..…28

II.2.2. Définition…… .29

II.2.3. propriétés ……29

II.2.4. influence de différents paramètres sur la structure des microémulsions ……...……30

II.2.4.1. température ……..….30

II.2.4.2. la salinité ……....30

II.2.4.3. les cotensioactifs ……30

II.2.5. Utilisation des microémulsions ……31

II.2.6. les microémulsions : fluides de récupération du pétrole……..31

Chapitre III. Comportement d’un système micellaire en présence des additifs

III.1. introduction …….33
III.2.généralités sur les polymères ……...…..33
III.2. 1. Définition ……...…..33
III.2.2. Structure des polymères ……...…….33
III.2.3. Propriétés des polymères ……...34
III.2.4. Cycle de vie des polymères …….....35
III.2.5. Polymères en solution ……..36
III.2.5.1. Polymères neutres……...36
III.2.5.1.1. Comportement des polymères en solution……..36
III.2.5.2. Polyélectrolytes ……..36
III.2.5.3. Les polymères modifiés hydrophobes…….37
III.6. Paramètres influençant les phénomènes d'auto- association ……...37
III.2.7. L'Amidon …….....38
III.3 les interactions polymère -tensioactifs ……..39
III.4. Influence de polymère ……..40
III.5 Concentrations caractéristiques de l'interaction polymère- tensioactif …41
III.5.1 Concentration d'agrégation critique ……...41
III.5.2 Concentration de saturation ……...41
III.6. Structure du complexe polymère neutres-tensioactifs anioniques ……...42
III.7. Paramètres influençant la complexe polymère-tensioactif ……..43
III.8. Conclusion ……44
Chapitre IV. Partie expérimentale
IV.1. introduction ……..…45
IV.2. Matériels et produits utilisés …….....45
IV.2.1. les produits …….....45
IV.2.2. description du matériel …….....48
IV.3. préparation des mélanges……..50
IV.3.1. Les solutions de tensioactifs …….....50
IV.3.2 préparation des solutions de polymères …….....51

IV.4. la tensiométrie ……...54
IV.4.1.. Détermination de la c m c et la c a c par tensiométrie ……...54
IV.4.1.1. La tension superficielle d'un tensioactif ……...54
IV.4.1.2: La tension superficielle des polymères ……...56
IV.4.1.3. effet de polymère sur la tension superficielle…….....59
IV.4.1.4. effet de l'huile sur la tension superficielle ……..64
IV.4.2. la turbidité ……..66
IV.4.2.1. Effet de polymère sur la turbidité ……..…66
IV.4.2.1. Effet de tensioactifs sur la turbidité ……..…66
IV.4.2.1. Effet de l'huile sur la turbidité ……..…68
IV.5. conclusion …….....70
Conclusion générale…….....71

Liste des figures

Figure I.1. Illustration schématique d'un agent à activité de surface….....03

Figure I.2. Illustration schématique d'une micelle…….04

Figure I.3. Un agent de surface anionique……..05

Figure I.4. Un agent de surface cationique…….06

Figure I.5. Un agent de surface amphotère…….06

Figure I.6. Un agent de surface non ionique……..06

Figure I.7. Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface……...08

Figure I.8. L'influence de la température sur la tension superficielle du l'eau …….10

Figure I.9. : Types de micelles: phases en volume……..11

Figure I.10. Évolution de certaines propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif……..12

Figure I.11. Représentation du point de kraft (k)……13

Figure I.12. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux-phénomène de micellisation…….14

Figure I.13. a) Molécules d'un tensioactif dispersées. b) Micelle sphérique. c) Micelle cylindrique (l est de l'ordre de quelques nanomètres ; L peut atteindre plusieurs micromètres……..15

Figure I.14. Le pouvoir mouillant …….16

Figure I.15. Le pouvoir émulsionnant……17

Figure I.16. Le pouvoir détergent……..17

Figure II.1.1 : émulsion phase dispersée et phase dispersante……20

Figure II.1.2 : Représentation d'une émulsion avec émulsifiant……21

Figure II.1.3 : Les 2 types d'émulsions simples…….22

Figure II.1.4 : Les 2 types d'émulsions doubles…….23

Figure II.1.5. Principaux mécanismes de déstabilisation d'une émulsion……..26

Figure II.2.1 Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion ……..29

Figure III.1. Structure des polymères……34

Figure III.2. Comportement d'un polymère en solution…….....36

Figure III.3. Structure et ultra-structure d'un grain d'amidon…….38

Figure III.4. Structure chimique de l'amylose et de l'amylopectine……..39

Figure III.5 : Tension de surface de solutions aqueuses de SDS pour différentes concentrations en PVP D'après [Lange 1971] …….42

Figure III.6. Représentation schématique de la structure de chapelets……...41

Figure III.7. Model (colliers de perles) d'association polymère – tensioactif**……**43

Figure IV.1. Formule chimique de SDBS……...46

Figure IV.2. *Formule chimique* de CTAB……47

Figure IV.3. L'amidon……...47

Figure IV.4. Formule *chimique de* l'amidon……...48

Figure IV.5. Mesure de la TS par L'arrachement de l'anneau……...49

Figure IV.6. Le turbidimètre……..50

Figure IV.7. La rupture des liaisons entre les molécules d'eau par l'introduction de tensioactif…….54

Figure IV.8. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de SDBS……....55

Figure IV.9. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de CTAB……...56

Figure IV.10. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon……...57

Figure IV.11. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon…….....58

Figure IV.12. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de SDBS en présence de 0.2% d'amidon……..59

Figure IV.13. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de CTAB en présence de 0.1% d'amidon…….59

Figure IV.14. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 0.1 g/l SDBS……60

Figure IV.15. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 0.2g/l CTAB……60

Figure IV.16. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 0.523 g/l SDBS……61

Figure IV.17. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 0.364g/l CTAB……61

Figure IV.18. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 5g/l SDBS……...…….63

Figure IV.19. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 3 g/l CTAB……..63

Figure IV.20. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de SDBS en présence de l'amidon et de l'huile……65

Figure IV.21. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon……...65

Figure IV.22. Variation turbidité en fonction de la concentration de l'amidon en présence de SDBS……66

Figure IV.23. Variation de la turbidité en fonction de la concentration de SDBS en présence de l'amidon……67

Figure IV.24. Variation turbidité en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon……67

Figure IV.25. Variation turbidité en fonction de la concentration de SDBS en présence de l'amidon et d'huile……68

Figure IV.26. Variation turbidité en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon et l'huile……69

Liste des tableaux

Tableau I.1. *Les HLB et leurs applications*……....05

Tableau I.2 : *marché mondial des agents de surface en 2000.*……18

Tableau IV.1*. Composition des solutions des tensioactifs.*…….....*50*

Tableau IV.2*. Composition des solutions de polymère.*……....*51*

Tableau IV.1 *.Composition des solutions de l'amidon/SDBS.*……...52

Tableau IV.2. *Composition des solutions de l'amidon/SDBS*……..…53

Nomenclature

γ : Tension superficielle [dyn/cm]

T : Température [°k]

C : Concentration [mol/l]

F : la force [N]

g : l'attraction terrestre [N/Kg]

ρ : la masse volumique [g/cm^3]

R : rayon de la gouttelette [m]

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

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

P : La pression (Pas).

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

R : constant des gaz parfait (l.atm/mol K°)

Abréviation

CAC : concentration d’agrégation critique

CMC : concentration micellaire critique

CTAB **:** bromure d'hexadécyltriméthylammonium

E : Eau

H : Huile

HLB : Balance Hydrophile Lipophile

PSP : point de saturation en polymère

PVP : polyvinylpyrrolidone

SDS : Dodécyl Sulfate de Sodium

T_k : température de Kraft

TA : tensioactif

TI : tension interfaciale (Dyn/cm)

TS : tension superficielle

Introduction Générale

Introduction générale

Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les petites molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces et les macromolécules leurs propriétés rhéologiques. Lorsqu'elles coexistent dans un milieu, ces deux espèces peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques supplémentaires au système ou bien au contraire causer des problèmes indésirables. Cette interaction se traduit dans la plupart des cas par une association spécifique et la formation de structures nouvelles et originales qui peuvent aboutir à des effets synergiques. Un exemple omniprésent de structure associant les deux espèces est celui des membranes de toute cellule biologique. Celles-ci sont en effet constituées d'un assemblage complexe de polymères particuliers que sont les protéines et de tensioactifs de type phospholipides.

Les interactions entre polymères et tensioactifs ont été assez largement étudiées en volume [Goddard 1993].

Il est essentiel de comprendre, pour pouvoir les maîtriser, les paramètres interfaciaux qui affectent la stabilité de ces systèmes, comme la structure et la composition des couches adsorbées, la tension superficielle, la viscoélasticité de surface, les interactions moléculaires et les forces attractives ou répulsives dans les films minces.

Différentes études ont été menées sur l'interaction polymère tensioactifs à l'interface eau-air, qu'il s'agisse de systèmes polyélectrolyte-tensioactif de charge opposé [Goddard 1976, Bergeron 1996], polymère modifié hydrophobe-tensioactif [Regismond 1997] ou polymère neutre-tensioactif anionique [Chari 1991, Lionti-Addad 1992, Purcell 1998, Lu 1995 et 1996, Cooke 1998, Richardson 2000].

Actuellement, technique de recherche de nouvelles combinaisons de polymères tensioactifs sont développées avec différentes fonctionnalités et corrigé de nombreuses applications potentielles. Afin d'améliorer la rhéologie et les propriétés de surface de ces systèmes, les agents tensio-actifs peuvent être combinés avec un ou plusieurs polymères, qui peuvent être ou non amphiphile. Les propriétés requises pour de tels systèmes sont souvent en contraste. Ils doivent conférer une viscosité très élevée à la formulation et à préserver les propriétés rhéologiques et les propriétés de surface lors de leur utilisation. La physico-chimie des polymères et des tensio-actifs pris séparément a été bien compris. Cependant, quand ils sont associés la richesse des phénomènes qui peuvent être observés

complique la théorie. L'interaction entre polymère et agent tensio-actif sont encore mal compris, mais des variations importantes des propriétés physico-chimiques et rhéologiques sont observées.

L'objectif de ce travail, consiste en une étude des interactions entre deux types de tensioactif (SDBS et CTAB) et un polymère c'est l'amidon, en présence et en absence de l'huile, c'est l'effet de la nature de tensioactif sur les propriétés physicochimique et rhéologique de l'amidon.

Le travail se compose en deux parties :

Une partie théorique qui décrit, à partir de la littérature des notions fondamentales où on trouve trois chapitres

- Chapitre I : donne des définitions, des généralités concernant les agents d'activité de surface.
- Chapitre II : donne un aperçu sur les émulsions et les microémulsions.
- Chapitre III : traite quelques notions sur les polymères et les Interactions qui peuvent exister entre un système micellaire et les polymères.

La deuxième partie, c'est l'étude expérimentale et aussi le chapitre IV ; dans ce chapitre les résultats expérimentaux et leur interprétation.

Enfin une conclusion générale, qui résume l'ensemble des résultats.

Chapitre I

Les Agents d'activité de surface

Les agents à activité de surface

I. Les agents à activité de surface :

I.1. Introduction **:**

L'étude des surfaces revêt une importance particulière, car tout corps liquide ou solide interagit avec le milieu ambiant, à travers la surface qui le délimite, alors il a soumis à un certains nombre d'attractions. En parallèle il existe des substances appelées 'les agents de surfaces' qui possèdent un pouvoir de migrer vers les interfaces et de diminuer ces attractions. [1]

On englobe sous le nom d'agent de surface ou surfactants un très grand nombre de produits appartenant à différent familles dont la propriété caractéristique est de modifier la nature de l'interface des milieux dans lesquels ils se trouvent. Cette propriété spécifique trouve des applications intéressantes dans des industries très nombreux et variés. [2]

I.2. Définition **:**

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de **SURF**ace **ACT**ive Age**NTS**) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales. [3]

I.3. constitution :

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes.

- **Une partie apolaire**, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile).
- **Une partie polaire**, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau). [3]

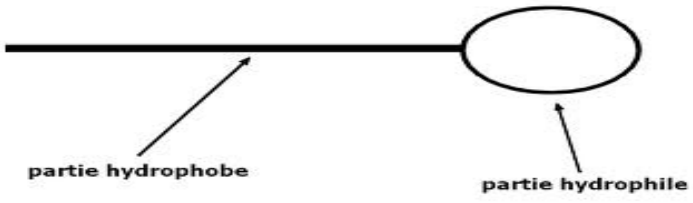


Figure I.1*. Illustration schématique d'un agent à activité de surface*

Aux interfaces eau-matière grasse, les tensioactifs se concentrent, leur partie lipophile s'immergeant dans le corps gras et leur partie hydrophile dans l'eau. Ces agrégats de molécules de tensioactifs ainsi formés s'appellent des micelles. [3]

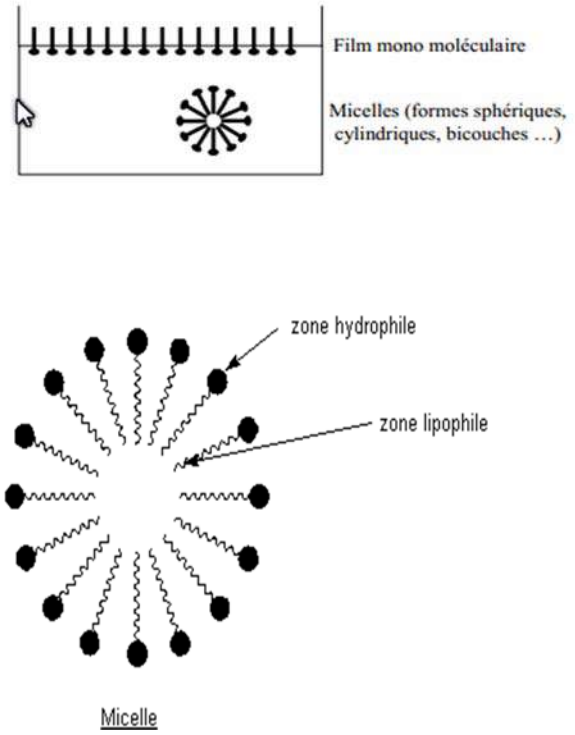


Figure I.2. *Illustration schématique d'une micelle*

I.3.1. Notion de HLB :

Dans le domaine des tensioactifs, on utilise plus généralement la balance (HLB).c'est une échelle arbitraire, qui attribue la valeur 0aux molécules lipophiles, et la valeur 20 aux molécules hydrophiles. [4]

La HLB est un indice qui met en évidence le tensioactif vis-à-vis d'un milieu huileux ou aqueux. [5]

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

HLB=7+∑ (contributions des groupes hydrophiles) + ∑ (contributions des groupes hydrophobes

- Pour une HLB élevé entre 8et 18, la fraction hydrophile est prédominante
- Pour une HLB faible entre 4et 6, la fraction lipophile est prédominante
- Pour une HLB de l'ordre de 7, les deux fractions sont utilisables indifféremment. [4]

Tableau I .1 résume les ranges de HLB et leur application [6]

HLB	**application**
3-6	Emulsification eau/huile
7-9	mouillage
8-18	Emulsification huile/eau
15-18	Solubilisation dans l'eau
3-15	détergence

Tableau I.1. *Les HLB et leurs applications*

I.4. classification:

On peut classer les amphiphiles en fonction de la nature de leur tête hydrophile ou bien de leur chaîne hydrophobe.

I.4.1. Classification basée sur la nature de la tête hydrophile :

C'est le classement le plus couramment utilisé et l'on y distingue quatre grandes classes selon la nature de leur groupe hydrophile : les dérivés anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques.

I.4.1.1. les agents de surface anionique :

Ce sont la classe la plus largement utilisée de tensioactifs dans l'application industrielle en raison de leur faible coût de fabrication et leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents. [6]



Figure I.3. *Un agent de* surface anionique

I.4.1.2. les agents de surfaces cationiques :

Ce sont des agents de surfaces comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse. Ces surfactifs sont beaucoup plus chère à fabriquer, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide, ou à leur capacité s'adsorber facilement sur des substrats biologiques. [7]



Figure I.4. *Un agent de surface cationique*

I.4.1.3. les agents de surfaces zwitterionique ou amphotères :

Ce sont des agents de surface possèdent deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueux, en conférant au composé le caractère d'agent de surface anionique ou cationique. [8]



Figure I.5. *Un agent de surface amphotère*

I.4.1.4. Les agents de surface non ioniques :

Se sont des surfactifs dans la solution aqueuse ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide.
En ce concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyl ou alkyl benzène. [7]



***Figure I.6**. Un agent de surface non ionique*

I.4.2. Classification basée sur la nature de la chaîne hydrophobe :

I.4.2.1. Les tensioactifs hydrocarbonés :

La partie hydrophobe peut se composer d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, saturées ou non, linéaires ou ramifiées, ou encore condensées sur un cycle aromatique.

I.4.2.2. Les tensioactifs siliconés :

Les agents de surface "silicones" sont en général des copolymères de polysiloxane et une ou plusieurs chaînes polymères d'oxyalkylène.

I.4.2.3. Les tensioactifs fluorocarbonés :

Les tensioactifs fluorocarbonés sont constitués d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe formée d'une chaîne perfluorocarbonée terminée par un groupement CF^{317}.

I.4.2.4. Les tensioactifs hybrides :

Le terme de "tensioactif hybride" désigne des molécules amphiphiles qui comportent deux groupes hydrophobes de nature différente. L'un peut être, par exemple, une chaîne hydrocarbonée et l'autre, une chaîne perfluorocarbonée[9]

I.4.3. Les tensioactifs naturels :

Le terme de tensioactif naturel est ambigu. Pris au sens strict, un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux. [47]

I.5. Propriétés :

I.5.1. Adsorption aux interfaces :

Les surfactifs possèdent une propriété essentielle, qui est la tendance de s'adsorber aux interfaces. [10]

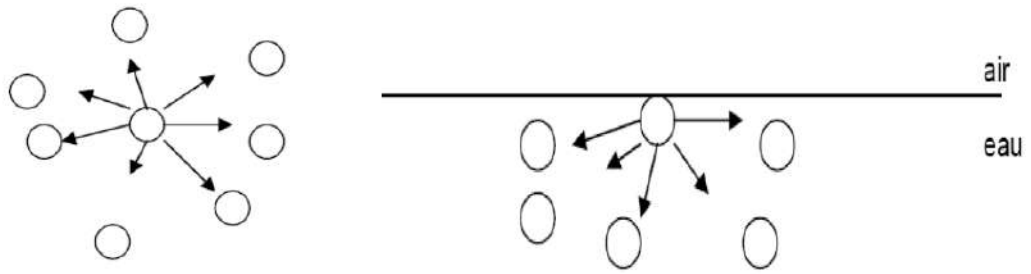
Qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification. [3].

