REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Dr YAHIA FARES DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES ET ENVIRONNEMENT



Mémoire de Projet de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme de Master
En: Génie des procédés
Option : Génie des procédés pharmaceutique.

Thème

Etude de l'effet de la nature du tensioactif sur les comportements physicochimique et rhéologique d'un système micellaire

Proposé et Dirigé par:

Pr :NEDJHIOUI Mohamed.

Présenté par :

- M^{elle}. BOURAKBA Amina.
- M^{me}. SAHMADI Sihem.

Promotion 2014/2015

REMERCIMENT



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

Un immense remerciement à Pr Nedjhioui Mohamed, pour l'effort fourni pour l'encadrement de ce travail et de nous avoir aidé à mener ce rapport sur les bonne voies. Et la pertinence de ses remarques nous la remerciée également pour sa disponibilitée quotidienne et pour sa degré d'implication dans ce travail, merci aussi pour sa sympathiee, sa simplicitée, et sa convivialité.

Nous tenons remercier, Mr Laroussi Tayeb pour les diverses discussions et conseils, enrichissants.

Nos sincères remerciements vont également à tous les enseignants du département de génie des procédés pharmaceutique de l'université de Medéa, et a tous les enseignants qui ont participé a notre formation.

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

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



Amina et Sihem

DÉDICACE

A la mémoire de ma chère maman que j'ai tant aimé qu'elle assiste à ma soutenance.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père.

A mon frère Bader el din et sa femme Samia,

Ames sueurs Khadîdja, Soumia, Nassima, Roufida.

A mes neveux ,Sif el din Mehamed
Ames nièces, Alaa, Marwa, et Amira .

A tous mes amies, Selma, Faty, Radia.
A toute la famille BOURAKBA

aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures, collègues d'étude de promotion 2015.

A ma très chère binôme Siham et sa famille

A toute ma promotion de G.P.P.
Et enfin, à tous ceux qui m'aiment.

AMI NA.

DIDICACE

Avec les sentiments d'amour et de gratitude les plus sincères je dédie ce modeste travail :

A tous ce qui témoignent qu'il n'y a de Dieu qu'ALLAH et que Mohamed « صلى الله عليه وسلم ! »,est le prophète de Dieu.

A les 3 étoiles de ma vie :

- ***mes très chers parents qui m'ont soutenu et encouragé durant toute la période de mes études et à qui je leur souhaite une longue et heureuse vie, que dieu les protège et me donne la force pour que je puisse leur rendre un petit peu de leur bienfait et leur bonté.***
- ***A mon très cher frère Missoum Qui m'a toujours soutenu dans mes choix d'orientation, qui m'a donné les moyens de parvenir jusqu'ici, afin de me voir devenir ce que je suis, et ainsi acquis l'autonomie et l'expérience nécessaire pour envisager l'avenir avec confiance.***
- ***Mon très cher mari Tayeb pour L'amour, la confience et pour m'avoir supportée et m'avoir laissée libre de faire mes choix .***

- ***A ma très chère grande mère Massaouda.***
- ***A mes très chèrs frères ,Toufik et Mohamed.***
- ***A mes très chèrs sœurs,Wahiba et Nabila.***
- ***A ma belle mère ,Malika.***
- ***A mes neveux ,Achraf,Moussa,yasser,et Mehamed***
- ***Ames nièces ,Iman et Alaa.***
- ***A toute ma famille sans exception.***

- ***A tous mes amis :Iman,Siham, fati,Selma, Asma ,Soumia,Amel,Halima,Nadjwa,Latifa,hafsa.***
- ***A tous mes collègues de l'université de MEDEA.***
- ***En fin, je remercie ma copine et binôme Amina qui a contribuée à la réalisation de ce modeste travai***

Sihem

ملخص:

هدا العمل هو مساهمة لدراسة تأثيرات الناجمة عن ربط انظمة تحتوي علي(**عوامل**) **مفاعل سطحي دوشحنةسالبة ومفاعل سطحي ذو شحنة موجبة** ومفاعل سطحي غير ايوني وزيت الزيتون علي الخصائص الفيزيوكيميائية و الغيولوجية لهده الانظمة

لاجل هذا تم اعتماد طريقة تخطيطات تجريبية مناسبة لدراسة تاثير العوامل على الاستجابة المحققة وفي الاخير تعطى العلاقة بين العوامل والاستجابات المستنتجة بنموذج رياضي

الكلمة المفتاح: **مفاعل سطحي** , تخطيطات تجريبية، **خصائص الغيولوجية**, **التوتر السطحي** .**التوتر** ما بين السطوح , **اللزوجة** .

Résumé:

Ce travail est une contribution à l'étude des effets combinés des systèmes contenant (des facteurs) un tensioactif anionique : le sodium dodecyl sulfate (SDS), un tensioactif cationique : le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) et un tensioactif nonionique : Le sorbitane-momolaureate du polyoxyéthylène (Tween 80) et une huile d'olive sur des propriétés physico-chimiques (réponses) de ces systèmes.

A cet effet, la méthode de planification d'expériences est adoptée et une étude des effets des facteurs sur les réponses et réalisée. Enfin un modèle mathématique donnant une relation entre facteurs et réponses est déduit

Mots clés : tensioactif , planification d'expériences. Tension superficielle, tension interfacial, viscosité.

Abstract:

This work is a contribution to the study of the combined effects of systems containing (factors) an anionic surfactant: sodium dodecyl sulfate (SDS), a cationic surfactant: hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and a non-ionic surfactant: The sorbitan -momolaureate polyoxyethylene (Tween 80) and olive oil on the physicochemical properties (responses) of these systems.

To this end, the planning method of experiments is adopted and a study of the effects of factors on the responses and realized. Finally a mathematical model gives a relationship between factors and responses is deducted

Keys words: surfactant, experiments planning, Surface tension, interfacial tension, viscosity.

sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Nomenclature

Abréviations

Introduction génirale.....1

chapitreI :les agents de surface 3

I.1 Introduction : 4

I.2 Historique : 4

I.3 Origine des tensioactifs.....4

I.4 Définition et structure 5

I.5 Classification des tensioactifs :.....5

I.5.1 Tensioactifs non ioniques : 6

I.5.2 Tensioactifs ioniques : 6

I.5.2.1 Tensioactifs anioniques :.....6

I.5.2.2 Tensioactifs cationiques :.....6

I.5.2.3 Tensioactifs zwittérioniques ou amphotères :.....7

I.6 propriétés des tensioactifs 7

I.6.1 Adsorption aux interfaces: 7

I.6.2 Autoagrégation ou micellisation :.....11

I.6.3 Solubilité 18

I.6.4 Notion de HLB.....19

I.6.5 Comportement des tensioactifs dans l'eau.....20

I.7 Fonction.....21

I.7.1. Agents moussants :.....21

I.7.2. Agents mouillants : 21

I.7.3. agents dispersants :.....21

I.7.4.Agents émulsifiants :.....21

I.7.5. Agents solubilisant :.....22

I.7.6. Agents détergents :.....22

I.7.7. Agents antimoussant : 22

I.8 l'application des agents de surface :.....23

I.9 conclusion.....26

Chapitre II : émulsion et microémulsion 27
II.1.1.intrudiction 28
II.1.2. Définition 28
II.1.3. composition : 29
II.1.3.1. Phase lipophile : 29
II.1.3.2. Phase hydrophile : 29
II.1.3.3. Emulsifiants : 29
II.1.4. Classification des émulsions 30
II.1.4.1. Selon la nature de la phase dispersante et la phase dispersée : 30
II.1.4.2. Selon la taille des gouttelettes dispersées : 31
II.1.5. Propriétés des émulsions huileuses: 31
II.1.6.stabilité des émulsions : 31
II.1.7.Formulation d'une émulsion : 33
II.1.8. Les émulsions multiples 34
II.1.7. Application des émulsions aqueuses 35
II.2.Microémulsion: 36
II.2.1.Définition : 36
II.2.2. Propriétés des microémulsions 36
II.2.3. Utilisation des microémulsions : 38
II.2.4. Paramètres influençant la formation et la stabilité des microémulsions : 39
II.2.4.1. La salinité : 39
II.2.4.2Influence du cotensioactif: 39
II.2.4.3Influence de la température : 39
II.2.5.Conclusion 40
Cpapitre III : Rhéologie 41
III.1Introduction : 42
III.2.Grandeurs en rhéologie 42
III.3.Viscosité µ 44
III.3.1. Types de viscosité 44
III.4.Equation rhéologique d'état et rhéogrammes 45
III.4.1.Rhéogrammes : 46
III.5.classification des fluides en fonction de leur comportement rhéologique 46
III.5.1.les fluides indépendants du temps 46
III.5.2.Les fluides dépendant de temps 52
III.5.3.Le fluide viscoélastique 53
III.6 Conclusion 55

Chapitre VI: partie experimentale.....56
IV.1 Introduction :.....57
IV.2 Produits et matériels utilisés 57
IV.2.1 Produits utilisés : 57
IV.2.1.1Tensioactif…… …….57
IV.2.1.2 Huile d'olive ……...…… 61
IV.2.1.3 L'eau distillée……..……..62
IV.2.2Materiels utilisés : .....……62
IV.2.2.1 Le Conductimètre ……..62
IV.2.2.2 Le pH-mètre……63
IV.2.2.3 Le viscosimètre……...63
IV.2.2.4 lLe tensiomètre……64
IV.3 La méthodologie expérimentale : 65
IV.3.1 Définition des facteurs 66
IV.3.1.1.Niveau de facteur ……..66
IV.3.1.2 Valeurs centrées réduites ……..66
IV.3.2 Définition des réponses.....67
IV.3.2.1.Surface de réponse ……67
IV.3.3 Effet d'un facteur sur une réponse : 67
IV.3.4 Interaction : 68
IV.3.5 Domaine expérimental : 68
IV.3.6 Expressions des coefficients R^2, Q^2: Test de consistance de Fisher, et test de signification de Student ' t' : 68
IV.3.7 Quelques modèles de plans d'expérience : 70
IV.4 Préparation des mélanges : 71
IV.4.1. Préparation des solutions de tensioactifs : 71
IV .4.2 Etudes physico-chimique des tensioactifs :.....71
IV.4.2.1 Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs par conductimètre tensiomè……71
IV.4.3. Etablissement de la matrice d'expériences : ……75
IV.4.3.1 Préparation des mélanges relatifs à la matrice ……..77
IV.5 Résultat et discussion :.....78

IV.5.1 Etude physico-chimique d'un systéme (tensioactifs/huile d'olive) : 78
IV.5.2 Modélisation en isoresponse et en surface de réponse.....79
IV.5.3 Effets des facteurs sur les réponses.....80
IV.5.3.1 Effets des facteurs sur la tension superficielle……...80
IV.5.3.2 Effet des facteurs sur la tension interfacial……83
IV.5.3.3 Effet des facteurs sur la condictivité……..87
IV.5.4 Optimisation des réponses expérimentales 91
IV.5.5 Conclusion.....99
IV.5.6 Comportement Rhéologique d'un système (tensioactifs/huile d'olive).....99
IV.5.6.1 Etude de la viscosité du système (TA (SDS, CTAB, Tween80) / 25% huile d'olive)……...99
IV.5.6.2 Etude de la viscosité du système (TA (SDS, CTAB, Tween80) / 50% huile d'olive)……...100
IV.5.7. Conclusion : 102
Conclusion générale…….103
Références bibliographiques
Annexe

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les HLB et leurs applications.....19

Tableau I.2 : marché mondial des agents de surface en 2000.....23

Tableau I.3: application des surfactants selon leurs fonctions.....25

Tableau II.1 : Usage des émulsions dans quelques industries. 34

Tableau IV.1: composition des solutions des tensioactifs. 71

Tableau IV.2 : Matrice des valeurs codées 76

Tableau IV.3 : Matrice d'expériences.....77

Tableau IV.4 : les valeurs des réponses expérimentaux 78

Liste des figures

Fig. I.1 : Illustration schématique d'un agent de surface 5

Fig. I.2 : types des agents de surface 7

Fig. I.3 : les différents modes d'adsorption des tensioactifs 8

Fig. I.4 : Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un Liquide et à sa surface 10