I.5.1.1. Tension superficielle :(γ)

La tension superficielle est définie comme la force, existant à la surface d'un liquide, due à l'attraction entre les molécules. [3]

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

(Figure I.7)[15]



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

Figure. I.7 **:** *Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface*

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

La tension superficielle est une propriété caractéristique des interfaces liquide−gaz, que les agents de surfaces ont la propriété d'abaisser. Elle est la force par unité de

longueur, résulte de l'énergie superficielle libre, énergie qui se manifeste dans le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide, de façon isotherme et réversible.

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

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

γ : La tension superficielle (dyne/cm). (1 dyn/cm=1 mN/cm)

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

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

T : La température (°K).

P : La pression (Pas).

Plusieurs techniques sont employées actuellement pour mesurer la tension superficielle, parmi lesquelles on cite :

- Méthode de la goutte pendante.
- Méthode des gouttes tombantes.
- Méthode de la goutte sessile.
- Méthode de l'ascension capillaire.
- Méthode du capillaire horizontal.
- Méthode d'arrachement de l'anneau.
- Méthode de pression maximale dans une bulle.

I.5.1.2. Tension interfaciales :

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

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

Leur variation est donnée par l'équation de Gibbs [15]

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

Avec :

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

C : Concentration en tensioactif

Les tensions superficielles et interfaciales varient sensiblement lorsque les conditions physiques et chimiques changent ou lorsqu'on ajoute au milieu considéré des additifs. [11]

A.L'influence de la température :

Lorsque la température s'élève, le corps se le dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celle des molécules superficielles diminuent. Ainsi, la tension superficielle décroit avec l'élévation de la température (figure I.2) [1]

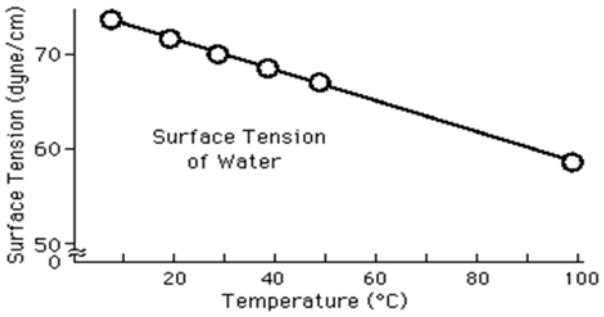


Figure. I.8* :l'influence de la température sur la tension superficielle du l'eau*

B.L'influence de pH :

Les tensions superficielle et interfaciale sont très sensibles aux variations de pH, car d'une part les acides et les bases agissent avec les autres ions, et d'autre part ils peuvent modifier la constitution de la phase considérée. [1]

C.L'influence des additifs :

L'addition à un milieu liquide de composé soluble modifie la tension superficielle du milieu. [11]

I.5.2. Auto agrégation ou micellisation :

Un tensioactif en solution aqueuse s'adsorbe à l'interface eau/phase voisine jusqu'à une limite de concentration, les molécules de tensioactif en excès s'auto associent en solution sous forme d'agrégats appelés "micelle". Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau dans le cas contraire on parlera des micelles inverses.[15]

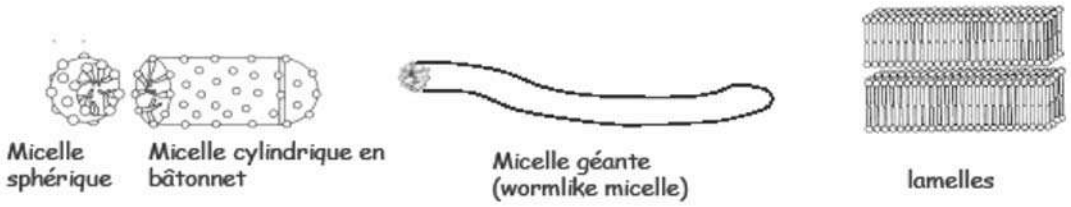


***Figure. I.9* :** *types de micelles: phases en volume*

Ce phénomène conduit à une réduction de l'énergie libre du système La forme des micelles (micelles sphérique, cylindrique, monocouche, bicouche, sphérique inverse, structure micellaire cubique, structure hexagonale, structure lamillaire…etc.) est fonction de la nature de tensioactif et de sa concentration (figure I.9)

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

I.5.2.1. la concentration micellaire critique :

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle les molécules amphiphiles passent de l'état libre à l'état micellaire. [12]

Chacune des molécules tensioactives a une caractéristique. À une température et à électrolyte proposée...

L'origine de l'auto association des tensioactifs est de nature physique. Elle est due aux attractions des chaines hydrophobes entre elles par des interactions électrostatiques. [5]

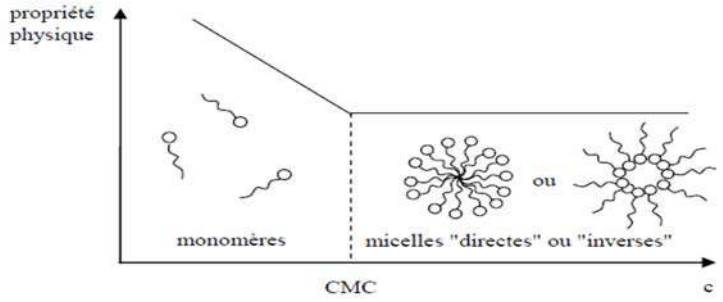


Figure I.10. *Évolution de certaines propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif*

- ***Paramètres influençant la concentration micellaire critique :***

La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température, la force ionique du milieu. D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression et la présence de traces d'impuretés. [48]

I.5.2.2. Point de KRAFT :

Kraft a montré que la solubilité d'un agent tensioactif ionique augmente rapidement au-delà d'une température déterminé [13]

A basse température T<T k les molécules amphiphiles sont peu solubles, leur concentration en solution reste inferieure à la concentration micellaire critique.

A Tk, le point de Kraft, la concentration en monomètres en solutions deviennent égale à la CMC [14]

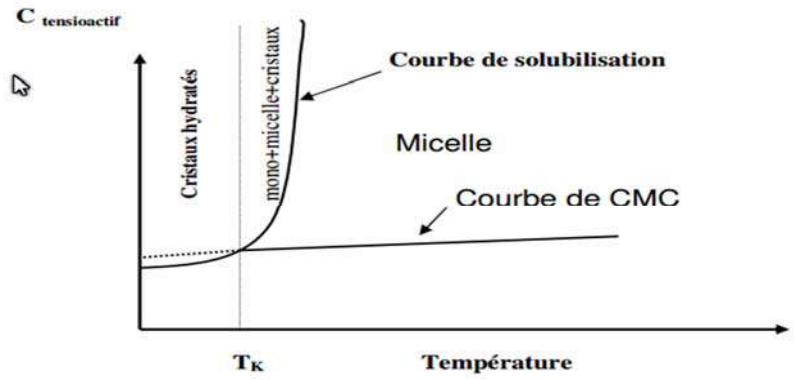


Figure I.11. *Représentation du point de kraft (k).*

I.5.2.3. Point de trouble :

Le point de trouble caractérise les tensioactifs non ioniques, il correspond à la température à laquelle une solution aqueuse de concentration donnée en tensioactif devienne trouble. Au dessus de cette température, la solution forme deux phases non miscibles, une phase riche en tensioactifs et l'autre contenant de faibles quantités
L'apparition du trouble dans une solution de tensioactif non ionique est due à l'abaissement de la solubilité de ce dernier dans l'eau, causée par l'élévation température. [15]

I.5.3. Solubilité :

L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification. [16]

I.5.4. Elasticité :

La première des propriétés conférées par la monocouche de tensioactif adsorbée est l'élasticité, c'est à dire la capacité à retrouver son aire initiale à l'issue d'un étirement (effet Gibbs -Marangoni).

Cette élasticité interfaciale permet au film de supporter les sollicitations mécaniques sans s'amincir, l'amincissement étant l'une des causes qui peut conduire à la rupture du film.[48]

I.6. Comportement des tensioactifs dans l'eau :

Lorsqu'un tensioactif est en solution, il vient s'adsorber à l'interface. Ce n'est qu'une fois celle-ci saturée que les molécules de tensioactifs vont former des micelles. On détermine ainsi la concentration micellaire critique (CMC).

Laquelle la tension de surface n'évolue pratiquement plus, malgré l'ajout de tensioactif.

En milieu aqueux, si on ajoute une substance soluble dans la solution, on observe une variation positive ou négative de la tension de surface. Si le composé engendre une diminution de la tension superficielle, il sera alors dit tensioactif. L'abaissement de cette grandeur est attribué au film mono moléculaire constitué entre les deux phases non miscibles.

Examinons le cas d'une interface eau/air. Dans un premier temps, les molécules de surfactants s'accumulent à la surface du liquide et de cette manière, entraînent un abaissement de la tension superficielle (Figure I.10.a). Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, ceux-ci s'organisent préférentiellement à la surface, tête hydrophile au contact de l'eau et chaîne lipophile à l'extérieur, de façon à former une monocouche compacte (Figure I.10.b). Puis au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), le liquide est saturé en tensioactifs monomères [47]

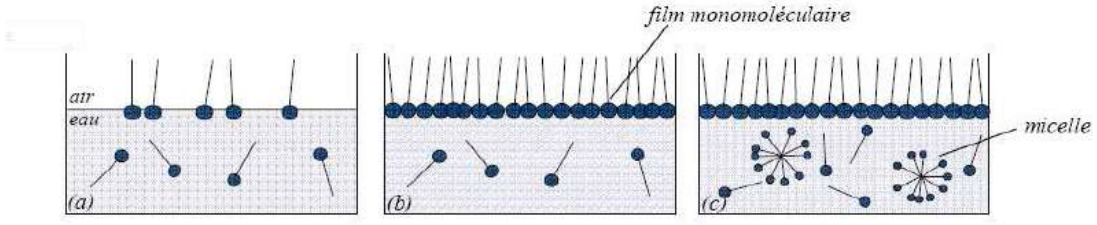


***Figure I.12**. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux-phénomène de micellisation*

Les molécules de tensioactif en excès s'auto - associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. (Figure I.10.c).

La propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation. Un composé hydrophobe: huile, peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles; on parle alors de micelles gonflées. La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les micelles sont généralement des petits assemblages de tensioactifs dans un liquide, mesurant entre 1 nm et 10 nm. Elles sont généralement sphériques mais peuvent être ellipsoïdales ou Cylindriques (figure I.11). Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches,…) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile

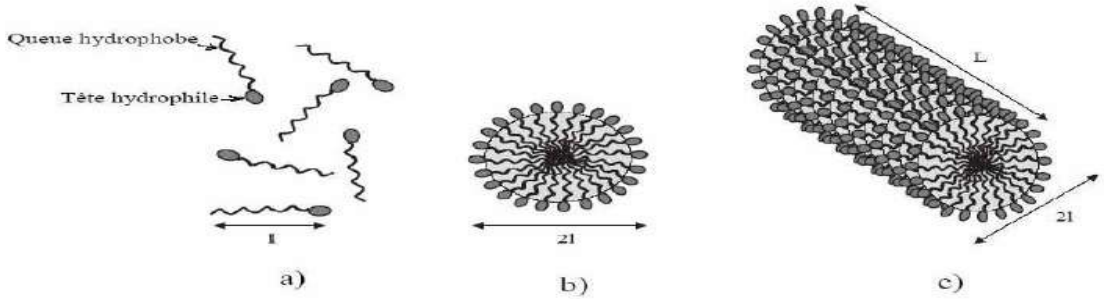


Figure I.13. a) *Molécules d'un tensioactif dispersées. b) Micelle sphérique. c) Micelle cylindrique (l est de l'ordre de quelques nanomètres ; L peut atteindre plusieurs micromètres.*

I.7. Fonction :

Les tensioactifs sont parfois dénommés selon la fonction qu'ils remplissent. [17]

I.7.1. Agents moussants :

Les tensioactifs favorisent la formation de mousses (dispersion d'un gaz dans un liquide) puis augmentent leurs stabilité, la formation des mousses est rendue plus facile par l'abaissement de la tension interfaciale entre le gaz et le liquide. [10]

Les agents moussants ont souvent une HLB comprise entre 3 et 8. [17]

I.7.2. Agents mouillants :

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.

Ils favorisent aussi l'étalement de ce dernier à la surface solide [10]

Les agents mouillants ont souvent une HLB comprise entre 6 et 8. [17]

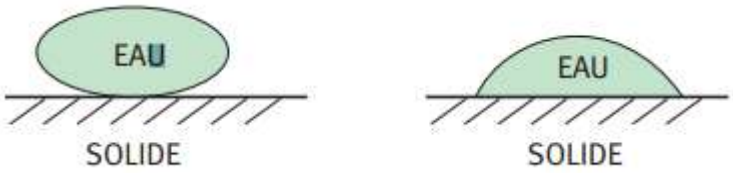


Figure I.14. *Le pouvoir mouillant*

I.7.3. agents dispersants :

Ils permettent la dispersion fine d'une phase dans une autre phase en diminuant la tension interfaciale. [18] c'est-à-dire une solution aqueuse contenant des particules en suspension. Ces agents préviennent la floculation des particules, c'est-à-dire leur regroupement en plus grosses parties, qui pourraient alors facilement sédimenter dans le fond de la solution. [17]

I.7.4.Agents émulsifiants :

Un émulsifiant facilite la formation d'une émulsion entre deux liquides non miscibles (par exemple de l'eau et de l'huile). Dans une émulsion, le premier liquide (appelé phase discontinue) est dispersé dans le second liquide (appelé phase continue) sous forme de petites gouttelettes. Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension de surface entre les deux phases liquides, en formant un film autour des gouttelettes dispersées. [17]

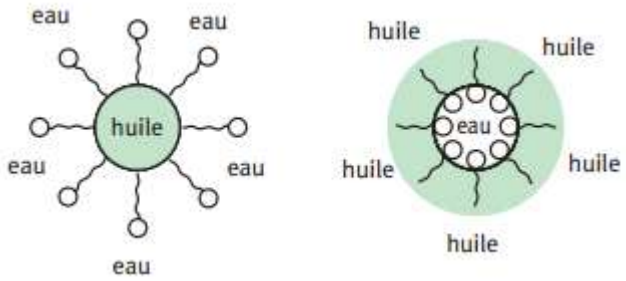


Figure I.15. *Le pouvoir émulsionnant*

I.7.5. Agents solubilisant :

Sont des corps qui ont l'aptitude de solubiliser les substances peu solubles dans le solvant utilisé (généralement l'eau) [10]

Les agents solubilisant ont souvent une HLB comprise entre 18 et 20. [17]

I.7.6.. Agents détergents **:**

Certain tensioactifs sont détergents, c'est-à-dire des composés facilitent l'élimination des souillures fixées sur un support solide. (*Figure* I.16) Ce pouvoir est la somme des effets : mouillant, solubilisant et dispersant des surfactifs. [10]

Les agents détergents ont souvent une HLB comprise entre 13 et 15. [17]

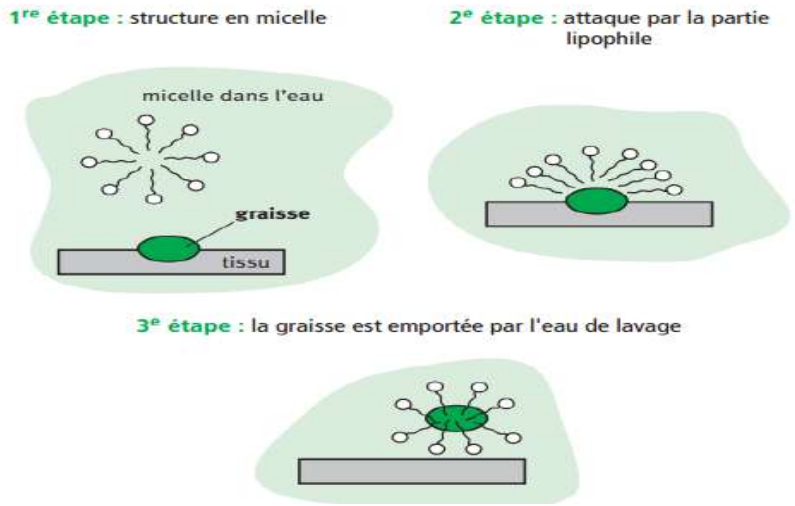


Figure I.16. *Le pouvoir détergent*

I.7.7. *Agents antimoussant* :

Les antis mousses sont des produits susceptibles de se rassembler aux interfaces et de désorganiser les films superficiels en faisant chuter leurs propriétés mécaniques. [9]

I.8.Origine des tensioactifs :

Dans tous les organes vivants, on trouve en abondance les lipides polaires qualifiés de tensioactifs et utilisés comme émulsifiants, dispersants et solubilisant. Ils sont produits par la fermentation de certains micro-organismes dans le système biologique. Parmi ces lipides polaires, la lécithine contenue dans le jaune d'œuf présente une grande activité tensioactive.
A nous jours, la majorité des tensioactifs commerciaux sont synthétisés par : voix oléo-chimique, basé sur les matières renouvelables comme les huiles végétales ou par voix pétrochimique basés sur des matières d'origine pétrolières, comme les paraffines.[19]

I.9. Domaines d'utilisation des agents de surface :

Un aperçu de la répartition des tensioactifs dans les différents domaines au niveau mondial, est donné par le **Tableau I.2** [9]

	valeur (en millions de livres sterling)	**volume** (en milliers de tonnes)
détergents ménagers	3200	4240
produits de nettoyage industriels et institutionnels	490	570
soins personnels	1130	960
produits antiparasitaires	310	200
champs de pétrole	440	460
peintures et revêtements	160	170
ensimage de filature	230	170
produits auxiliaires pour le textile	510	530
construction	220	500
polymérisation en émulsion	280	310
produits alimentaires	225	220
additifs plastiques	65	40
pâtes et papier	110	120
autres	830	630
total	8200	9120

Tableau I.2 *: marché mondial des agents de surface en 2000*

- ***Secteur domestique*** **:**

Le secteur domestique représente plus de 50% de la consommation en tensioactifs. En effet, les agents de surface sont présents à tous les échelons de notre quotidien dans des produits de grande consommation. Il s'agit essentiellement de produits d'entretien et d'hygiène.

- ***Secteur de la chimie*** **:**

La chimie représente aussi l'un des principaux utilisateurs des agents de surface puisqu'elle totalise 30% des consommations industrielles de tensioactifs. Ceux-ci interviennent dans les mises en contact de phases au cours des opérations d'extraction et de séparation.