Fig. I.5 : Coupe schématique d'un assemblage micellaire. 12

Fig. I.6 : structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives 12

Fig. I.7 : Evolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs. 14

Fig I.8: Allures caractéristiques de la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en surfactant 15

Fig. I.9 : valeurs de CMC en fonction de nombre de carbones dans la chaine. 16

Fig. I.10 : Représentation du point de kraft (k). 18

Fig. I.11: Etapes successives de l'agrégation des surfactants dans l'eau et leur comportement à différentes concentration. 21

Fig. II.1 : émulsion : phase dispersée et phase dispersante 28

Fig. II.2 : Représentation d'une émulsion avec émulsifiant 29

Fig. II.3: Classification des émulsions selon la nature de la phase dispersée et la phase dispersante. 30

Fig. II.4 : Phénomènes de coalescences 31

Fig. II.5 : Principaux mécanismes de déstabilisation d'une émulsion 33

Fig. II.6 : Emulsion multiple : eau dans l'huile dans l'eau. 34

Fig. II.7 : Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une Émulsion ... 36

Fig.III.1 : force de cisaillement 42

Fig.III.2 : cisaillement d'un fluide entre deux plans 43

Fig.III.3 : représentation des différents types des fluides 48

Fig.III.4 : variation de la viscosité apparente des fluides sans contrainte seuil 50

Fig. III.5 : Courbe de viscosité d'un fluide pseudoplastique 51

Fig. III.6: courbe de viscosité d'un fluide dilatant 52

Fig. III.7 : Essai de fluage 53

Fig. III .8 : Essai de relaxation 53
Fig. III .9 : Représentation d'un fluide viscoélastique simple 54
Fig.IV.1 : formule chimique de SDS 57
Fig. IV.2 : formule chimique de CTAB 59
Fig. IV.3 : formule chimique de tween 80 60
Fig.VI.4 : formule chimique d'huile d'olive 62
Fig. IV.5 : Le conductimètre. 62
Fig.IV.6 : Le PH mètre. 63
Fig.IV.7 : Le viscosimètre 63
Fig. IV.8 : Le Tensiomètre 64
Fig. IV.9: Dispositif expérimental représentant la méthode de l'arrachement de l'anneau de Du Nouÿ 65
Fig. IV.10. Variation de la conductivité en fonction de la concentration en CTAB. 72
Fig. IV.11. Variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS. 72
Fig. IV.12. Variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en SDS. 74
Fig. IV.13. Variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en CTAB 74
Fig. IV.14 : Histogramme de Q^2 et R^2 relatif à la tension superficielle, la tension interfaciale et à la conductivité des solutions 79
Fig. IV.15 : Effet de SDS sur la tension superficielle 80
Fig. IV.16 : Effet de CTAB sur la tension superficielle 81
Fig. IV.17 : Effet de Tween 80 sur la tension superficielle 82
Fig. IV.18 : Effet de l'huile d'olive sur la tension superficielle 83
Fig. IV.19 : Effet de SDS sur la tension interfaciale 84
Fig. IV.20 : Effet de CTAB sur la tension interfaciale 85
Fig. IV.21 : Effet de Tween 80 sur la tension in terfaciale 86
Fig. IV.22 : Effet de l'huile d'olive sur la tension interfaciale *87*
Fig. IV.23 : *Effet de SDS sur la conductivité* 88
Fig.IV.24 : *Effet de CTAB sur la conductivité* 89
Fig.IV.25 : *Effet de Tween 80 sur la conductivité* 90
Fig. IV.26 : *Effet de l'huile d'olive sur la conductivité* 91
Fig.IV.27 : Effet de SDS et du Tween 80 sur la tension superficielle, courbes surface de réponses 92

Fig.IV.28 : Effet de CTAB et du l'huile d'olive sur la tension superficielle, courbes surface de réponses 92

Fig.IV.29 *:* Effet de SDS et du Tween sur la tension superficielle, courbes isoréponses.... 93

Fig. IV. 30 *:* Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension superficielle, courbes isoréponses 93

Fig.IV. 31 *:* Effet de SDS et de Tween 80 sur la tension interfaciale, courbes surface de réponses 94

Fig.IV. 32 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension interfaciale, courbes surface de réponses 95

Fig.IV.34 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension interfaciale, courbes isoréponses 96

Fig.IV. 35 : Effet de SDS et de Tween 80 sur la conductivité, courbes surface de réponses 97

Fig.IV. 36 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la conductivité, courbes surface de réponses..... 97

Fig. IV. 37 : Effet de SDS et de Tween 80 sur la conductivité, courbes isoréponses..... 98

Fig.IV. 38 *:* Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la conductivité, courbes isoréponses 98

Fig. IV.39 *:* Variation de la viscosité en fonction du la vitesse de cisaillement pour 25% d'huile..... 100

Fig.IV.40 : Variation de la viscosité en fonction du la vitesse de cisaillement pour 50% d'huile 101

Nomenclature

Symbole	signification	unité
τ	Contrainte seuil	[Pa]
γ	Déformation de cisaillement	[l]
γ'	Vitesse de cisaillement	$[S^{-1}]$
μ	Viscosité dynamique	[Pa.s]
μ_a	Viscosité apparente	[Pa.s]
μ_p	Viscosité plastique	[Pa.s]
ν	Viscosité cinématique	$[Pa.s.m^3/Kg^2]$
ρ	Masse volumique du fluide	$[Kg/m^3]$
c	Concentration	[g/l]
γ	La tension superficielle	[dyne/cm]
dG	La variation de l'énergie libre	[dyne.cm]
dA	L'accroissement de la surface	[cm2]
T	La température	[°K]
P	La pression	[Pas]
Γ	Excès superficielle de corps dissous par cm_3 de surface	
R	Constant des gaz parfait	[l.atm/mol K°]
K	Conductivité	[s/cm]
pH	L'acidité	
R2	La variance	
Q^2.	La prédiction de modèle	

Abréviations

CMC : concentration micellaire critique**.**

CTAB : bromure d'hexadécyltriméthylammonium

(E/H) : émulsion eau dans huile.