- ***Secteur du textile :***

L'industrie textile demeure encore le deuxième consommateur de tensioactifs, avec 16% du tonnage. Les composés amphiphiles réduisent les frictions au cours du filage et du tissage, améliorent l'application des couleurs, minimisent la charge statique…

- ***L'industrie pétrolière*** **:**

Les agents à activité de surface

Dans ce secteur, les agents de surface sont utilisés au cours du forage et pendant les phases de récupération.

- ***L'agro-alimentaire, la peinture, la cosmétologie, les matières plastiques, la papeterie* :**

  Sont également des domaines consommateurs de tensioactifs.

- ***La biologie* :**

  En effet, les tensioactifs sont couramment utilisés dans le domaine de la pharmacie, principalement pour leurs propriétés de solubilisation, et ils ont aussi des applications dans le domaine médical.

Chapitre II

Les systèmes micellaires

II.1. Les émulsions :

II.1.1. Introduction :

Il existe de nombreuses situation ou deux liquides non miscibles doivent être compatibilités de manière que leur mélange puisse être manipulé, administre, utilisé sans démixtion .l'une des techniques les plus répandues consiste à émulsifier une phase dans l'autre en utilisant une agitation mécanique

La fabrication des émulsions est connue depuis l'antiquité, mais leur étude scientifique ne date que du début du XXe siècle. En quelque 100 ans, la connaissance et l'utilisation des émulsions dans différentes applications a pris une ampleur extraordinaire. [20]

L'importance industrielle des émulsions et le champ extrêmement vaste de leurs applications a fait de l'émulsification le sujet de beaucoup d'études plus que toutes les autre propriétés des agents tensio-actifs. [1]

II.1.2. Définition :

Le terme émulsion vient probablement du latin « emulgere » qui signifie traire. Ce terme désigne aujourd'hui un système comprenant au moins deux liquides. [20]

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 [21]
Pour disperser les deux liquides nous avons besoin d'un troisième composant: l'émulsifiant.

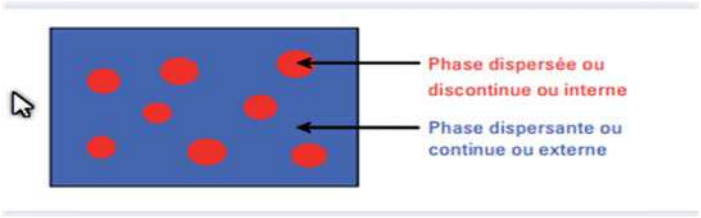


Figure II.1.1 : *émulsion phase dispersée et phase dispersante*

II.1.3. composition :

II.1.3.1. Phase lipophile :

La phase huileuse, appelée également phase grasse, 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.

II.1.3.2. Phase hydrophile :

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

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 goût, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc.). [21]

II.1.3.3. Emulsifiants :

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. [21]

Pour que l'émulsion soit stable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Le rôle de l'agent émulsifiant est surtout de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation.

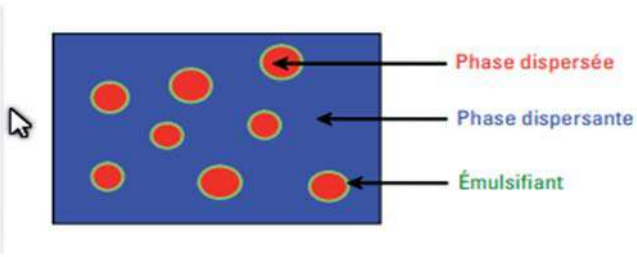


Figure II.1.2 : *Représentation d'une émulsion avec émulsifiant*

Parmi les agents émulsionnants, citons les tensioactifs, les polymères, les cristaux liquides, les solides divisés. [22]

II.1.4. Classification des émulsions :

- ***Émulsions simples*** **:**

Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions :

- ✓ La phase dispersée, est lipophile(H), et la phase dispersante est hydrophile(E) :(H/E). ex : huile dans l'eau
- ✓ La phase dispersée, est hydrophile(E), et la phase dispersante est lipophile(H) :(E/H). ex : eau dans l'huile. [2]

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées émulsions ou macro émulsions (1à10μm)et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nano émulsions (0.1à1 μm)
Une autre catégorie, les microémulsions, est présentée à part (§ II.2) [21]

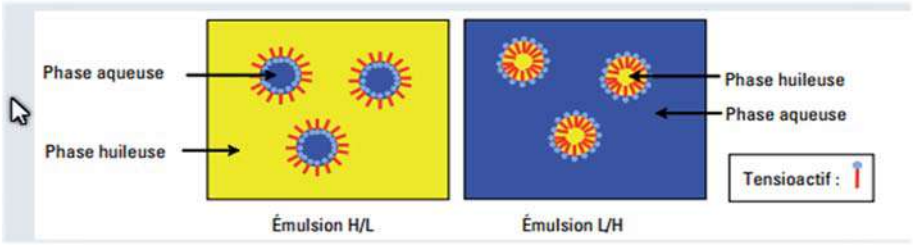


Figure II.1.3 : *Les 2 types d'émulsions simples*

- ***Émulsions multiples*** **:**

Il s'agit d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante :

- ➢ La dispersion d'une émulsion E/H dans une phase aqueuse (E) donne une émulsion E/H/E.

- à l'inverse, la dispersion d'une émulsion H/E dans une phase huileuse (H) donne une émulsion H/E/H.[21]

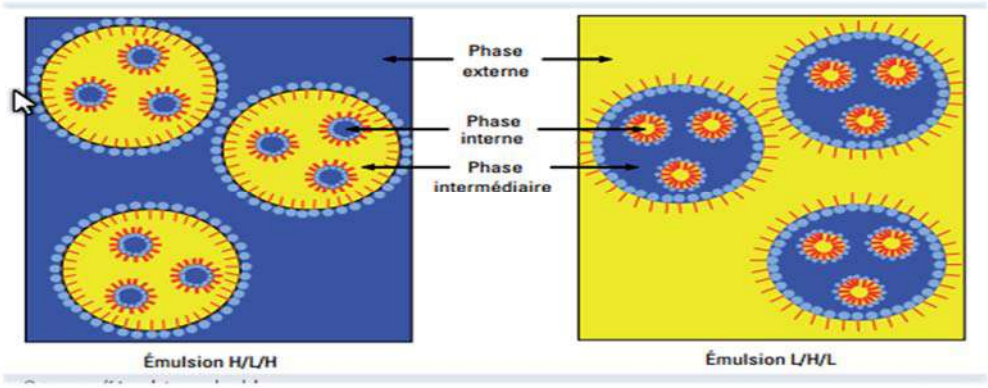


Figure II.1.4 : *Les 2 types d'émulsions doubles*

II.1.5. Formation des émulsions

Sous l'effet d'un cisaillement (ex. agitation), deux liquides non miscibles peuvent former une émulsion. L'émulsification est accompagnée d'un accroissement considérable de l'aire interfaciale liquide-liquide. Les gouttelettes constituant la phase dispersée sont d'autant plus fines que l'action de dispersion dans la phase continue est plus énergique. L'existence de la dispersion est directement liée à l'effet d'agitation, mais dès que cette dernière cesse, les gouttes se rassemblent. Une émulsion est thermodynamiquement instable. Si la différence entre les masses volumiques des phases est suffisante, il y a démixtion et la décantation de la phase lourde donne naissance à une interface plane. L'adjonction d'additifs dans la formulation est un des moyens les plus utilisés permettant d'obtenir un système métastable au repos, c'est -à-dire possédant une certaine stabilité cinétique.

La formulation des émulsions doit prendre en compte :

- d'une part, les variables de composition (nature et proportion des phases ainsi que choix et quantité d'émulsifiant) et la température, qui conditionnent le type de l'émulsion (importance de la physicochimie des systèmes dispersés, et

particulièrement de la connaissance des émulsifiants et de leurs interactions avec les deux phases en présence),

- d'autre part, la technique d'émulsification (mécanique, chimique,…), qui détermine en grande partie la qualité de l'émulsion (finesse, stabilité). [48]

II.1.6. Propriétés des émulsions :

Beaucoup d'usage des émulsions sont liés à une propriété particulière : la facilité avec laquelle on peut fabriquer l'émulsion (dispersion d'un liquide dans un autre) puis la détruire (coalescence des gouttes et séparation des deux phases) [4]

II.1.6.1. Ecoulement :

Les émulsions sont dans un état fluide, Pâteux ou gel, suivant la fraction volumique occupée par les gouttes, et suivant leurs interactions. L'état fluide est obtenu lorsque les gouttes sont dispersées dans une grande quantité de phase continue. Inversement, lorsque les gouttes concentrées et séparer par une petite quantité de liquide, chaque goutte est immobilisée, et le système devient incapable de couler. [4]

II.1.6.2. Diffusion et absorption de lumière :

Les émulsions diffusent la lumière parce que les particules dispersées ont en général un indice de réfraction différent de celui du milieu de dispersion. Cette diffusion est souvent intense, car les émulsions s usuelles ont des tailles de gouttes de quelques microns, comparables à la longueur d'onde de la lumière d'où l'aspect blanc (laiteux) caractéristique des émulsions. Pour des tailles de gouttes plus petites, l'intensité diffusée par émulsion est proportionnelle à la masse par goutte. C'est pour cette raison que les nano émulsions (diamètre de l'ordre 100nm) sont translucides, et que les microémulsions (diamètre inferieur à 30nm) sont transparentes. Les émulsions peuvent également servir à protéger un substrat (la peau) des rayons UV, si elles contiennent dans la phase dispersée et dans la phase continue des molécules absorbent dans cette gamme de longueur d'onde. [22]

II.1.6.3. Propriétés physico-chimiques :

Les émulsions sont de très bons vecteurs pour le transport de molécules actives en pharmacie ou en cosmétique. Ces molécules peuvent être dissoutes peuvent être dissoutes dans les gouttes de phase dispersée, dont l'état liquide garantit une bonne biodisponibilité à l'arrivée sur la cible biologique. Ainsi, les émulsions H/E sont utilisées pour transporter des actifs hydrophobes (vitamine B et E) à travers un milieu aqueux, tandis que les émulsions multiples E/H/E permettent de transporter des actifs hydrosolubles (vitamine G) [22]

II.1.7. Stabilité des émulsions :

Trois phénomènes peuvent être responsables de la diminution du nombre des gouttelettes constituant l'émulsion : [23]

II.1.7.1. Mouvements dus aux forces gravitationnelles :

Les deux liquides, constituant une émulsion, n'ont jamais exactement la même densité, il s'ensuit que la poussée d'Archimède n'équilibre pas le poids d'une gouttelette. Celle-ci se met donc en mouvement sous l'action d'une force **F** proportionnelle au cube de son rayon **R** :

$$F=4/3\pi R^3\Delta\rho g \quad \text{(II.1)}$$

$\Delta\rho$: la différence entre les masses volumique des deux liquides.

g : l'attraction terrestre.

II.1.7.2. Le mouvement Brownien :

Est produit par les forces thermiques ; il est dû aux collisions, anisotropes à l'échelle moléculaire, des molécules du solvant avec les gouttelettes suspensions.

II.1.7.3.La diffusion moléculaire :

Contribue également à faire disparaitre des gouttelettes de cette émulsion ; les molécules vont-elles quitter les plus petites particules pour aller rejoindre les plus grosses. [23]

Comme résultat de ces phénomènes on a :

- ***La floculation :***

La floculation a pour origine une adhésivité des gouttelettes, sont en effet animées d'un mouvement brownien, qui induit des chocs entre gouttelettes. Si une interaction attractive suffisante existe entre les gouttes ainsi mises en contact, elles restent associées. [20]

- ***Sédimentation et crémage* :**

C'est la compétition entre agitation brownienne et pesanteur aboutit à une inhomogénéité de l'émulsion laissée sans agitation. La goutte de la phase dispersée est animée d'un mouvement brownien et soumise au champ de pesanteur qui tend à imposer un mouvement vers le bas si la goutte est plus dense que la phase continue ou vers le haut dans le cas contraire. [20]

- ***Coalescence :***

Floculation, sédimentation et crémage sont des phénomènes réversibles (une agitation faible permet la dispersion). Ce n'est pas le cas de la coalescence, qui le phénomène de la dégradation ultime des émulsions. La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion : deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, la phase dispersée dé mixité. [20]

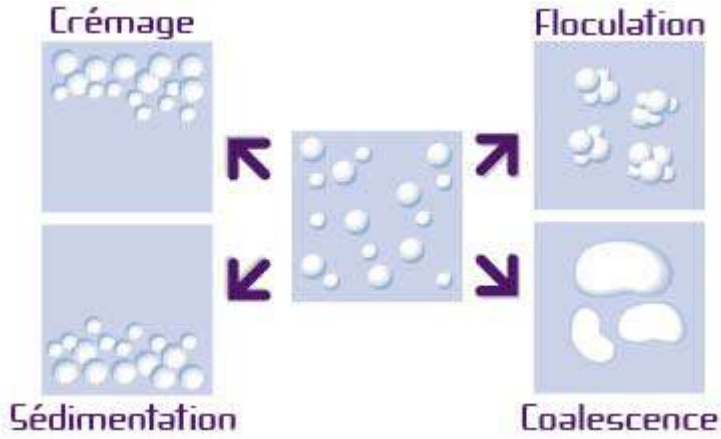


Figure II.1.5. *Principaux mécanismes de déstabilisation d'une émulsion*

II.8. Systèmes stabilisants :

Les émulsions ne peuvent être conservées que si leurs interfaces sont protégées par un système stabilisant.les trois principaux types de système stabilisants sont : [22]

II.8.1. Tensioactifs :

Les tensioactifs utilisés pour la fabrication et la stabilisation d'émulsions sont choisie en fonction de plusieurs contraintes. Leurs molécules doivent être solubles dans au moins une des phases, s'adsorber rapidement et fortement aux interfaces, contrôler les processus qui déterminent le sens de l'émulsion, protéger les interfaces de la coalescence, et enfin ne pas avoir d'interactions nocives avec d'autre composants de l'émulsion. [4]

II.8.2. Polymères :

Les avantages liés à l'utilisation des polymères sont : l'adsorption est plus forte, les couches adsorbées résistent mieux à la coalescence des gouttes, et les macromolécules adsorbées à une interface ne se transfèrent pas spontanément sur d'autre interfaces. [4]

II.8.3. Particules :

Les émulsions peuvent être stabilisées par adsorption des particules sur les surfaces des gouttelettes. Les particules sont généralement petites par apport aux gouttes. Les stabilisants les plus efficaces sont des particules minérales greffées par des chaines aliphatiques [4]

II.8.4. Les électrolytes inorganiques :

Des électrolytes inorganiques, comme le thiocyanate de potassium, sont capables de stabiliser temporairement des émulsions H/E diluées. Ils agissent vraisemblablement par adsorption à l'interface en créant une double couche électrique responsable d'interactions répulsives à longue distance (Hunter, 1989). [48]

II.1.9. Exemples :

On trouve des émulsions dans tous les domaines techniques qui requièrent le transport ou la dispersion d'huile ou de graisse dans une phase aqueuse, ou inversement le transport d'eau à travers des huiles : aliments et produits pour utilisation biologique, produits de soins personnels, et usage industriels. [4]

Emulsions alimentaires et biologiques

- Le lait est une émulsion dont la phase continue est une solution aqueuse de sucre ; la phase dispersée est formé de globules de graisses, tandis que les amphiphiles sont des protéines (la caséine).
- Les boissons chocolatées, les sauces commerciales pour salades et les mayonnaises.
- Les fluides de nutrition parentérale.

Produits de soins personnels :

- Les crèmes cosmétiques (crèmes hydratantes, solaires ou de soin)
- Certains produits pharmaceutique administrés par vois transdermique comme les anesthétique locaux.

Emulsions industrielles :

- Certaines peintures industrielles.
- Des concentrés émulsionnables utilisées en agrochimie qui sont des mélanges d'huile (le produit actif) et de tensioactif.
- Dans l'industrie des revêtements routiers,

II.2. les microémulsions :

II.2.1. Introduction :

Les microémulsions sont connues depuis longtemps puisqu'elles ont été pour la première fois par RODOWALD, en 1928.

Ce pendant, l'apparition du terme « microémulsion » se situe vraisemblablement en 1957. [1]

Depuis le début des années, 40 les microémulsions suscitent un intérêt croissant ; ceci s'explique en grande partie parce que leur utilisation dans l'industrie pétrolière offre des perspectives considérables. [24]

II.2.2. Définition :

Les microémulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et d'amphiphile qui forment une phase unique à l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse.

A l'échelle macroscopique, ces mélanges sont homogènes et transparents. Aux l'échelle microscopiques, ils sont formés de domaines d'eau et de domaines d'huile, séparés par une monocouche (film) de molécules amphiphiles. [4]

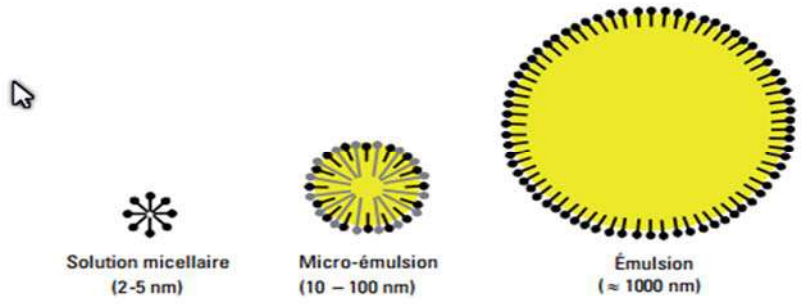


Figure II.2.1 *Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion*

II.2.3. Propriétés :

Trois propriétés expliquent l'intérêt porté aux microémulsions :

- La stabilité dans le temps, c'est une caractéristique fondamentale sans laquelle les autres sont inutilisables. Les diverses applications ne sont possibles qu'à cette condition. La limpidité, c'est un point théorique car certaines dispersions laiteuses sont stables pendant des périodes suffisamment longues.
- Une viscosité sensible à de nombreux facteurs : la viscosité de la phase externe, celle de la phase interne, la fraction volumique de la phase dispersée,

la nature de l'agent tensioactif et du film interfaciale et la distribution de taille des particules. [24]

- leur miscibilité apparente, (car il ne s'agit pas d'une miscibilité moléculaire au sens classique du terme) avec huile et l'eau ; en première approximation les déplacements seront donc assimilés à des déplacements miscible. [24]

II.2.4. Influence de différents paramètres sur la structure des microémulsions :

II.2.4.1.Ttempérature **:**

Pour une composition donnée, il peut exister une gamme de température auxquelles une microémulsion existe. En deçà et au-delà de cette gamme, cette microémulsion se transforme en émulsion, c'est à dire en système poly phasique. [46] Les microémulsions formées avec des tensioactifs non ioniques sont les plus sensibles à la température. [23]

II.2.4.2. La salinité :

Le principal intérêt des émulsions et des microémulsions est d'associer deux milieux de polarités très différentes. Il faut donc déterminer le rôle de la force ionique sur la structure des microémulsions.
Il y a une augmentation du domaine d'existence des microémulsions avec un faible ajout de sel provoqué par la diminution des interactions entre les particules, puis, lorsque la proportion de sel devient trop importante, les molécules de tensioactifs sont moins ionisés et les forces électriques deviennent faibles : le domaine des microémulsions diminue.[23]

II.2.4.3. Les cotensioactifs :

Le cotensioactif est une molécule associée au tensioactif ionique. Dans la plupart des cas on utilise un alcool, mais des amines ou des acides organiques peuvent jouer le même rôle. Le cotensioactif doit être un peu soluble dans l'huile, très peu soluble dans l'eau et ne doit dissoudre qu'une très faible proportion de tensioactif. Dans un système eau –huile-tensioactif, le cotensioactif intervient par nature et par sa concentration, le cas le plus favorable est rencontré lors que la longueur de la chaine

du surfactant est égale à la somme des longueurs cotensioactif plus l'huile. [23]

II.2.5. Utilisation des microémulsions :

Les applications des microémulsions mettent à profit leur capacité à solubiliser des quantités importantes d'huiles ou de graisses. Cependant, ces applications sont limitées par le coût, la toxicité, et les contraintes de formulation des microémulsions

Les applications plus récentes :

- En synthèse organique, on utilise des microémulsions pour permettre des réactions entre des mol écules hydrophobes et molécules hydrophiles.
- En parfumerie et en cosmétique, elles ont été mises à profit pour dissoudre des parfums et des vitamines.
- En pharmacie, elles permettent de dissoudre et de transporter des actifs très hydrophobes. Certaines microémulsions sont utilisées comme vecteurs pour faciliter le passage transcutané de médicament

II.2.6. Les microémulsions : fluides de récupération du pétrole **:**

Depuis que le pétrole est exploité, c'est-à-dire un peu plus d'un siècle, le quart de l'huile contenue dans les gisements a pu être soutiré ; les trios quarts restent au fond. [26]

Pour améliorer le drainage de l'l'huile qui reste en place après déplétion primaire du gisement. Le drainage de par le gaz ou l'eau laisse encore en place une grande quantité d'huile même l'utilisation des solutions aqueuses de polymère ou des fluides miscibles, ces méthodes peuvent ne pas être applicable pour des raisons soit technique (cas des solutions de polymères), soit économiques.

Le déplacement miscible possède une grande efficacité de déplacement puisqu'il y a suppression des forces capillaires, par contre le balayage est habituellement réduit : en effet la mobilité du fluide injecté est supérieure à celle des fluide

Une méthode de récupération du pétrole par injection d'un bouchon de microémulsion est proposée.

L'intérêt d'utiliser des microémulsions apparait alors clairement : elles permettent à la fois de contrôler le rapport des mobilités en ajustant la viscosité du bouchon et de drainer les fluides. [24]

Chapitre III

Comportement d'un système micellaire en présence des additifs

III.1. Introduction :

Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles. Bien souvent, les petites molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces et les macromolécules leurs propriétés rhéologiques. Lorsqu'elles coexistent dans un milieu, ces deux espèces peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques. [27]
L'étude des effets combinés des systèmes micellaires avec un polymère et un électrolyte ont fait l'objet de plusieurs études depuis plusieurs années à cause des applications qui peuvent en être faite en plusieurs domaines : agro-alimentaires, cosmétique, pharmaceutique, ainsi que dans l'industrie pétrolière, notamment en récupération assisté du pétrole. [28]

III.2.Généralités sur les polymères :

III.2. 1. Définition :

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.
Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines… Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène. [31]

III.2.2. Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. [31]

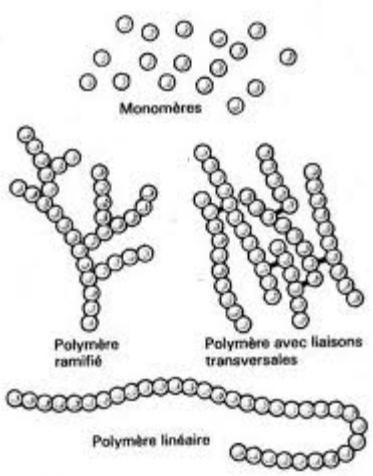


Figure III.1. *Structure des polymères*

III.2.3. Propriétés des polymères :

- ***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)

- ***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.

- ***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. [15]

III.2.4. Cycle de vie des polymères :

- ***Elaboration :***

Les polymères sont synthétisés en reliant entre elles par des liaisons covalentes des petites molécules, appelées molécules de monomère, molécules monomères ou plus simplement monomères.

- ***Formulation :***

Après leur synthèse, les polymères ne sont jamais utilisés tels quels. On leur ajoute diverses substances qui modifient leur comportement, en remplissant différentes fonctions :

- ✓ Stabilisants : le polymère ≪ pur ≫ est fragile. Il peut subir sous l'action de divers agents (chaleur, lumière, eau, radiations ionisantes, actions mécaniques lors de la transformation, etc.) des réactions de dégradation, qui se traduisent par une modification de la structure chimique (oxydation) et/ou une diminution de la masse molaire, et entraînent une altération des propriétés physiques.
- ✓ Additifs pour faciliter la transformation : lubrifiants, agents de démoulage, etc.
- ✓ Colorants : pigments minéraux (dioxyde de titane) ou organiques (noir de carbone).
- ✓ Plastifiant : pour rendre le matériau plus souple.
- ✓ Charges (carbone de calcium, mica, talc) et renforts (fibres de verre) : l'objectif peut être une réduction du coût, mais on cherche en général une amélioration des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité).
- ✓ Renforcement au choc : nodules de caoutchouc.
- ✓ Additifs anti-combustion, etc.

- ***Mise en œuvre :***

Elle peut se faire a partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar), de l'état fondu (cas le plus fréquent), de l'état caoutchouc (Soufflage de bouteilles) ou de l'état solide (étirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques).

- ***Devenir après usage :***

Élimination (mise en décharge), réutilisation ou valorisation (recyclage).

III.2.5. Polymères en solution :

III.2.5.1. Polymères neutres :

Ce sont des polymères non chargés solubles dans la plus part des cas dans des solvants organiques. De ce fait, ils sont moins utilisés que ceux chargés hydrosolubles. [47]

III.2.5.1.1. Comportement des polymères en solution :

La conformation adoptée par les chaînes de polymères dépend énormément de la nature du solvant. La concentration en polymères est également un paramètre essentiel ; aux faibles concentrations, les chaînes n'interagissent pas entre elles, elles sont isolées, la solution est 'diluée'. Lorsque la concentration augmente, les chaînes commencent à être en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime 'semi-dilué'. La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration de recouvrement c*. Enfin aux très fortes concentrations, les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est 'concentrée'. Lorsqu'il n'y a plus de solvant dans la solution, le polymère est à l'état fondu. [34]

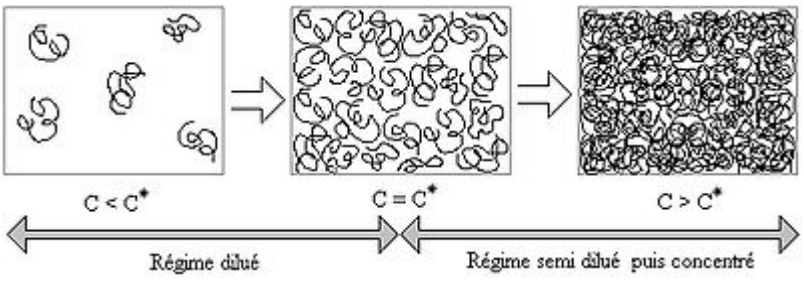


Figure III.2. *Comportement d'un polymère en solution*

III.2.5.2. Polyélectrolytes :

Les Polyélectrolytes sont des ployions portant des charges de même signe. Les chaînes sont stabilisées en solution aqueuse par les interactions électrostatiques répulsives. Ce sont des systèmes constitués de macromolécules chargées appelées macro-ions où ployions (poly-anions où poly-cations) qu'elles soient chargées

négativement où positivement. Les petites molécules ayant des charges opposées à celles du macro-ion sont appelées contre-ions.

Il peut y avoir deux types de contre-ions. Ceux libérés par les macromolécules en solution et ceux dus à un sel ajouté. On ajoute souvent un sel à la solution pour changer la force ionique et diminuer l'effet des interactions électrostatiques par écrantage des charges. Le sel ajouté introduit des ions de charges opposées à celles des macro-ions appelés contre-ions dont la présence est absolument indispensable pour garantir l'électro neutralité globale de la solution et d'autres ions portant une charge de même signe que celle portée par les ployions appelés

Co-ions. La différence dans le comportement entre les polymères neutres et les

Polyélectrolytes provient du fait qu'il existe un fort potentiel électrique au voisinage du ployions de la solution du Polyélectrolytes qui fait que de nombreuses propriétés soient modifiées.[47]

III.2.5.3. Les polymères modifiés hydrophobes:

Les polymères modifiés hydrophobes sont des polymères hydrosolubles contenant une faible quantité de groupements fortement hydrophobes. Typiquement, moins de 2% d'incorporation de monomères hydrophobes sont nécessaires afin d'obtenir un comportement associatif.

Ces segments hydrophobes sont soient des chaînes latérales, soient des chaînes greffées à la fin des macromolécules.

III.2.6. Paramètres influençant les phénomènes d'auto – association :

En milieu aqueux, les polymères associatifs (et donc les Polyélectrolytes modifiés hydrophobes) ont une forte tendance à s'auto – associer, ceci afin de minimiser le contact entre l'eau et les segments hydrophobes des polymères.

Cette auto – association se fait soit par des liaisons intramoléculaires (au sein d'une même chaîne polymère) ou des liaisons intermoléculaires (entre plusieurs chaînes polymères) ou encore par un mélange des deux types de liaisons. La préférence entre un type ou l'autre de liaisons dépend de la concentration en polymère et des caractéristiques structurales de la macromolécule comme la nature et la quantité de groupements hydrophobes D'autres paramètres influencent ce phénomène d'auto – association. Il s'agit de :

- la force ionique, la température, l'ajout de tensioactifs et le pH.

III.2.7. L'Amidon :

Depuis toujours, les amidons sont utilises dans l'industrie alimentaire, non seulement comme ingrédient nutritif mais également comme agent épaississant, liant stabilisant ou gélifiant. Synthétise par voie biochimique, source d'hydrate de carbone, l'amidon est l'une des matières organiques les plus répandues du monde végétal, où il constitue la réserve nutritionnelle des organismes. Il se présente sous forme de grains de 1 à 100 microns. Leur taille et leur forme sont caractéristiques de leur origine végétale. A la première classe se rattachent les amidons de blé, de maïs, de riz ; à la deuxième classe, la fécule de pomme de terre et de manioc. Les amidons peuvent être employés tel quel (amidon natif) ou après modifications (chimiques et/ou physiques) : amidons modifiés ou amidons prégélatinisés. [36]

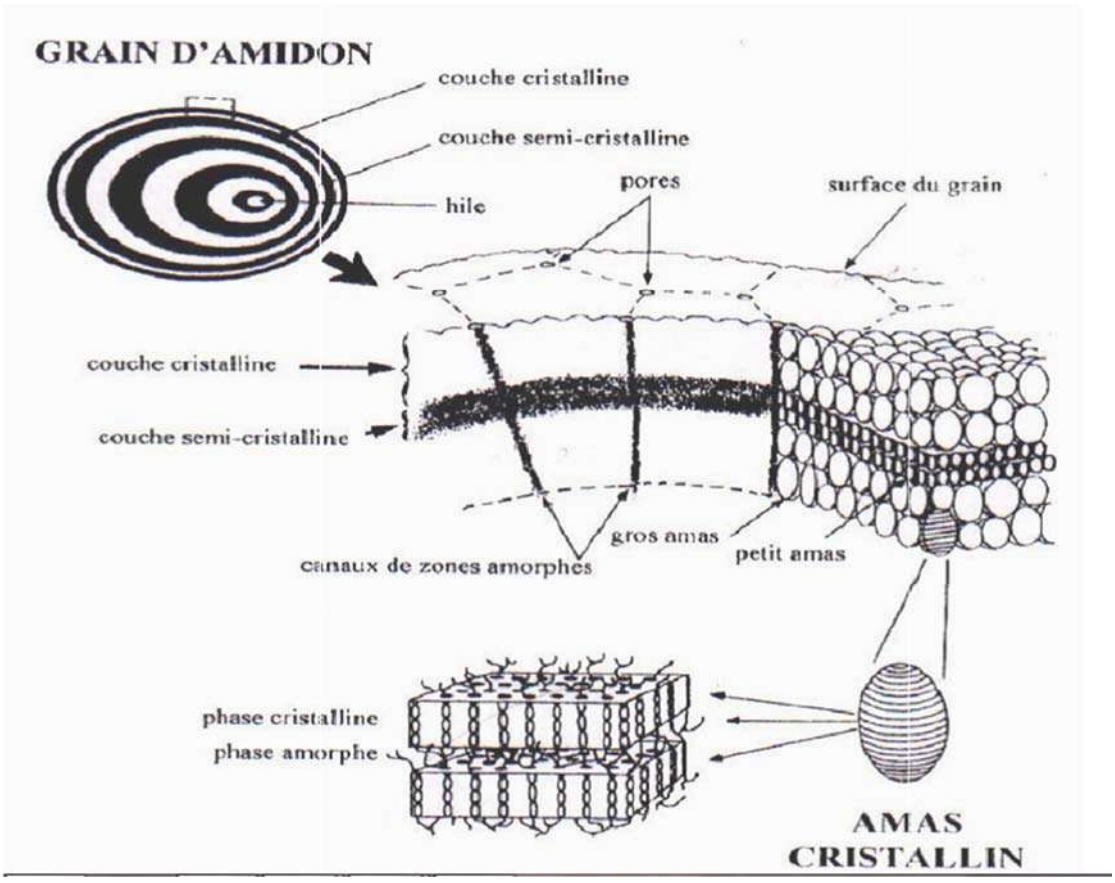


Figure III.3. *Structure et ultra-structure d'un grain d'amidon*

L'amidon est la forme de réserve glucidique des végétaux. C'est essentiellement un homopolymère de molécules de D-glucose (98 - 99%) qui sont liées par des liaisons de type α -(1,4) majoritairement (95 – 96%), et de type -α(1,6) plus rarement (4 -5 %). L'amidon est un mélange de deux homopolymères : l'amylose et l'amylopectine composés d'unités D-Anhydroglucopyranose (AGU) qui appartiennent à la famille des polysaccharides (ou polyosides) de formule chimique générale $(C_6H_{10}O_5)_n$.

L'amylose, légèrement ramifié avec de courtes branches et dont la masse moléculaire peut être comprise entre 150 000 et 600 000 g/mole. Il est constitue d'unités de D glucose liées par des liaisons de type α -(1,4).

La molécule est formée de 500 à 6 000 unités glucosyl, le degré de polymérisation moyen est de l'ordre de 500. Certaines chaines d'amylose peuvent être ramifiées par des liaisons α -(1,6) [37]

La structure d'amylose et d'amylopectine montré dans la figure III.3

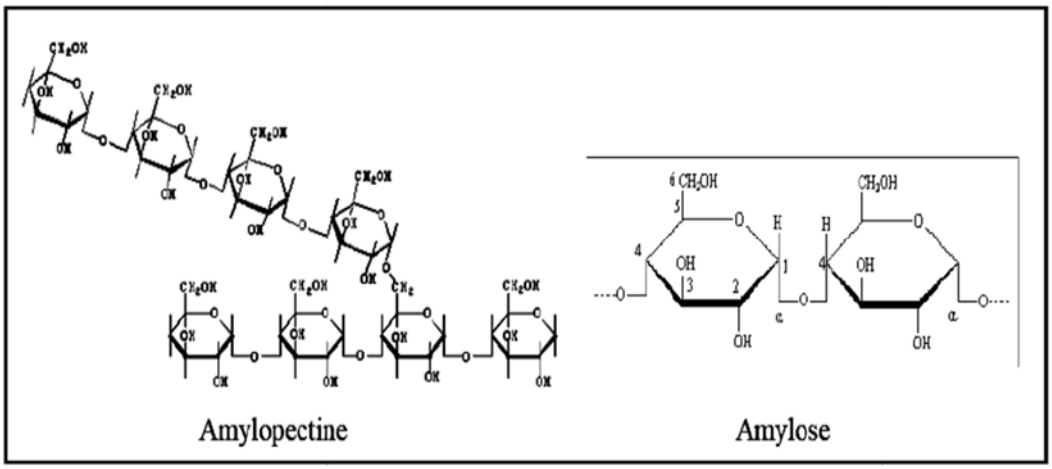


Figure III.4. *Structure chimique de l'amylose et de l'amylopectine*

III.3 Les interactions polymère -tensioactifs :

Les interactions responsables de phénomènes d'association dans les systèmes de polymère tensioactif sont principalement:

- Des interactions hydrophobes entre les molécules de tensioactif et polymère. Ce genre d'interaction sera particulièrement important pour les polymères modifiés hydrophobes.

- Des interactions hydrophobes entre les parties hydrophobes des molécules tensioactives.
- Des interactions hydrophobes entre les molécules de polymère.
- Des interactions électrostatiques entre les molécules de polymère.
- Des interactions électrostatiques entre les molécules de polymère et de tensio-actifs; ils peuvent être répulsive ou attractive, selon que les molécules ont des charges similaires ou opposées.
- Interactions électrostatiques entre les parties hydrophiles des molécules de surfactant. Ces interactions répulsives sont fortement défavorables pour la micellisation des surfactants.

Pour les différentes interactions mentionnées, la principale force motrice de l'association dans le système polymère/surfactant, en général provient des interactions hydrophobes entre les molécules tensioactives.
Pour les polymères hydrophobes, les interactions hydrophobes entre le polymère et chaînes alkyle tensioactifs, vont contribuer plus ou moins fortement, en fonction du système. [29]

III.4. Influence de polymère :

Deux illustrations de l'interaction entre les polymères et les agents tensio-actifs sont autorisées. La première décrit l'interaction en termes d'association de l'agent tensioactif avec le polymère dans une solution aqueuse (qui est favorisé pour les polymères des groupes hydrophobes).