(H/E) : émulsion huile dans eau **.**

HLB : Balance Hydrophile Lipophile.

MLR : la méthode de régression multilinéaire.

SDS : Dodécyl Sulfate de Sodium.

Système MKSA : mètre, kilogramme, seconde, ampère.

Système CGS : centimètre, gramme, seconde

TI : Tension interraciale.

TS : Tension superficiel.

.

.

Introduction générale

De tout temps, l'homme a ressenti un besoin urgent pour comprendre et entamer des recherches afin d'étudier et d'acquérir une vision scientifique des phénomènes qui se déroulent dans notre monde. A cet effet, il a donc développé et inventé des sciences telles que la chimie et

la physique, mais il ne s'est pas limité à ce stade dans le but de découvrir de nouvelles propriétés de la matière, sachant que d'autres chercheurs se sont intéressés seulement à l'aspect financier, ce qui a été à l'origine de la naissance et de la production des tensioactifs à une échelle industrielle.

Les surfactants ou agents de surface, appelés également amphiphiles sont des molécules présentant une double affinité à la fois pour les solvants polaires comme l'eau, et les liquides apolaires comme l'huile et sont Constitués de deux parties: l'une polaire et donc hydrophile, et l'autre apolaire et donc hydrophobe.Ces molécules se placent préférentiellement à l'interface de deux phases, en abaissant la tension interfaciale, avant de S'auto-associer en milieu aqueux pour former des agrégats appelés micelles. Ce phénomène d'agrégation va être à l'origine de diverses applications industrielles, commerciales et médicales. En effet, en plus de leur présence bien connue dans les détergents et les produits à usage personnels, la diversité de leurs applications s'étend des produits agroalimentaires à l'extraction du pétrole, en passant par l'industrie pharmaceutique et la solubilisation dans les émulsions diverses, Le tensioactif utilisé dans ce mémoire est le dodécyl sulfate de sodium (SDS), Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium CTAB, Tween80

La plupart de ces composés sont synthétisés chimiquement et causent des problèmes d'environnement et de la toxicologie, en raison de la nature réfractaire et persistante de ces substances. Avec les progrès actuels de la biotechnologie, l'attention a été accordée au processus respectueux de l'environnement alternatif pour la production de différents types de biosurfactants de micro-organismes ou les tensioactifs biologiques. Ceux-ci possèdent les mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques, mais ont l'avantage d'être biodégradables,non toxiques et ont une capacité élevée de formation de mousse, une plus grande sélectivité, l'activité spécifique à température extrême, le pH et la salinité, la capacité à synthétiser à partir de substrats renouvelables et l'acceptabilité écologique.

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leurs structures. Plusieurs études se sont intéressées au développement des nouvelles méthodes pour étudier le comportement des

Solutions des surfactants et l'impact des différents facteurs sur leurs propriétés.

Notre travail est donc une contribution à la compréhension du phénomène qui découle de l'effet de la combinaison de certains facteurs(l'effet de la nature de tensioactif)sur quelques propriétés physicochimiques qui peut exister entre les constituants de systèmes à base de tensioactifs. en présence de l'huile d'olive, dans cette étude, nous avons opté pour une méthodologie expérimentale qui est basée sur la planification des expérience .cette méthode de planification permet d'obtenir un maximum de renseignements avec le minimum d'expériences (elle permet également d'obtenir la meilleure précision possible sur la modélisation des résultats).

Le travail se compose de 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 de base en rhéologie, en relation avec notre partie expérimentale, ont été étudie.

La deuxième partie, est traitée dans le chapitre IV : ce chapitre comporte les résultats expérimentaux et leur interprétation.

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

Chapitre I :

Les Agents à Activité De Surface

I.1 Introduction :

Les développements en chimie ont permis des progrès dans le domaine des tensioactifs et des détergents en augmentant le nombre de familles de matériaux utilisables.

Très importants aux niveaux économique et commercial, mais aussi les applications aussi diverses que les produits pharmaceutiques et la récupération du pétrole brut qui ont accentué la nécessité de compréhension et de manipulations d'interfaces par le biais de l'action de tensioactifs

I.2 Historique :

Les premiers agents de surface utilisés ont été les savons. Sels de métaux alcalins, d'acides carboxyliques à longues chaînes, Les savons classiques et les plus employés depuis l'antiquité sont des sels de sodium ou de potassium (savons noires), obtenus par action d'un réactif basique sur des graisses végétales ou animales, ces graisses sont des esters de glycérol et d'acides gras à chaîne longue (12 à 20 carbones) non ramifiée, saturée ou insaturée.

La première révolution technologique dans le domaine de la détergence était la découverte d'un procédé de fabrication du carbonate de sodium et de soude par le BLAC en 1791 pour que la fabrication du savon devient alors industrielle, ce procédé à été rapidement remplacé par le procédé SOLVAY 1873.

Les vrais détergents de synthèse sont nés pendant la seconde guerre mondiale aux états unis où de grandes sociétés mirent au point les alkyl-benzènes sulfonâtes produits à partir de sulfonate de condensat**.[1]**

Le réactif basique actuel est la soude mais les gaulois utilisaient le carbonate de potassium obtenu par extraction à l'eau, de cendres de bois ou de fougères la production actuelle, même si elle est majoritairement centrée sur quelques grandes classes de molécules, rend disponible sur le marché une multitude de composés toujours plus performants et spécialisés.

I.3 Origine des tensioactifs: [2-4]

Dans tous les organes vivants, on trouve en abondance les lipides polaires qualifiés de tensioactifs et sont utilisés comme émulsifiants, dispersants et solubilisants. Ils sont produits pas 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.

De nous jours, la majorité des tensioactifs commerciaux sont synthétisés pas : voix oléochimique, basée sur les matières renouvelables comme les huiles végétales, ou par voix pétrochimique basée sur des matières d'origine pétrolières, comme les paraffines.