Le deuxième décrit l'introduction en termes de micellisation des molécules de tensio-actif sur la chaîne de polymère. [30]

Afin d'améliorer la rhéologie et les propriétés de surface de ces systèmes, les agents tensio-actifs peuvent être combinés avec un ou plusieurs polymères, qui peuvent être ou non amphiphile. Les propriétés requises pour de tels systèmes sont souvent en contraste. Ils doivent conférer une viscosité très élevée à la formulation et à préserver les propriétés rhéologiques et les propriétés de surface lors de leur utilisation. L'interaction polymère - agent tensio-actif peut se faire de deux façons. Dans le premier, le polymère est considéré comme étant l'influence de l'agent tensio-actif, dans le second mode, l'agent de surface considéré comme la substance influencée par

le polymère. En le premier cas, le tensioactif est adsorbé sur les sites de polymère, ce qui perturbe la formation des micelles de tensioactifs en variante, dans le second cas, l'association de molécules tensioactives avec des macromolécules facilite le phénomène de micellisation. [33]

III.5 Concentrations caractéristiques de l'interaction polymère-tensioactif :

Dans un système de concentration fixe en polymère dans lequel sont ajoutées des quantités croissantes de tensioactifs, Jones a défini en 1967 deux concentrations critiques en tensioactif que nous appellerons CAC (concentration d'agrégation critique) et X2 (concentration de saturation de polymère).[32]

III.5.1 Concentration d'agrégation critique :

La CAC, est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit. L'agrégation a ici le sens de formation d'agrégats de tensioactifs, c'est-à-dire de micelles liées au polymère. La CAC est toujours plus faible que la CMC.
Plusieurs méthodes ont été utilisées afin de déterminer la concentration d'agrégation critique, telles que la mesure du tensiomètre, et la conductimètre**.**

III.5.2 Concentration de saturation :

C'est la concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé de tensioactifs, elle indique aussi le début de formation de micelles libres non liées au polymère. [32] notée aussi PSP (point de saturation de polymère en tensioactif).

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour identifier la nature de ces interactions, telles que les mesures de rhéologie, de viscosité, de conductivité, de potentiomètre, de tensiométrie, …etc. [47]

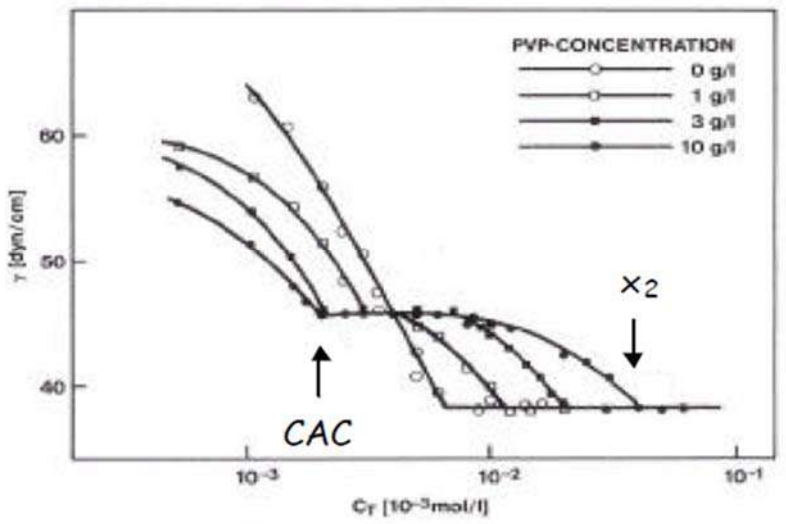


Figure III.5. *Tension de surface de solutions aqueuses de SDS pour différentes concentrations en PVP D'après [Lange 1971] [38]*

III.6. Structure du complexe polymère neutres-tensioactifs anioniques :

La structure permettant de relaxer une partie des deux contraintes décrites envisagée par différents auteurs est appelée structure de chapelet. Elle est constituée d'une macromolécule décorée de micelles de tensioactifs (Figure III.3) [Shirahama 1974, Cabane 1977]. Cabane et Duplessix ont étudié en détails par diffusion des neutrons aux petits angles la structure de complexes POE-SDS [Cabane 1982, 1985 et 1987]. Ils en déduisent en particulier la stœchiométrie des chapelets ainsi que les différentes tailles caractéristiques associées tant du point de vue du polymère que du tensioactif. [35]

Il y a aussi celle donnée par Chu et al selon laquelle les tensioactifs se fixent sur les chaînes de Polyélectrolytes qui s'effondrent. Il peut se former des structures en colliers de perles (figure II. 9) où les chaînes de Polyélectrolytes s'enroulent autour d'une ou plusieurs micelles. [47]

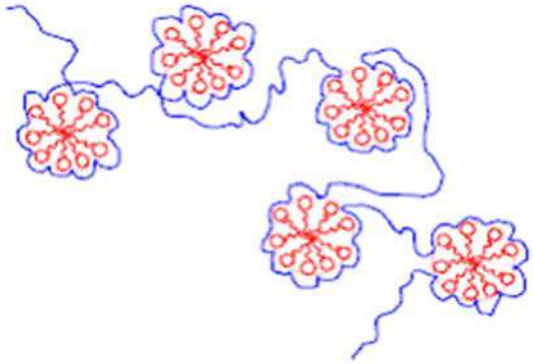


Figure III.6. *Représentation schématique de la structure de chapelets*

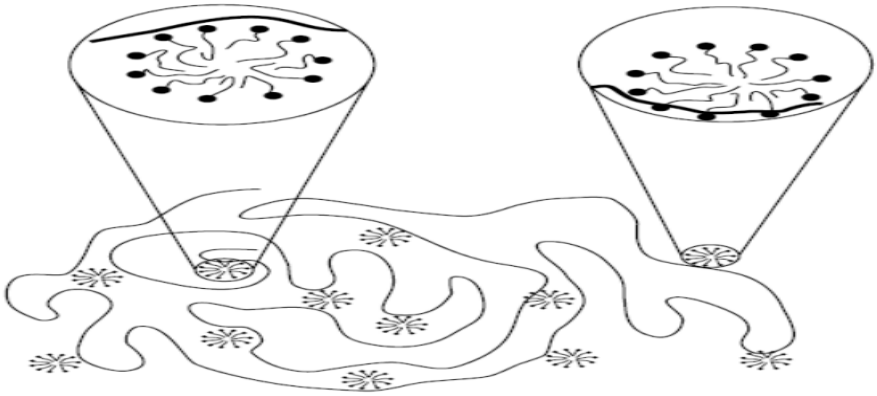


Figure III.7. *Model (colliers de perles) d'association polymère – tensioactif [47]*

III.7. Paramètres influençant la complexe polymère-tensioactif :

- La concentration en polymère: La CAC augmente avec la concentration en Polymère. Ceci est expliqué par le fait que les molécules de tensioactif sont distribuées sur un grand nombre de chaînes quand le nombre de chaînes de polymère en solution est grand.

- La concentration en tensioactif: La viscosité des solutions chute avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. Les complexes deviennent hydrophobes et peuvent précipiter par la suite.

- La force ionique: Une augmentation de la force ionique induit une augmentation de la valeur de la CAC. Un sel écranté les interactions électrostatiques entre le polyion et le tensioactif de charges opposées. En fait, la CMC nécessaire pour l'auto–agrégation

du tensioactif et du polymère est atteinte à une concentration totale en tensioactif plus élevée ce qui entraîne une augmentation de la CAC

- La densité de charge du polymère: Un polymère fortement chargé fixe sur sa chaîne plus de molécules du tensioactif qu'un polymère faiblement chargé.

- Le caractère hydrophobe du tensioactif. Les tensioactifs ayant une longue chaîne hydrocarbonée se complexent ainsi plus fortement aux polyions que ceux ayant une chaîne plus courte.
- La température. [32]

III.8. Conclusion :

Mélanger des tensioactifs avec des polymères de charge opposée est une pratique industrielle courante : on utilise les tensioactifs pour contrôler les propriétés de surface et le polymère pour contrôler la rhéologie du fluide. Les applications sont nombreuses dans le domaine des cosmétiques et de l'agroalimentaire et très prometteuses dans le domaine de la santé (en particulier en thérapie génique). Bien que la formation de complexes polymères-tensioactifs soit très étudiée depuis de nombreuses années, leurs propriétés sont encore loin d'être comprises d'un point de vue fondamental.

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV.1. Introduction :

L'étude des interactions qui existe dans un système polymère/tensioactif, a fait l'objet de plusieurs travaux et recherche dans de nombreux domaines. L'objectif de ce travail, consiste en une caractérisation physico-chimique et rhéologique des solutions de polymère et de tensioactif, c'est donc une étude des effets combinés de deux types de tensioactifs (SDBS et CTAB) en présence d'un polymère (amidon). Ce travail comporte deux parties:

Dans la première partie on étudie le système polymère /tensioactif.

Dans la deuxième partie on étudie le même système avec l'ajout de l'huile.

IV.2. Matériels et produits utilisés :

IV.2.1.Les produits :

A. Les tensioactifs :

- ***SDBS* :**

Le dodécylbenzène sulfonate de sodium ; est un tensio-actif anionique contenu haute avec des propriétés de détergence, l'humidification, le moussage, émulsifiât et dispersât. Il a la capacité de moussage fort et détergence et est facile à composer avec divers additifs. Sa biodégradabilité est supérieure à 90%.
Il est non toxique, inodore et complètement soluble dans l'eau et un dispersant de rendement élevé pour l'émulsifcation avec l'effet anti-électrostatique remarquable.[41] Il provient de chez Fluka

Formule moléculaire : $C_{18}H_{29}Na\ SO_3$

Aspect : de couleur jaune pale.

Masse moléculaire : 348g/mole.

Pureté : 90%

Sa formule chimique est :

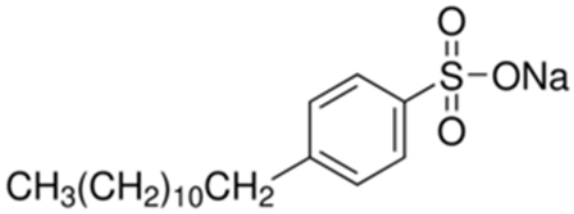


Figure IV.1. *Formule chimique de SDBS*

- ***CTAB* :** bromure d'hexadécyltriméthylammonium

Formule moléculaire brute **:** $(CH3)_3N(CH_2)_{15}CH_3Br$

Apparence : Solide poudreux cristallin, blanc

Propriétés physiques :

Etat physique : solide

Masse molaire **:** 364.00 g/mol

Point de fusion **:** 240,00 °C

Propriétés toxicologique :

Ce produit est absorbé par la peau et les voies digestives.

Effets aigus :

Irritation grave de la peau, des yeux (brûlures graves) et les membranes muqueuses; l'inhalation des poussières peut irriter les voies respiratoires; on se réfère à la toxicité des détergents cationiques: si ingéré: nausées, vomissements, corrosion de l'œsophage, collapsus, hypotension, convulsions, coma, mort possible. [40]

Effets chroniques :

Les solutions aqueuses à 10% sont corrosives pour les membranes muqueuses (nécrose possible), les yeux (conjonctives) et la peau. [39]

Le CTAB est un détergent utilisé comme produit désinfectant dans l'industrie et les hôpitaux. Cette molécule est amphiphile, elle possède une tête hydrophile Br^- chargée négativement et d'une longue chaîne hydrophobe $(CH3)_3N(CH_2)_{15}CH_3$ est chargée positivement. Le détergent peut donc s'insérer à l'interface eau-lipide et détacher facilement les graisses d'une surface. [40] Il provient de chez Fluka.

Sa formule chimique est :

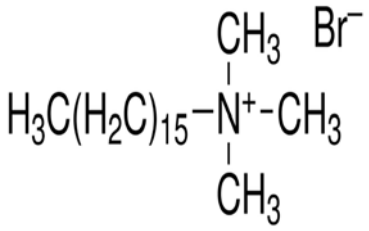


Figure IV.2. *Formule chimique de CTAB*

B. L'Amidon :

Pour les polymères on a utilisé un seule type de polymère c'est l'amidon est un glucide complexe (polysaccharide) sa formule chimique brute est (C6H10O5) n composé d'un mélange de deux polymères de glucose (c'est à dire un enchainement de beaucoup de molécules de glucose) :

L'amylopectine : C'est un polymère ramifié (c'est à dire que plusieurs chaînes latérales se raccorde a une même chaine principale, Cette molécule s'organise en hélice, c'est le principal composant de l'amidon Environ 75% de la molécule d'amidon

L'amylose : C'est un polymère non ramifié, qui s'organise en forme d'hélice, c'est le composant secondaire de l'amidon (Environ 25% de la molécule d'amidon)[31]

Aspect : L'amidon a l'aspect d'une poudre blanche inodore



Figure IV.3*. L'amidon*

Sa formule chimique est :

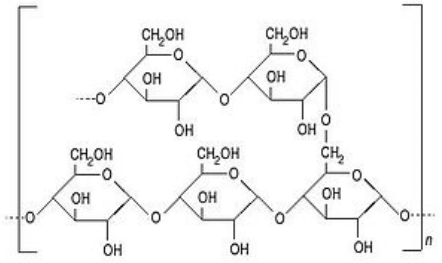


Figure IV.4. *Formule chimique de l'amidon*

C. l'huile :

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

–Acides gras 1%

Le reste étant composé essentiellement des Stérols, phénols.

- Dialcools tri terpéniques.

- Vitamines : A, D, E, K.

-Cires.

-Matières volatiles. [42]

Les caractéristiques de l'huile d'olive sont les suivantes : -point de fumée : 210 °C contre 180 °C pour la température normale friture -densité : 0,92 (1 litre d'huile d'olive pèse environ 920 grammes) ; -apport calorique : 9 kcal par gramme ;[43]

IV.2.2. Description du matériel :

- ***Tensiomètre*** **:**

Les mesures de tension superficielle et interfaciale ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre par la méthode de l'arrachement de l'anneau.

Mode opératoire :

- Placer un petit cristallisoir rempli de solution sur un support élévateur et suspendre le dynamomètre (100 mN) au-dessus du liquide.
- Suspendre l'anneau à l'extrémité inférieure du dynamomètre et fixer le manchon mobile face au zéro (anneau "mouillé" dans l'air).
- Immerger complètement l'anneau en relevant le support.
- Abaisser lentement le support afin de sortir l'anneau du liquide. Le dynamomètre s'allonge sous l'effet des forces de tension superficielle.
- On soulève lentement l'anneau et, au moment de son arrachement de la surface du liquide, on mesure la force F. On en déduit une valeur de γ. [44]

$$F=4\pi r\gamma \qquad \text{(IV.1)}$$

Avec :

F : la force en mN

r : le rayon en mm

γ est la tension superficielle en dyne/cm.

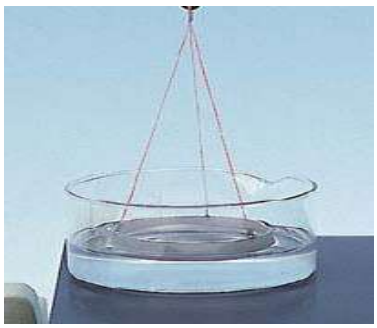


Figure IV.5. *Mesure de la TS par L'arrachement de l'anneau*

- ***Turbidimètre*** **:**

La turbidité est la réduction de la transparence (limpidité) due à la présence de matières en suspension non dissoutes. C'est la diffusion de la lumière incidente par

les particules dans l'eau qui provoque sa turpitude. Elle est exprimée en UTN (Unité de Turbidité Néphélométrique).

τ : turbidité en NTU [45]

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

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

La sélection de plage de mesure de 0.001…1000 NUT, se fait automatiquement. Chaque appareil avec son mode d'emploi succint intégré est livré avec 3 cuves vides et 3 étalons (0.02−10.0−1000 NUT).[15]



Figure IV.6. *Le turbidimètre*

IV.3. Préparation des mélanges:

IV.3.1. Les solutions de tensioactifs :

Les solutions de tensioactifs préparées ont été choisies de telles sorte que tout le domaine des concentrations se situant au dessus et ou dessous de la cmc de chaque tensioactif soit balayé. Notons ici, que la cmc des tensioactifs utilisés (SDBS, CTAB) correspond à C3 (Voir tableau IV-1). Les autres concentrations sont données dans le même tableau.

Tableau IV.1 : Domaine des concentrations en tensioactifs

Concentration g/l	C1	C2	C3	C4	C5
SDBS	0.1	0.4	0.523	2	5
CTAB	0.05	0.2	0.364	1	3

IV.3.2 Préparation des solutions de polymères :

Les solutions de polymère ont été choisies d'après la littérature [28], ce choix est fait, surtout, en raison de la disponibilité de ce derniers mais aussi parce qu'il est très utilisés en pratique. Ce dernier est consigné dans le tableau suivant.

Tableau IV.2. Domaine des concentrations en polymère

% massique	C1	C2	C2	C3	C4
Amidon	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

Pour chaque solution de tensioactifs on prépare cinq solutions de polymère ; les solution polymère/tensioactifs sont présentées dans les tableaux (IV.3) et (IV.4) .

Pour le système polymère/tensioactif/huile on ajoute l'huile à toutes les solutions du système polymère/tensioactif préparées précédemment de telle façon d'obtenir un mélange qui contient 50% huile et 50% de solution polymère/tensioactif.

N °de la solution	***Amidon : (%massique)***	***SDBS : (g/l)***
1	**0.1%**	0.1
2		0.4
3		0.523
4		2
5		5
6	**0.2%**	0.1
7		0.4
8		0.523
9		2
10		5
11	**0.3%**	0.1
12		0.4
13		0.523
14		2
15		5
16	**0.4%**	0.1
17		0.4
18		0.523
19		2
20		5
21	**0.5%**	0.1
22		0.4
23		0.523
24		2
25		5

Tableau IV.3 *.composition des solutions du système : amidon/SDBS*

N °de la solution	**Amidon : (%massique)**	**CTAB : (g/l)**
1	**0.1%**	0.05
2		0.2
3		0.364
4		1
5		3
6	**0.2%**	0.05
7		0.2
8		0.364
9		1
10		3
11	**0.3%**	0.05
12		0.2
13		0.364
14		1
15		3
16	**0.4%**	0.05
17		0.2
18		0.364
19		1
20		3
21	**0.5%**	0.05
22		0.2
23		0.364
24		1
25		3

Tableau IV.4. Composition des solutions du système amidon/SDBS

Etudes physico-chimique des systèmes polymère/tensioactif :

L'objectif de cette étude est la détermination des interactions qui peuvent exister par en utilisant des méthodes physico-chimiques (turbidité, tension superficielle et tension interfaciale) par le biais des interprétations des résultats de mesures

IV.4. la tensiométrie :

IV.4.1.. Détermination de la cmc et la cac par tensiométrie :

La tension superficielle est une propriété physico–chimique qui permet de caractériser la concentration micellaire critique d'une solution aqueuse contenant un tensioactif mais aussi un mélange contenant un polymère la caractérisation se fait par des mesures de la tension superficielle d'un tensioactif seul ensuite d'un mélange tensioactif / polymère.

IV.4.1.1. La tension superficielle d'un tensioactif :

Les figures (IV.8) et(IV.9) représentent la variation de la tension superficielle des solutions de SDBS et de CTAB à différentes concentrations:

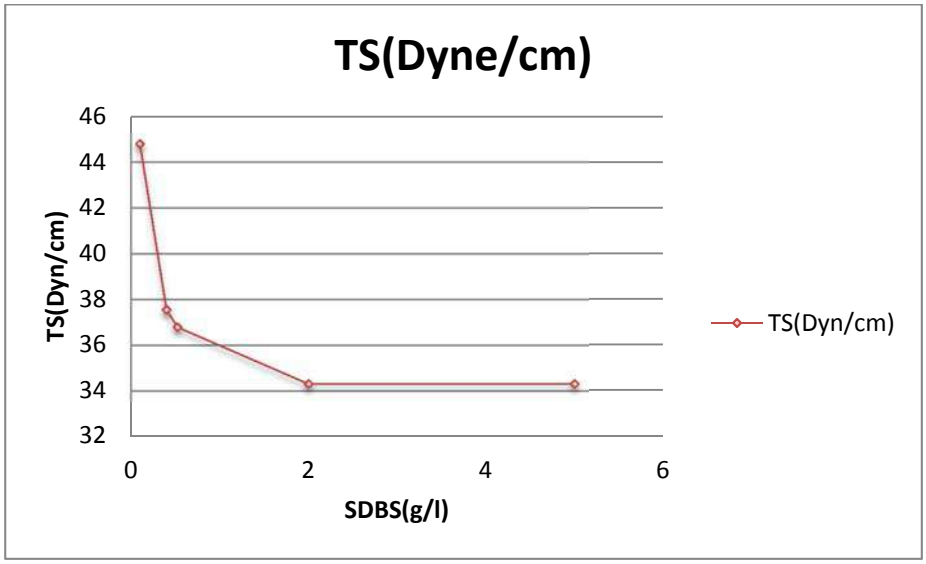


Figure IV.7. *Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS.*

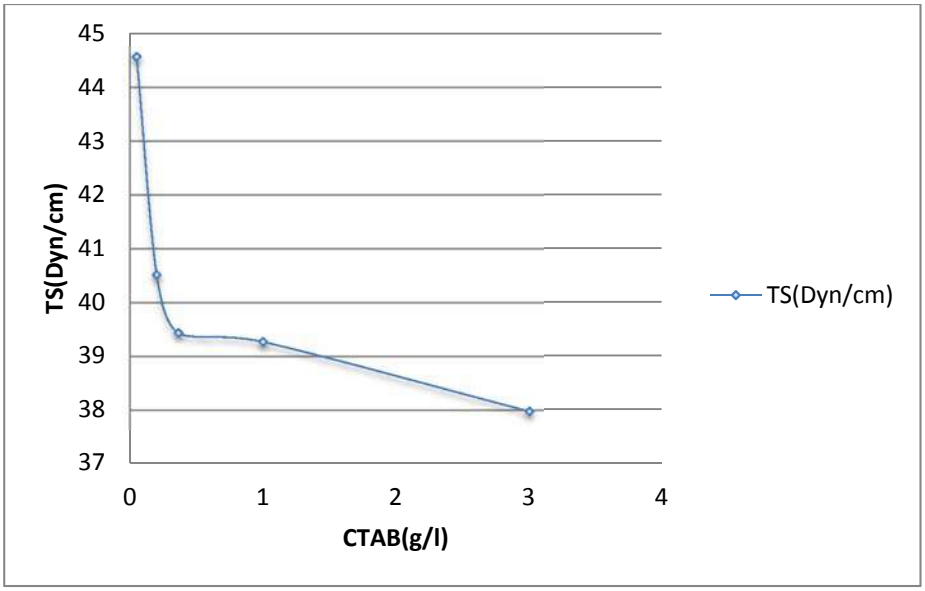


Figure IV.8. *Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en CTAB.*

D'après ces deux courbes, la tension superficielle diminue avec la concentration en tensioactif. Quand on introduit du SDBS, il va diminuer la tension superficielle en empêchant les molécules d'eau de se regrouper. En effet, sa tête hydrophile s'interpose entre les liaisons hydrogène des molécules d'eau. (Figure IV.7)

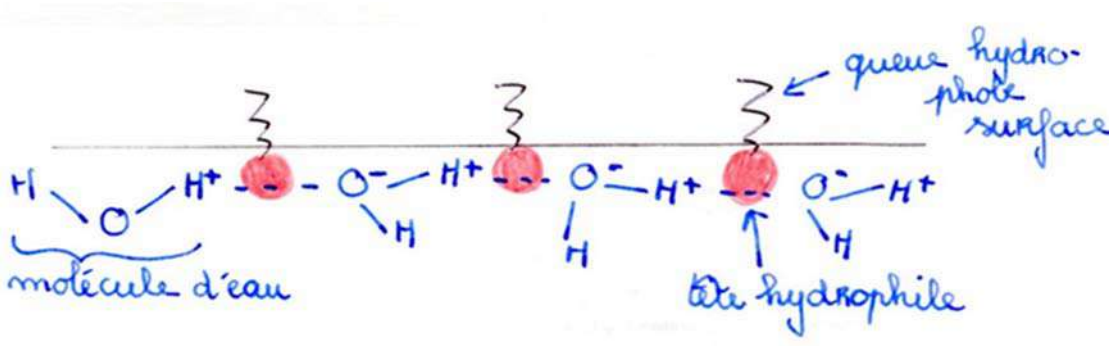


Figure IV.9. *La rupture des liaisons entre les molécules d'eau par l'introduction de tensioactif*

La diminution est due à l'occupation de l'aire superficielle par les monomères de tensioactif jusqu'à saturation de la surface superficielle (valeur minimale de la tension superficielle qui correspond à la c m c de tension actif.

Au delà de cette valeur la tension superficielle reste pratiquement constante, et chaque augmentation de la concentration en TA contribue à la formation des micelles.

IV.4.1.2: La tension superficielle des polymères :

Pour étudier la tension superficielle des polymères, nous avons utilisé une gamme de concentration de 0.1% jusqu'à 0.5%. [28]Les figures (IV.10. et IV.11) représentent les différentes allures:

La tension de surface ou superficielle est une autre méthode de détermination des interactions entre les polymères hydrosolubles avec les tensioactifs. A partir des courbes obtenues, on peut aussi localiser la c a c (concentration d'agrégation critique) et la PSP (concentration de saturation en polymère. La méthode tensiométrique peut aussi être utilisée pour expliquer les phénomènes de micellisation des solutions de surfactants, des modifications de cette dernière.

La tension superficielle d'un système contenant plusieurs constituants peut être évaluée les relations classiques sur les propriétés interfaciales. Une formulation adoptée est celle est celle proposée Par GIBBS, elle est représentée par l'équation IV.2

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \qquad \text{(IV.2)}$$

Où γ, Γi, et μi représentent la tension interfaciale, l'excès superficielle et le potentiel chimique du constituant i dans le mélange ($\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i$;

μ_{i0} est son le potentiel chimique standard et a_i son activité.

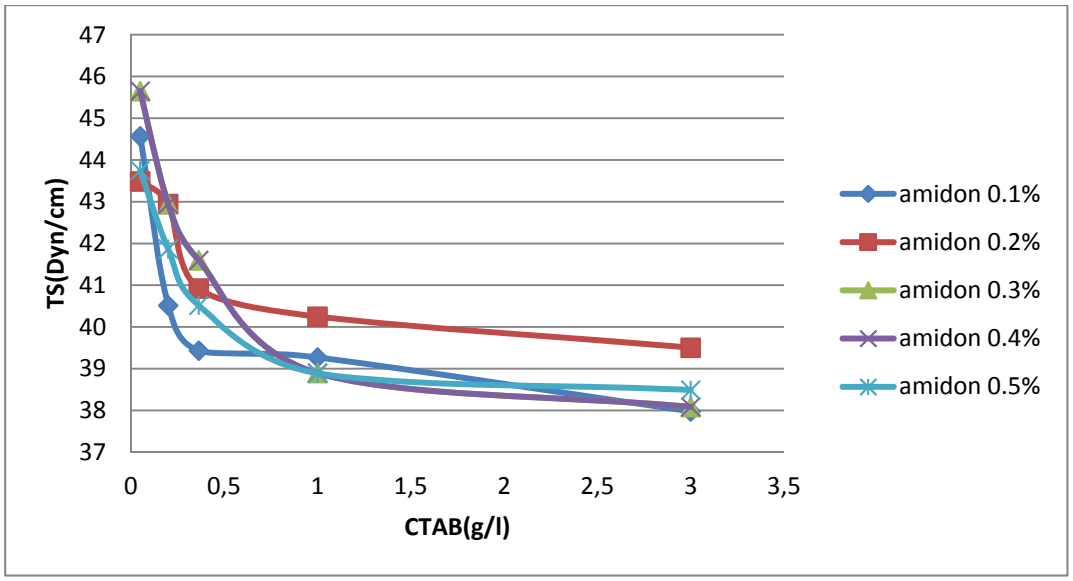


Figure IV.10. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon.

D'après la figure (IV.10), il y a une forte diminution de tension superficielle entre 0 et 0.5 g/l c'est l'intervalle ou se situe la CAC c'est la concentration d'agrégation critique ou la d'association est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre l'amidon et le CTAB se produit.

Ensuite il y a le changement de l'allure des courbes à des concentrations supérieurs mais toujours au voisinage de la CAC, dans ses concentrations il y a le phénomène d'association entre les molécules du CTAB et les chaine de l'amidon, après la saturation des molécules de l'amidon en tensioactif, les molécules de CTAB libres tendent à former des micelles libres.

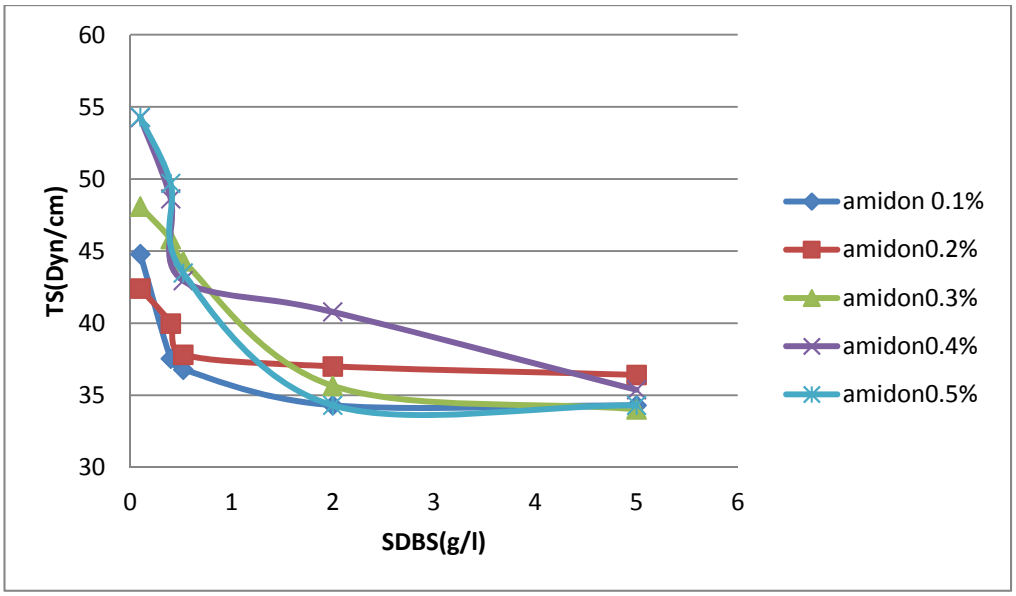


Figure IV.11. *Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de SDBS en présence de l'amidon*

Dans la figure (IV.11), et comme le CTAB, il y a aussi une forte diminution de tension superficielle entre 0 et 1 g/l de SDBS là où se trouve le point d'agrégation ensuite l'allure reste presque constante entre1et5 g/l.

Pour des concentrations choisies en amidon, les courbes de la figure (IV.12) 0.2% d'amidon, et la figure(IV.13) 0.1% d'amidon, présentent les mêmes allures.

La courbe de figure (IV.12) donne l'évolution de TS de SDBS en fonction de la concentration. D'après cette courbe on constate une diminution de la tension superficielle jusqu'à une valeur inferieur à 0.523g/l suivie par une tension superficielle constante.

La courbe de figure (IV.13) donne l'évolution de TS de CTAB, montre que la tension superficielle est fortement diminuée jusqu'à la valeur (0.364g/l). Ensuite une faible diminution, presque constante. Puisque l'amidon est de 0.1% une faible concentration, on remarque que la cac est proche de la cmc.

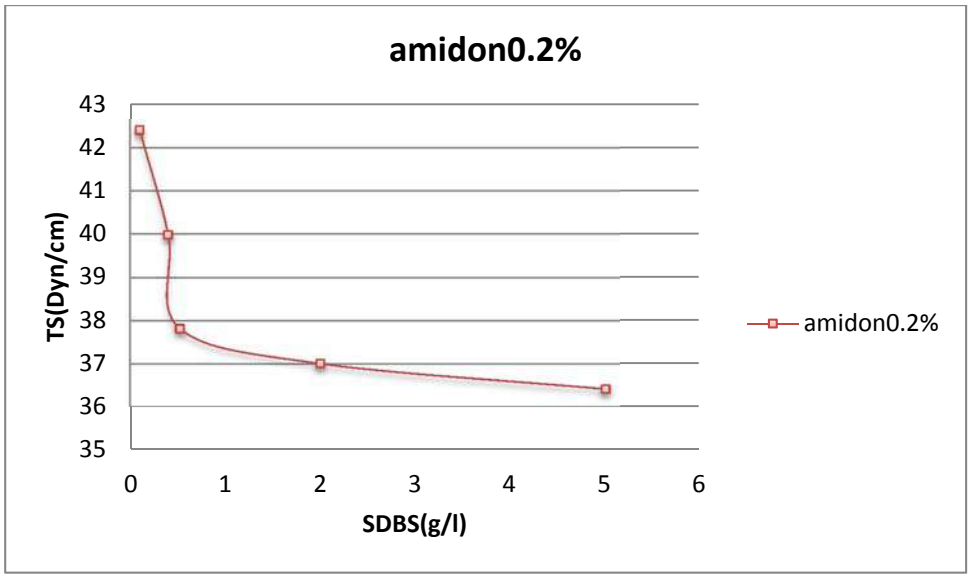


***Figure IV.12**. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de SDBS en présence de 0.2% d'amidon.*

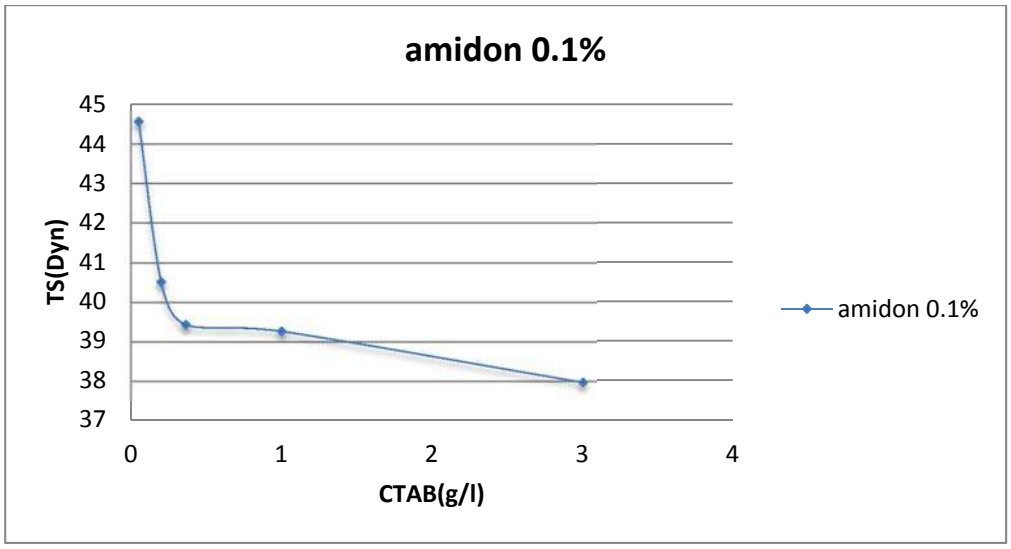


***Figure IV.13**. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de CTAB en présence de 0.1% d'amidon.*

IV.4.1.3. effet de polymère sur la tension superficielle:

Dans cette partie, on a deux situations : l'effet de l'amidon en présence de SDBS et l'effet de l'amidon en présence de CTAB, pour les deux tensioactifs on a pris trois concentrations de tensioactifs : avant la cmc ; à la cmc; et après la cmc ; pour le SDBS : 0.1, 0.523, et 5 g/l et pour le CTAB : 0.05, 0.364 et 3 g/l.

Les figures (IV.14) et (IV.15) représentent la variation de tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon, On a pris les solutions de tensioactifs avant la cmc. A une concentration plus faible que la cmc, les tensioactifs se trouvent généralement sous forme de monomères. Comme montrent les figures il ya une diminution de la TS avec l'augmentation de la concentration de l'amidon à un certains valeurs, ensuite l'augmentation de la TS. Ce ci est du au forces de viscosité qui vont ralentir le déplacement des molécules de l'SDBS vers la surface.et la quantité insuffisante de tensioactifs pour occuper toute cette surface.