I.4 Définition et structure :

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de surface active agents) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes :

1) - une partie apolaire exophile, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile)
2) - une partie polaire endophile, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau) **[5].** (Figure I-1).

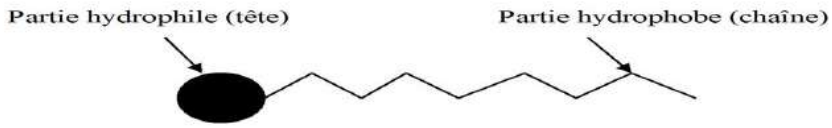


Figure I.1. Illustration schématique d'un agent de surface

- La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, ou aromatiques ou encore alkyl aromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d.'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d.'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.
- La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques. **[6].**

ils existent des tensioactifs synthétiques et des tensioactifs naturels.**[7]**

I.5 Classification des tensioactifs :

Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle ci gouverne leurs propriétés. On distingue deux groupe, les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non ioniques. **[8,9]**

I.5.1 Tensioactifs non ioniques :

En solution aqueuse les tensioactifs non ioniques ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe fonctionnel hydrophile non chargé du type (alcool, (R-OH). Phénol, ester, éther(R-O-R) .ou même amide, (R-NH-R)).[10] contenant des hétéroatomes tels que l.'azote ou l'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels**.[5]**

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisé par une longue chaîne de carbone conduisent généralement à de bonnes propriétés détergentes, d'adsorption, de mouillage et d'émulsifcation et de faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH ainsi que de faibles concentrations micellaire critiques (CMC) permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin. La valeur de cette concentration micellaire critique peut modifiée par la présence dans la solution nettoyante, d'électrolytes ou d'autres agents tensioactifs, notamment anioniques **[1]**

I.5.2 Tensioactifs ioniques :

Les tensioactifs ioniques s'ionisent partiellement dans l'eau, sont très sensibles à la présence de sel ajouté et peu sensibles aux variations de température, c'est l'inverse pour les tensioactifs non ionique**.[9]**

I.5.2.1 Tensioactifs anioniques :

Ce sont les agents de surfaces qui comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse. L'anion constitue la partie active du tensioactif **[11]**

Les tensioactifs anioniques donnent des anions organiques dans l'eau (un groupement acide qui peut être carboxylate, sulfate, sulfonate phosphate …etc.) associés à des cations (généralement un métal alcalin**).[12,13]**

Ces composés sont utilisés comme agents hydrotrope pour favoriser la solubilisation dans la solution, ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains, sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution**.[7]**

I.5.2.2 Tensioactifs cationiques :

Ce sont les agents de surfaces qui comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire, des amines grasses **[11]**

Les tensioactifs cationiques utilisé dans des applications particulières, font appel à leur propriété bactéricide, ou à leur capacités de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques et dans certaines préparations nettoyantes acides **[1]**

I.5.2.3 Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères :

Ce sont les agents de surfaces qui comportent deux groupements de charges opposées. Suivant le pH ils sont sous forme cationique ou sous forme anionique. Ce sont d'excellents détergents. Non irritants, ils entrent dans la composition de nombreux shampoings doux, produits pour peaux sensibles, démaquillantes pour les yeux, gels dermatologiques **[10].**

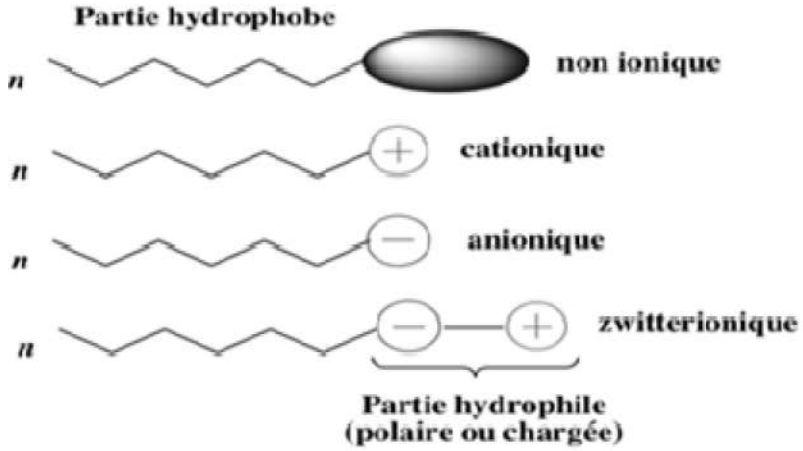


Figure I.2. les types des agents de surface

I.6 propriétés des tensioactifs :

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

I.6.1 Adsorption aux interfaces : [5]

Les molécules tensioactives comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile).

Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide)apparaît aussi bien aux interfaces liquide – liquide, liquide – solide qu'aux interfaces liquide – gaz. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs ; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

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

- la dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide – liquide (émulsions), (figure I.3.b).

aux dispersions air – liquide (mousses) ; (figure I.3.a).

- le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide- liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile (figure I.3.c).

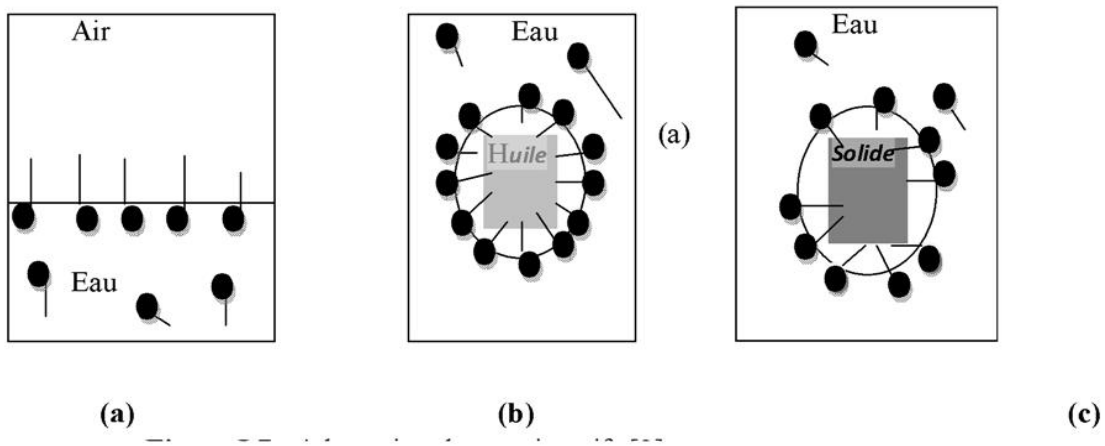


Figure I.3 : les différents types d'adsorption des tensioactifs

L'adsorption aux interfaces et en surface est une propriété fondamentale des solutions aqueuses d'agents de surface, en pratique, cela signifie que pour leur concentration plus importante qu'au sein même de la solution.