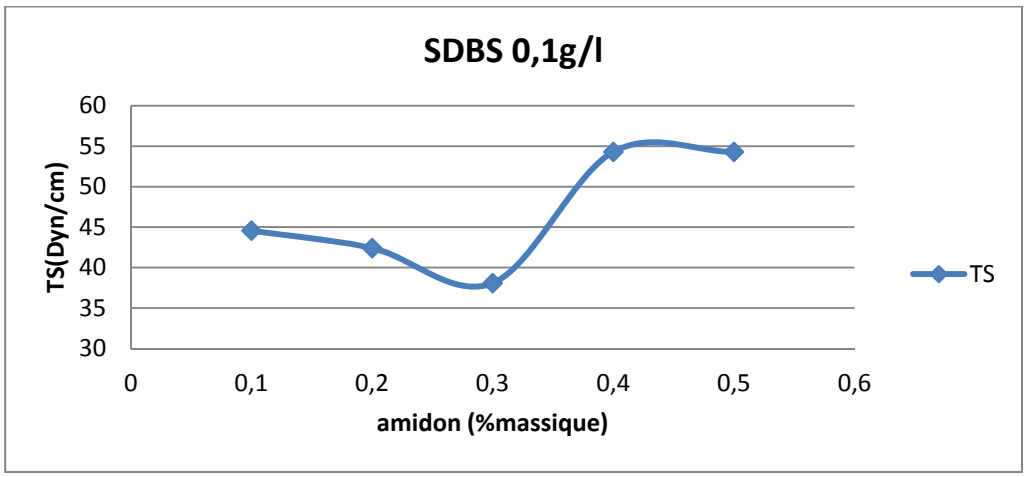


***Figure IV.14**. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 0.1 g/l SDBS*

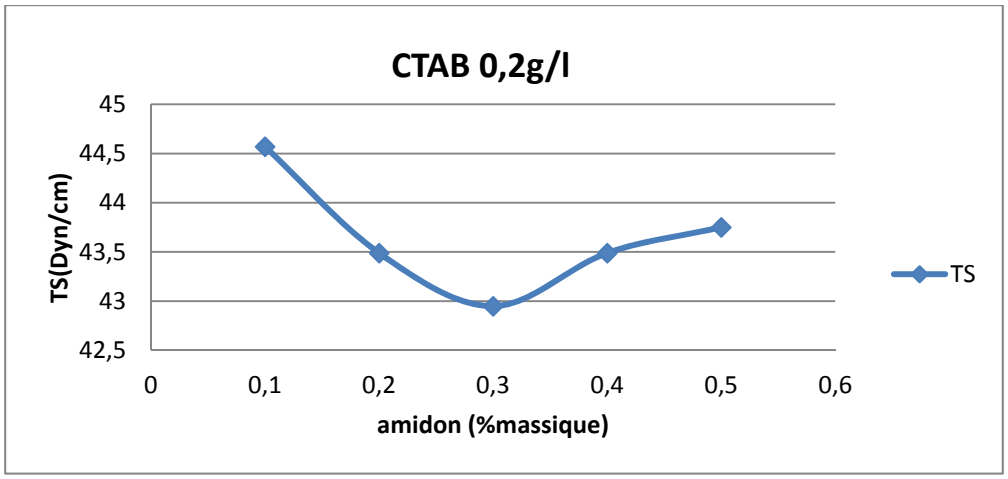


***Figure IV.15**. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 0.2g/l CTAB*

Pour des concentrations de tensioactifs fixés à la cmc, pour cette concentration, Les plus petits agrégats de tensioactifs apparaissent spontanément. Les figures (IV.16 et IV.17) montrent que la tension superficielle à ces concentrations augmente avec l'augmentation de l'amidon.

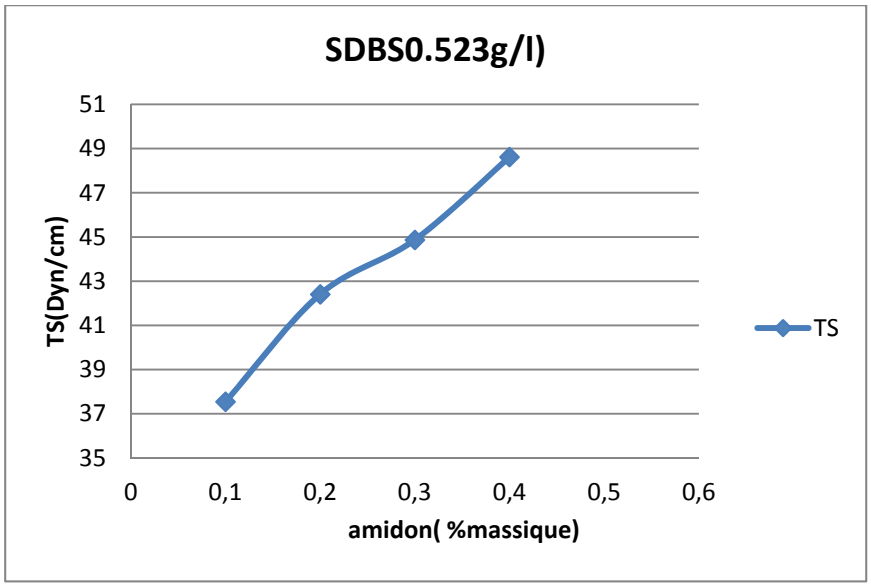


Figure IV.16. *Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 0.523 g/l SDBS*

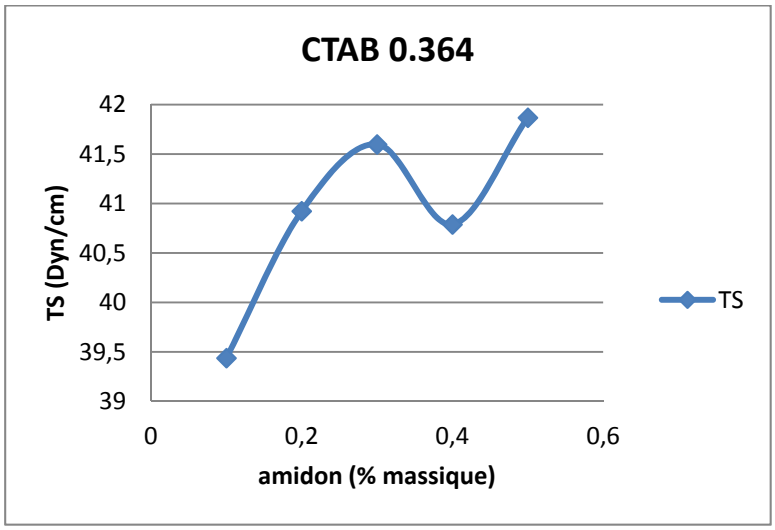


Figure IV.17. *Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 0.364g/l CTAB*

Les polymères sont utilisés pour augmenter la viscosité des solutions, l'objectif de cette partie du travail est de déterminer l'influence des polymères sur les comportements des systèmes contenant des tensioactifs.

Ces propriétés servent identifier un système fluide et le classer dans sa catégorie. Sachant que la rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement et/ou de la déformation des fluides sous l'action d'une contrainte, son intérêt est rendu évident par l'apparition de substances au comportement complexe: pâtes, boues, dispersions.

L'analyse des figures (IV.17 et IV. 18) où on a utilisé des concentrations de tensioactifs au dessus de la cmc.

Au-delà de ces concentrations, le liquide est saturé en tensioactifs monomères Les molécules de tensioactif en excès s'auto - associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau.

Avec l'ajout de polymère, une augmentation de la TS à une certaine concentration, ensuite la diminution de la TS pour les deux tensioactifs.

Au début il ya la formation du complexe polymère/ tensioactif c'est la concentration d'agrégation critique CAC. Cette CAC représente donc le tout début de l'association polymère tensioactifs, la concentration à laquelle la fixation des tensioactifs sur les chaînes devient coopérative.

La fin des interactions entre le polymère et le tensioactif est marquée par la concentration de saturation (point de saturation de polymère en tensioactif) il y a les molécules libres qui tendent à former des micelles libres.

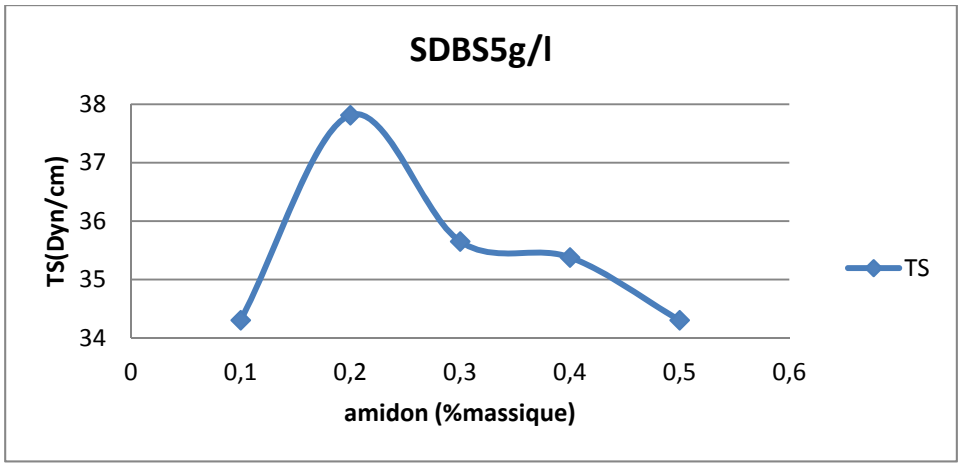


***Figure IV.18**. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 5g/l SDBS*

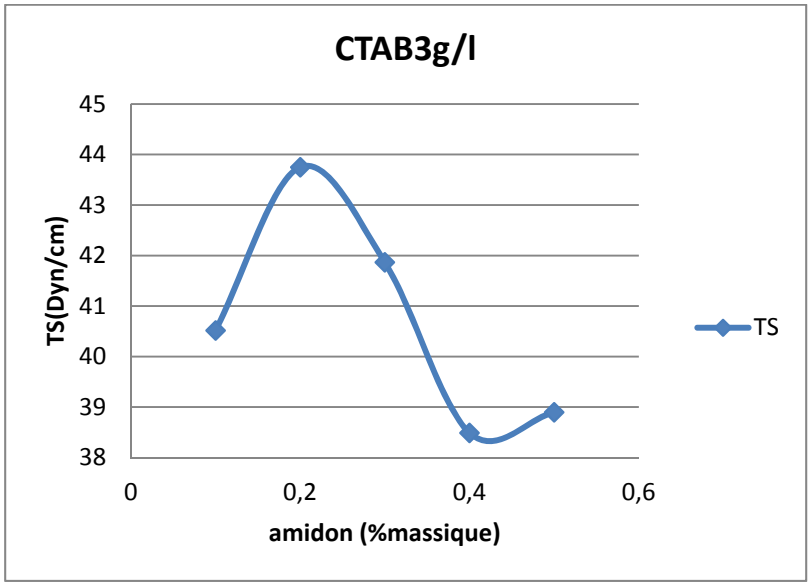


***Figure IV.19**. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon. Pour 3 g/l CTAB*

IV.4.1.4. effet de l'huile sur la tension superficielle :

Les figures (IV.15et IV.16) représentent l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration de tensioactifs, en présence de l'amidon et de l'huile on s'intéresse de tension interfaciale.

Lorsque deux liquides (A et B), sont non miscibles, ils forment deux phases distinctes

S'ils sont non miscibles, c'est que les molécules se repoussent. Les molécules situées à l'interface sont donc soumises :

- Pour les molécules de A :

à une attraction vers l'intérieur du liquide A ;

à une répulsion de la part des molécules de B ;

- pour les molécules de B :

à une attraction vers l'intérieur du liquide B ;

à une répulsion de la part des molécules de A.

On voit donc que la résultante des forces est située vers l'intérieur de chacun des liquides dans tous les cas.

Alors dans ce cas on obtient :

Soit l'huile forme une couche au-dessus de l'eau ;

Soit l'huile forme des gouttelettes au sein de l'eau (émulsion).

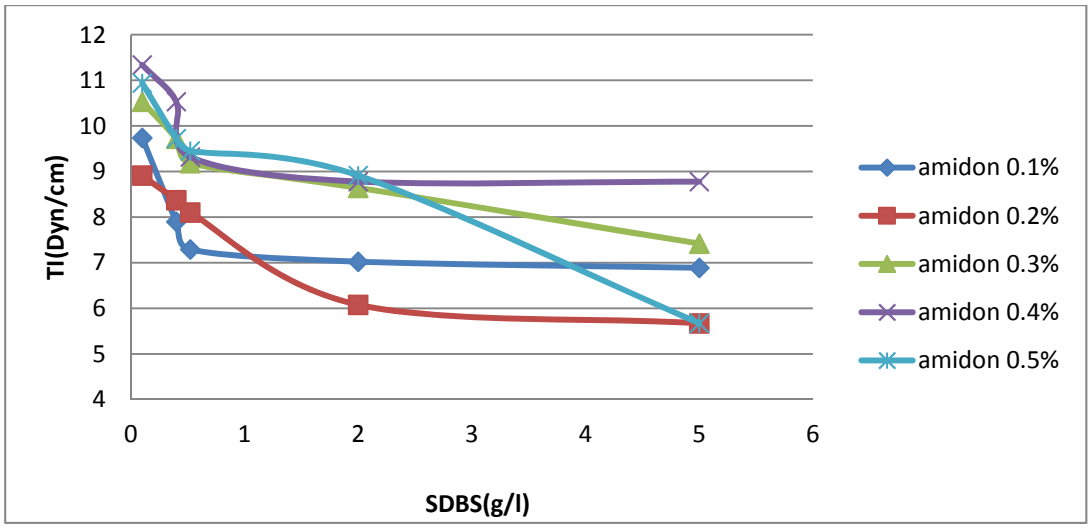


Figure IV.20. *Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de SDBS en présence de l'amidon et de l'huile.*

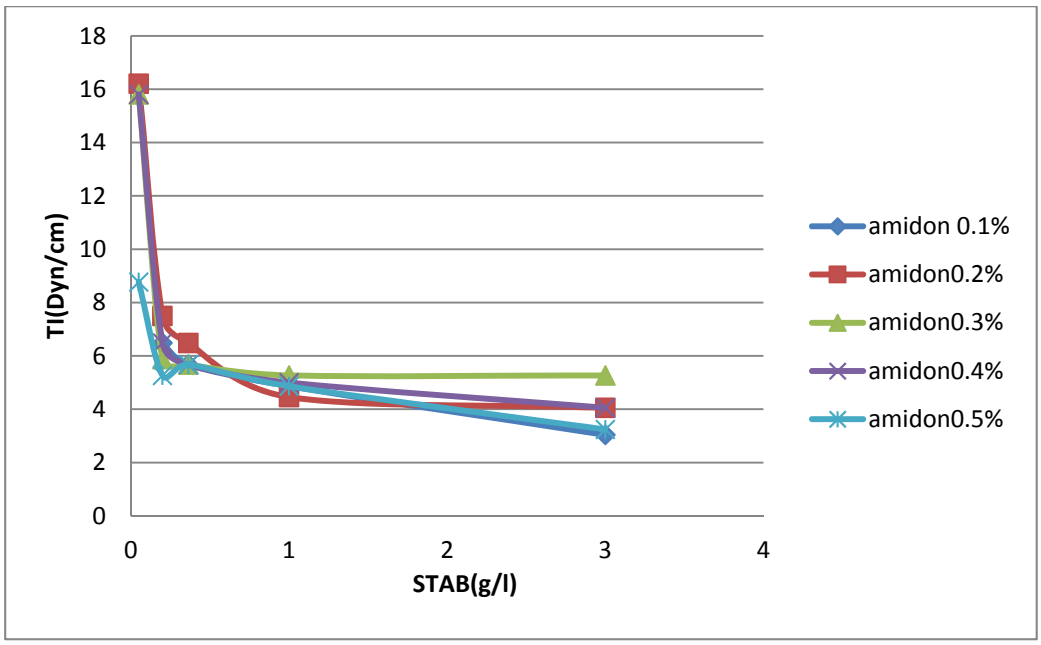


Figure IV.21*. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon.*

Avec l'ajout de l'huile, et une concentration fixe de l'amidon, il y a la séparation de phase, une aqueuse et l'l'autre huileuse et le rôle de tensioactifs dans ce cas est de diminuer la tension interfaciale entre les deux phases.

IV.4.2. la turbidité :

IV.4.2.1. Effet de polymère sur la turbidité :

La mesure de la turbidité permet de préciser les informations visuelles sur notre solution, et comme la turbidité est la réduction de la transparence due à la présence de matière en suspension (débris organique, argile, organismes microscopique….

L'analyse de la figure (IV.17), montre que la turbidité augmente avec l'augmentation de polymère.

Les mesures de turbidité peuvent être influencées par des substances dissoutes : amidon.

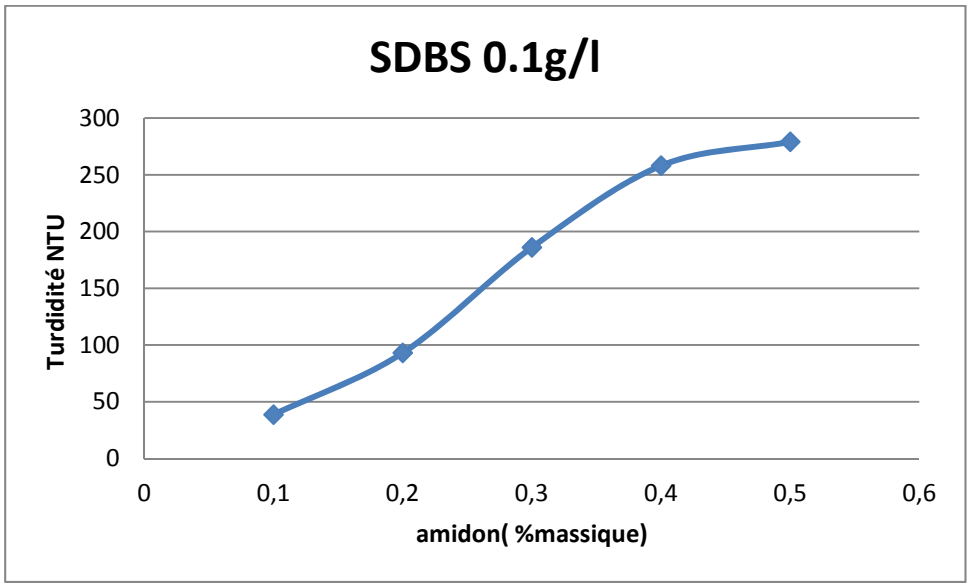


***Figure IV.22**. Variation de la turbidité en fonction de la concentration de l'amidon en présence de SDBS.*

IV.4.2.2. Effet de tensioactifs sur la turbidité :

Les figures (IV.18 et IV.19) montrent qu'il ya une augmentation de turbidité en fonction de concentration de tensioactifs

Et comme nous avons déjà vue dans la figure (IV.17), la turbidité augmente avec l'augmentation de la concentration de l'amidon, ce qui est en accord avec la définition de turbidité. Il ya un teneur important de matière (amidon, tensioactifs)

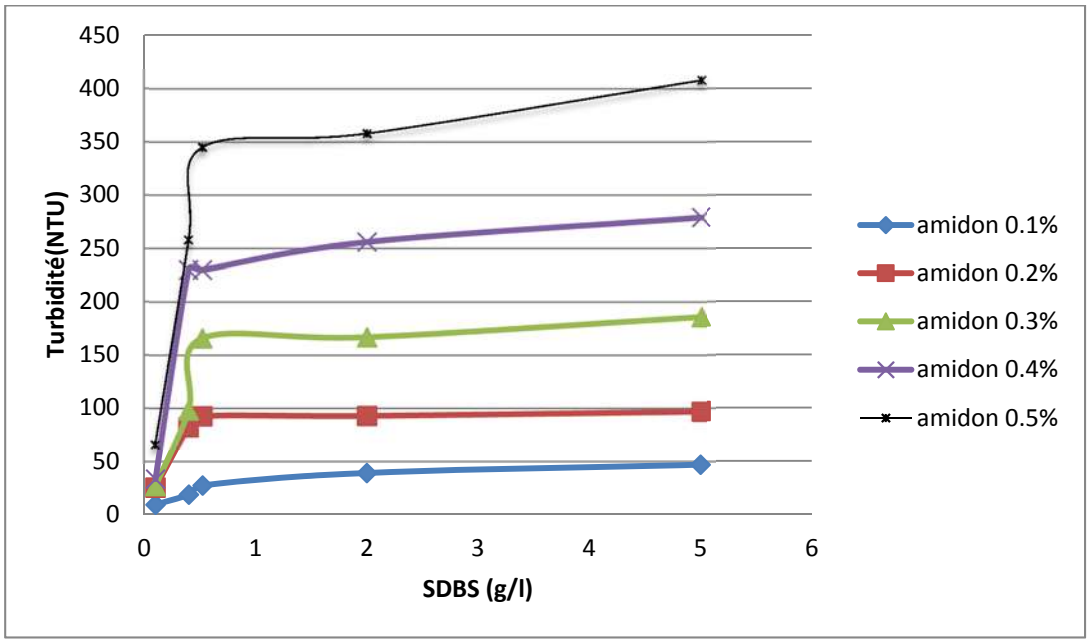


Figure IV.23. *Variation de la turbidité en fonction de la concentration de SDBS en présence de l'amidon*

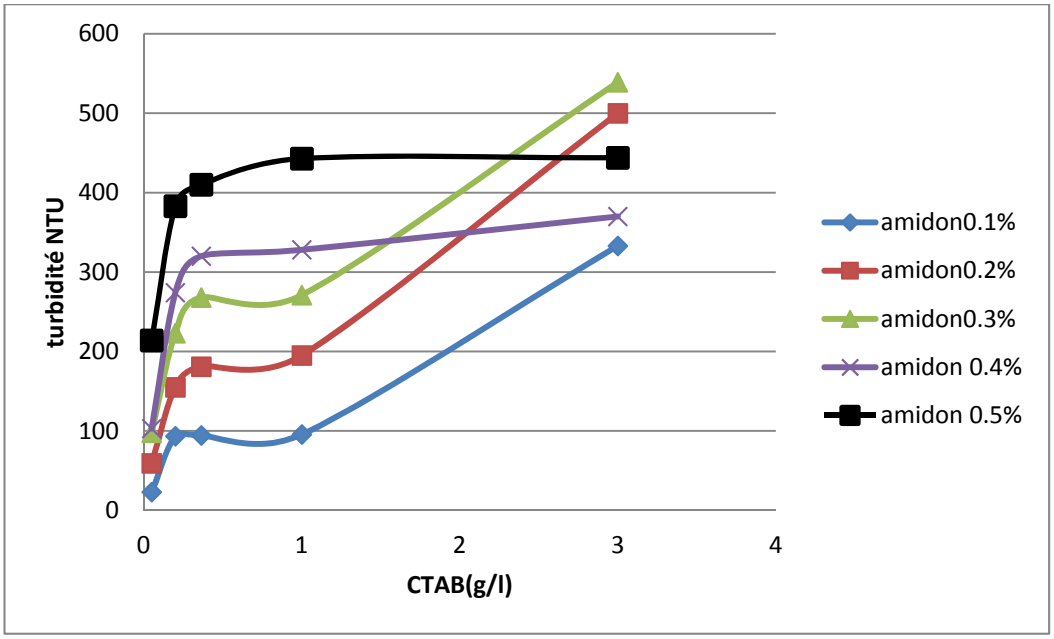


Figure IV.24. *Variation turbidité en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon*

IV.4.2.3. Effet de l'huile sur la turbidité :

De la même manière que précédemment, on observe d'après les figures

(IV.20 et IV.21) l'augmentation de turbidité avec toujours la concentration en tensioactif.

Les valeurs mesurées sont plus élevés, dans ce cas, la turbidité est fortement augmentée.

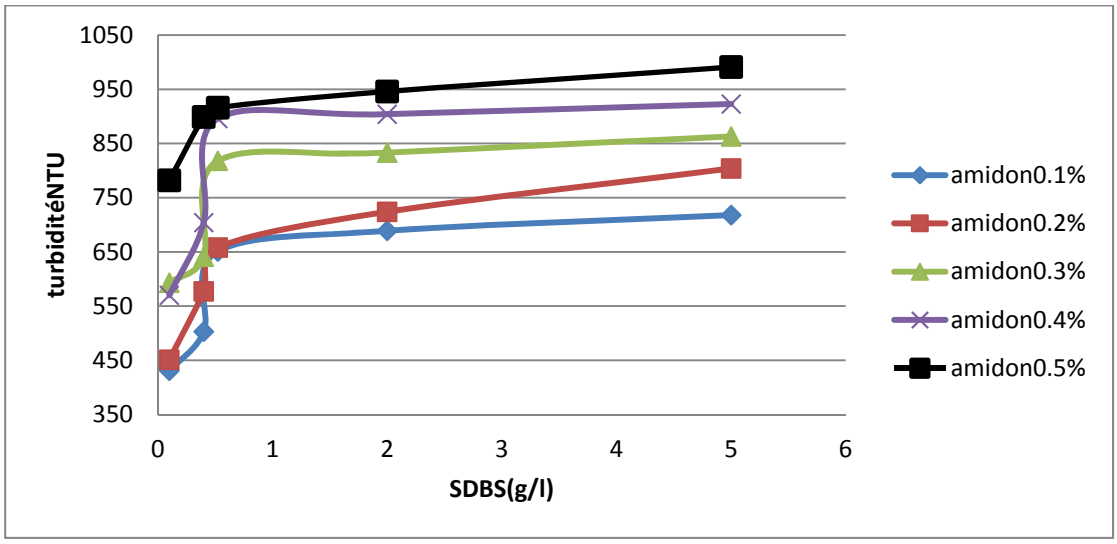


Figure IV.25. *Variation turbidité en fonction de la concentration de SDBS en présence de l'amidon et d'huile*

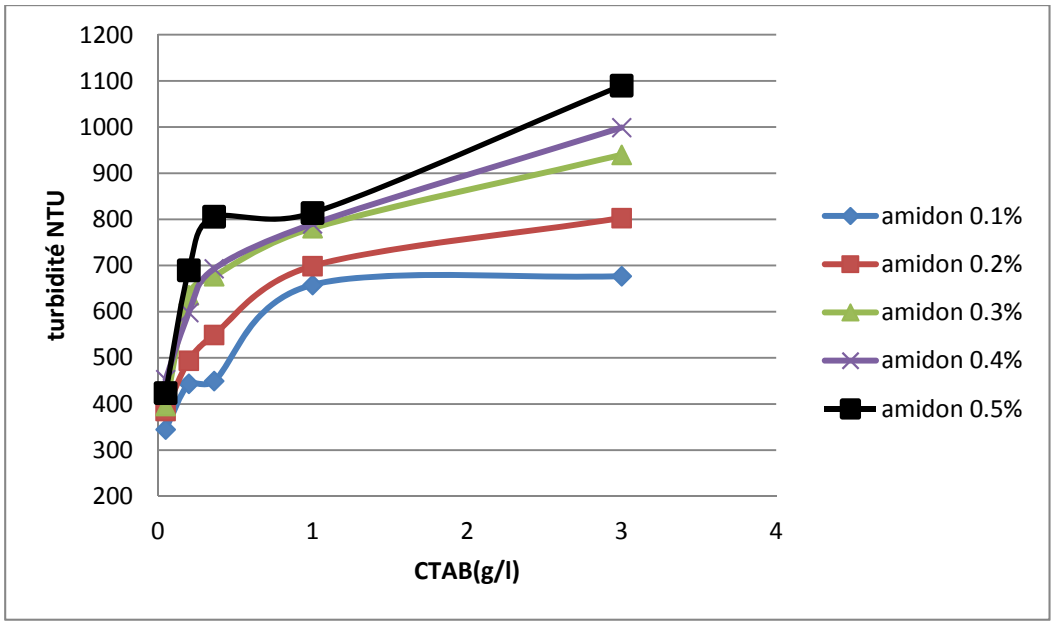


Figure IV.26. *Variation turbidité en fonction de la concentration de CTAB en présence de l'amidon et l'huile*

Et d'après ces résultats on conclue que la turbidité augmente avec l'ajout de matière.

Car La turbidité est la mesure de l'aspect plus ou moins trouble des solutions, c'est l'inverse de la limpidité, Techniquement, la turbidité correspond à la propriété optique. Elle est causée par diverses matières particulaires ou colloïdales composées de limon, d'argile, de composés organiques ou inorganiques et d'autres micro-organismes

IV.5. Conclusion :

Au terme de cette étude expérimentale qui consistait à déterminer quelques propriétés intéressant les interactions entre deux types de tensioactifs le CTAB et le SDBS avec un polymère : l'amidon.

Avec ces deux tensioactifs, deux systèmes ont été constitués :

Le premier système est le SDBS/amidon, avec la mesure de la tension superficielle et la turbidité. Et ensuite on a ajouté pour le même système l'huile d'olive dans ce cas on a s'intéressé de la tension interfaciale car il ya la séparation des phases. Le deuxième système est comme le premier, mais on a changé le SDBS avec le CTAB et on a fait les mêmes mesures.

Après Le traitement des défirent courbes, les résultats montrent, en générale la diminution de la tension superficielle, Les tensioactifs utilisés contribuent à la diminution de la tension de surface. L'addition d'un polymère donne aussi diminution de la tension superficielle, en effet, les courbes montrent une diminution de la tension superficielle en fonction de la concentration.

Et l'augmentation de turbidité avec l'augmentation de la concentration soit en polymère ou en tensioactif, et une forte augmentation avec l'ajout d'huile.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail est une étude de la combinaison de différents composés d'un système contenant des tensioactifs anionique, cationique et un polymère. C'est la compréhension de ces phénomènes d'interactions entre les principaux paramètres de formulation : tensioactif et l'huile qui constituent un système micellaire, et le polymère qui joue un rôle d'un agent épaississant et stabilisant.

Pour étudier le comportement de ces systèmes, on a utilisés deux tensioactifs : un est anionique (SDBS) et l'autre est cationique (CTAB) et l'amidon : est un polymère hydrosoluble chargé avec l'ajout d'huile d'olive, alors on a obtenue deux systèmes :

SDBS/amidon/huile et le CTAB/amidon /huile, et on a étudié la turbidité et le tensiomètre, qui permettent de donner des informations sur l'évolution de ces systèmes choisis.

- Dans un premier temps, nous avons étudié la turbidité du système polymère/tensioactif qui fait augmenter avec l'augmentation de ces deux paramètres ; ça peut être due à la l'accumulation des particules des polymères et de tensioactif dans la solution, donc ce dernier devient trouble.
  Et on atteint des hautes valeurs de la turbidité en cas de la présence d'huile, puisque celle-ci influe fortement sur cette propriété.

- Ensuite, on a étudié pour les mêmes systèmes la tension superficielle, et la tension interfaciale pour les systèmes polymère/tensioactif/huile.
  Nous avons observé pour la tension superficielle et même interraciale diminuent avec l'augmentation de tensioactifs, ça est dû à leurs propriétés.

  Et la diminution de la tension superficielle d'un système polymère/tensioactif avec l'apparaissions d'une nouvelle concentration dite : concentration d'association ou d'agrégation (c a c) est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et tensioactif se produit.

Pour le système polymère/tensioactif/huile, il ya la séparation de phase, et il ya toujours la diminution de la tension interraciale avec l'augmentation de la concentration de tensioactif.

Enfin, pour les deux types de tensioactifs soit anionique ou cationique ont les mêmes effets sur la turbidité, la tension superficielle et la tension interraciale.

Références Bibliographiques

Bibliographie

[1] C.E Chitour, physico-chimie des surface vol 1, les interfaces liquide-liquide et gaz-liquide, Ed.OPU, Alger, 1992.

[2] M. Leguil, H. Djabali, comportement physicochimique de solutions aqueuses de surfactants et de biopolymères. Utilisation d'une planification expérimentale, CU de Médéa, 2007.

[3] C. Larpent, tensioactifs, Ed. Technique de l'ingénieur, K432, 1995.

[4] B. Cabane, S. Henon, liquides solution, dispersion, gel, Ed Betin, 2007.

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

[6] F. Tharwat Tadros, applied surfactant and application, Ed. Wiley-VCH, 2005.

[7] J.L. Salager, surfactifs types et usage, Ed. Laboratoire de formulation, interfaces Rhéologie et procédés, Venezuela, 2002.

[8] M.P. Lascaux, O. Dussart, R. Granet, tension interfaciale eau-alcanes d'hexadecyl benzène sulfonate de sodium ramifié. Influence de la salinité, J. Chim. Phys. Vol81, N°5, pp 345-347.1984.

[9] E. Mayot, monobactomes et thiazole fluorocarbonés amphiphiles. Vers des systèmes canionique à propriéte multiple, thèse de doctorat, université Henri Poincaré, 2007

[10] A. Selami, F. Toubal, étude des effets combinés d'un système micellaire sur quelques propriétés physicochimique et rhéologique de ce système, P.F.E, université de Médéa, 2012.

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

[12] T. GOSTAN, M. DELSUC Application de DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) pour la mesure de concentration micellaire critique; Centre de Biochimie Structurale UMR5048 - U414 Faculté de Pharmacie 15 avenue Charles Flahault 34090 Montpellier France

[13] A. Berthoud, structure physico-chimique des milieux dispersés, micelles, émulsion, et microémulsion, J. Chim. Phys. Vol80, pp408-423, 1983.

[14] A.M. Cazabat, M. Veyssie, colloïdes et interfaces, Ed. Les éditions de physique, 1983.

[15] F. Toubal, H. Ladzar, contribution à l'étude du comportement d'un système biopolymères/tensioactif par utilisation de la méthode des plans d'expérience, université de Médéa, 2010.

[16] http://www.academon.fr/expose/proprietes-des-tensioactifs-5114/

[17] http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif

[18] http://labelbluecosmeto.canalblog.com/archives/2008/07/18/9969197.

[19] 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.

[20] P. Brochette, émulsification élaboration et étude des émulsions, Ed. Technique d'ingénieur, J 2150, 1995.

[21] O. Doumeix, Les émulsions, Collection dirigée par Joël Cnokaert – IA IPR Biochimie – Génie biologique Françoise Guillet – IGEN Biotechnologies et secteur médico-social,

[22] B. Cabane, S. Henon, liquides solution, dispersion, gel, Ed Betin, 2003

[23] A. Berthod, structures physico-chimique des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions, Ed. Laboratoire de chimie analytique université Claude Bernard, 1983.

[24] M. Bavière, les microémulsions, Ed. Institut française de pétrole, 1974

[25]http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/1974/01/vol29n1p41/vol29n1p41.html

[26] G. Lamballerie, la récupération améliorée du pétrole, Ed. la direction de la recherche scientifique et technique, 1981.

[27] M. Nedjhioui, N. Moulai-Mostefa, A. Morsli, A. Bensmaili, compined effects of polymer/surfactant/oïl/alkali/on physical chmical properties, Desalination, vol 185(2005), pp543-550.

[28] M. Nedjhioui, N. Moulai-Mostefa, A. Sellami, F.Toubal, étude des effets combinés d'un système micellaire en présence de biopolymères sur quelques paramètres physicochimiques et rhéologiques, université de Médéa, 2012.

[29] J. Merta, interaction between cationic sterch and anionic surfactant, University of Technology Laboratory of Forest Products Chemistry, 2001.

[30] M.Nedjhioui, J.P. Canselier, N.Moulai-Mostefa, A. Bensmaili, A. Skender, detrmination of micellar system in the presence of salt and water-soluble polymers using the phase diagram technique, Desalination Vol206(2007)pp589-563.

[31] P. Weiss, chimie des polymères, Ed. Université Médicale Virtuelle Francophone, 2010.

[32] C. Ghezouali, intéraction polyelectrlytes complexe tensioactifs, mémoire de magistère, université de Tlemcen, 2010.

[33] N. Moulai-Mostefa, R. Khaladi, M. Nedjhioui, an investigation into the interactions between a polymer and surfactant uing viscosity, conductivity and surface tension meaesurments, C.U de Médéa. 2007.

[34] N. Bouchikhi, Comportement en solutions aqueuses du système copolymère cationique SDS/5P4VP modifie/SDS) Influence du degré de neutralisation, mémoire de magistère, université de Tlemcen, 2010.

[35] J. Bruno, Un polymère thermosensible à l'interface eau-air : interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces, Thèse de doctorat de l'Université, 2000.

[36] K. Fatiha, O. Fatiha, Etude des interactions dans un mélange de polymères et leurs effets sur les propriétés d'adhésion et de gonflement, P.F.E, université Médéa, 2011.

[37] http://fr.wikipedia.org/wiki/Amidon

[38] C. Onesippe, études des systèmes Polyélectrolytes tensioactif en phase aqueuse et à l'interface liquide/gaz, thèse doctorat, Université Montpellier II, science et technique du Languedoc, 2005

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

[40] http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=10249&nom=ACETOQUAT%20CTAB

[41] http://www.irochemical.com/product/Surfactants/LAS.htm

[42] K. Oudjet, L'Huile d'olive, Infos-CACQE N°:00, 2012.

[43] http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile_d'olive.

[44] http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/PHYS/Term/Mecaflu/Poly-mecaflu.htm

[45] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Turbidim%C3%A9trie.

[46] M. Bavière, optimisation des microémulsions utilisées pour la récupération assistées du pétrole, Ed. Institut française de pétrole, 1979.

[47] M. Bouchikhi, comportement en solution aqueuse du système copolymère cationique SDS (P4VP modifies/SDS) influence de degré de neutralisation, mémoire de magistère, université Tlemcen, 2010.

[48] M. Khodja, étude des déformations et considération environnementales, thèse doctorat, université Houari Boumediene, Alger, 2008.