En effet, cette adsorption conduite à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément **[14]** :

- Diminution d'une ou plusieurs forces de liaison aux interfaces du système.
- Stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent

mécaniquement à toute diminution de l'aire des interfaces et leur disparition. Ces deux facteurs provoquent globalement un abaissement de la tension superficielle par rapport à l'eau.

I.6.1.1 Tension superficielle (TS) : [15]

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

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

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

γ : La tension superficielle (dyne/cm).

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

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

T: La température (°K).

P: La pression (Pas).

La tension superficielle peut être mesurée par plusieurs technique à savoir : la méthode de la goutte pendant, la méthode stalagnométrique et celle de l'arrachement de l'anneau dans le cas d'un système de deux liquide non miscibles, on ne parle plus de tension superficielle, mais on utilise la notion de tension interfaciale, dont la formule est la même que celle de la tension superficielle.

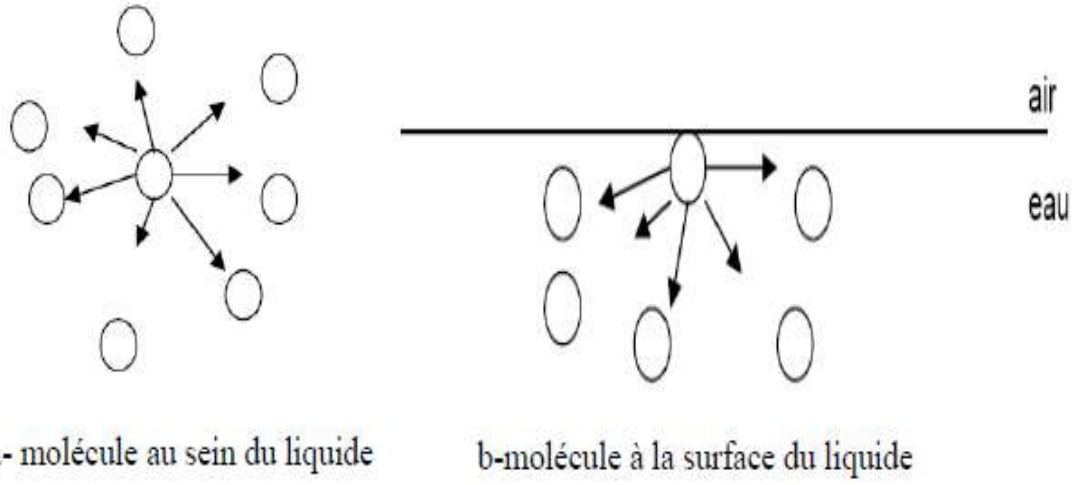


Figure. I.4 : force agissant sur une molécule au sein du liquide et à la surface du liquide

I.6.1.2 Tension interfaciale (TI) [15]:

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

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

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

$$d\gamma = \Gamma(RT/C)dC \quad \ldots\ldots\ldots (I.2)$$

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**. [16]**

I.6.1.2 Paramètres influençant la tension interfaciale

a. Influence de la température :

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

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. **[17]**

c. L'influence des additifs :

L'addition à un milieu liquide de composés solubles modifie la tension superficielle du milieu. **[13]**

La double polarité des molécules de surfactif implique de plus, que ces molécules, en solutions aqueuses, sont capable de se grouper pour donner naissance à des micelles (autoagrégation ou micellisation) **[11].**

I.6.2 Autoagrégation ou micellisation :

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, 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**.[5]**

Il existe deux types de micelles (figure I.5**)** : Les micelles directes et les micelles inverses. Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupes polaires sont au contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.**[10]**

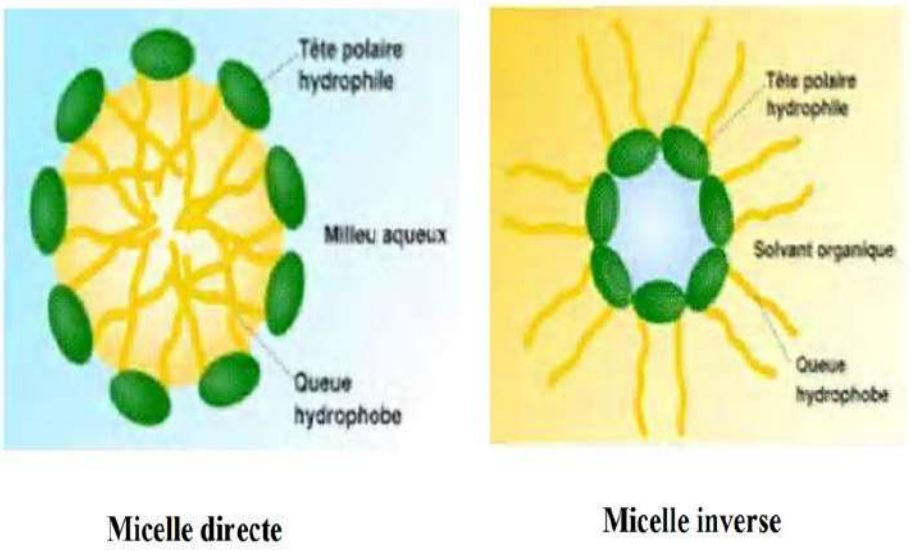


Figure I.5 : Coupe schématique d'un assemblage micellaire.

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 **[5]**

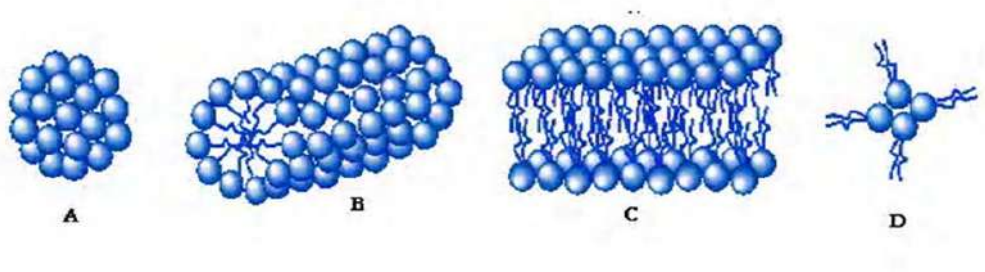


Figure I.6 structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives
(a) Micelle sphérique, (b) cylindrique, (c) structure en bicouche, (d) micelle sphérique inverse

Ces différentes phases ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampooings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes, qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution.

Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du coeur hydrophobe des micelles : on parle alors de micelles gonflées.

La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important, de la centaine aux milliers) par rapport aux tensioactifs ioniques (nombre d'agrégation de l'ordre des dizaines aux centaines).

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto– associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée la concentration micellaire critique (CMC). La valeur de cette CMC est caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

La force motrice de la micellisation est donc l'attraction des chaînes hydrophobes entre elles et leur répulsion pour l'eau. Cependant, pour former une micelle, il faut lutter contre la perte d'entropie des molécules de tensioactifs et les répulsions électrostatiques entre têtes dans le cas de tensioactifs chargés. De plus, pour des tensioactifs charges, les contre-ions des tensioactifs sont partagés entre l.'attraction électrostatique pour la micelle et l.'énergie thermique qui tend à les dissocier en solution**.[5]**

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

I.6.2.1 La concentration micellaire critique :

un comportement auto associatif des molécules amphiphiles est mis en évidence à partir d'une certaine concentration critique. Cette dernière est définie comme étant la concentration en solution d'un agent de surface au dessus de laquelle une partie des molécules dispersées au sein de la solution se ressemblent pour former des micelles

La CMC peut également être définie comme étant la concentration pour laquelle la tension superficielle devient minimale (environ 30 ($mN.m^{-1}$)) en solution aqueuse).pour de nombreux tensioactifs, la tension superficielle minimale est a peu pres identique mais la CMC varie en fonction de leur structure.les CMC obtenues pour les surfactants varient de 1 à 200 ($mg.L^{-1}$) **[18]**

a. Méthodes de mesure de la CMC :

La rupture de la pente de l'isotherme de tension de surface d'un tensioactif permet de déterminer la CMC d'un tensioactif. Notons que l'on peut mesurer la CMC avec d'autres techniques qui permettent de mesurer une propriété qui est modifiée au cours de la micellisation. L'écriture du potentiel chimique d'une solution est modifiée par l'apparition de micelles en solution. Citons deux techniques qui exploitent ce phénomène : la potentiomètre, mesure du potentiel électrochimique d'une solution et la conductimètre (dans le cas de tensioactifs ioniques) mesure de la conductivité des solutions. Citons également la viscosimètrie, qui exploite le fait que les solutions micellaires sont plus visqueuses que les solutions diluées et la turbidimétrie (la présence d'agrégats micellaires modifie la diffusion de la lumière par la solution). Enfin, la technique de fluorescence du pyrène utilise le fait que des fluorophores hydrophobes comme le pyrène, se placent préférentiellement à l'intérieur des micelles au-delà de la CMC, ce qui a pour effet de modifier leur spectre d'émission de fluorescence**.[5]**

Au voisinage de la CMC, on remarque un énorme changement dans l'allure des courbes de certaines propriétés physico-chimiques, comme la tension superficielle, la conductivité équivalente, solubilisation Chaque méthode possède une sensibilité propre par rapport au phénomène de la micellisation ce qui se traduit généralement par des valeurs de CMC légèrement différentes d'une technique à une autre **[18]**

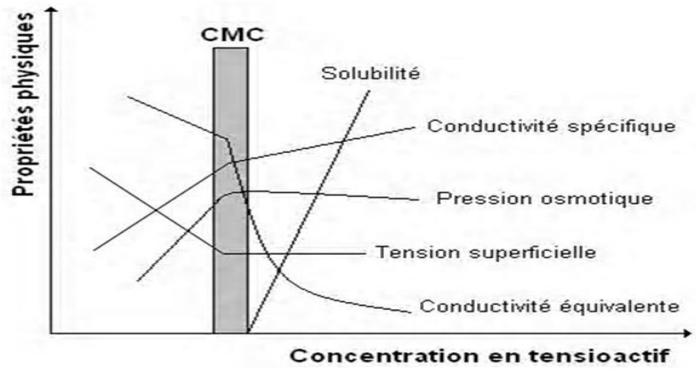


Figure I.7 Evolution des propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs

La figure II.8 représente la variation de γ en fonction du logarithme de la concentration en surfactant. Dans le cas idéal, la courbe observée sera similaire à celle de la figure I.8.a. Par contre, si la solution de tensioactif contient des impuretés, la courbe présentera un minimum au voisinage de la CMC comme cela est schématisé sur la figure I.8.b .Si le produit, ou la solution, est très impure, la courbe est celle de la figure I.8.c, et la mesure de la CMC est problématique**.[18]**

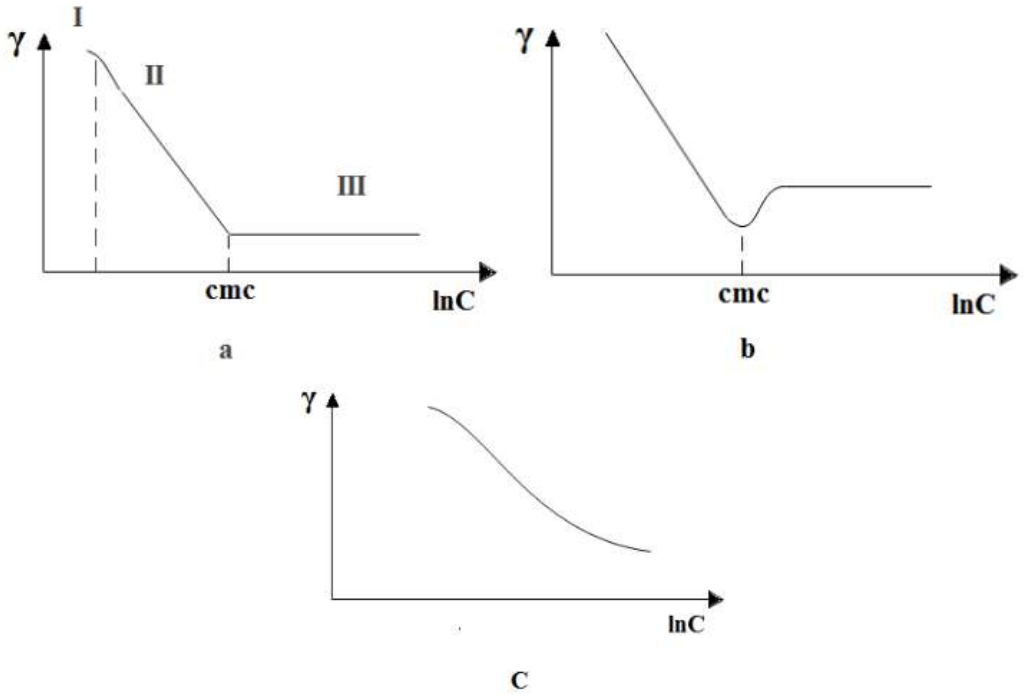


Figure I.8: Allures caractéristiques de la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en surfactant: (a) cas idéal; (b) présence d'un faible pourcentage d'impuretés; (c) mélange ou produit très impur

b. Paramètres influençant la CMC [18]

b.1 Nombre d'atomes de carbone carbones

Les travaux de Nakagaki et al ont mis en évidence une diminution de manière logarithmique de la CMC pour les surfactants ioniques, non ioniques et zwitterioniques avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone des chaînes hydrocarbonées selon la relation suivante:

$$\text{Log CMC}=A+ n B\text{……..(I.3)}$$

Où n représente le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne, A et B sont des constantes liées à la nature du tensioactif B étant estimée à 0,5 pour les agents de surface non ioniques et amphotères, et de −0,3 et −0,25 pour les agents de surface ioniques .

respectivement. Klevens et al.ont développé la même équation empirique pour différents surfactants ioniques en remplaçant la valeur de la constante B par –log2

$$\text{Log CMC} = A - n \log 2\text{……..(} \mathbf{I.4)}$$

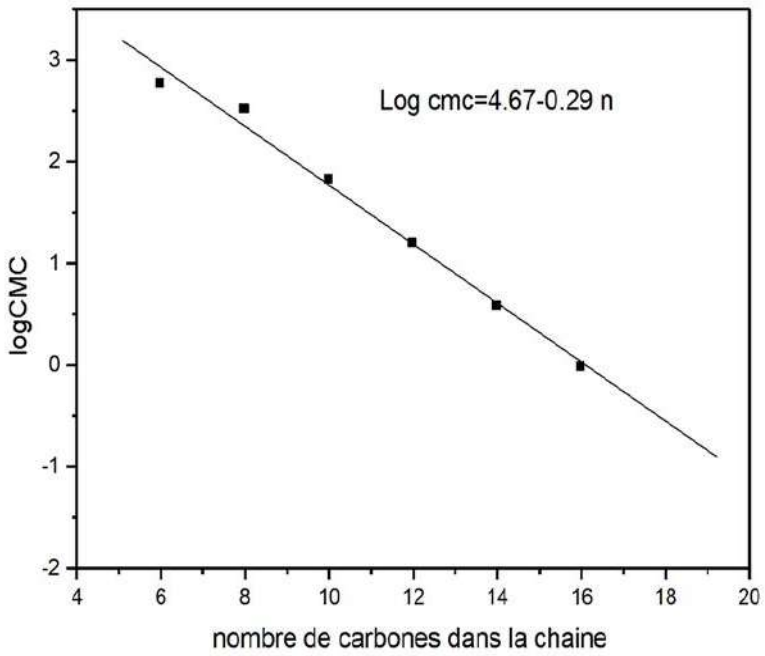


Figure I.9 valeurs de la CMC en fonction de nombre de carbones dans la chaine

B.2 Nature de la tête polaire :

L'interaction électrostatique entre les têtes hydrophiles dans la micelle dépend de leur nature et de la charge qu'elles portent éventuellement. Ainsi les surfactants non ioniques possèdent des CMC beaucoup plus faibles que leurs homologues ioniques; en effet la

solubilité de ces derniers est plus importante que celles des tensioactifs non chargés. Par ailleurs, les répulsions électrostatiques entre les têtes chargés des molécules amphiphiles ioniques sont également un facteur défavorisant dans la croissance des micelles des tensioactifs ioniques les surfactants cationiques présentent des CMC élevées de l'ordre de 10^{-3} M, alors que pour leurs homologues non ioniques, elles sont de l'ordre de 10^{-4} M

b.3 Présence d'électrolyte :

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire a une influence importante sur un système tensioactif ionique. En effet, l'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatique entre les têtes chargées, et cela est en faveur de l'agrégation micellaire, il en résulte une diminution de la CMC, ce qui est en faveur aussi de la croissance de la taille micellaire.

b.4 Nature du contre –ion :

Un changement important dans les propriétés physico-chimiques en particulier la valeur de la CMC

I.6.2.2 Le point de Krafft [19]

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agit de la température au-dessous de la laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, la solubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. De plus, ce point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température composition du binaire eau-tensioactif ionique (figure I.10).

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

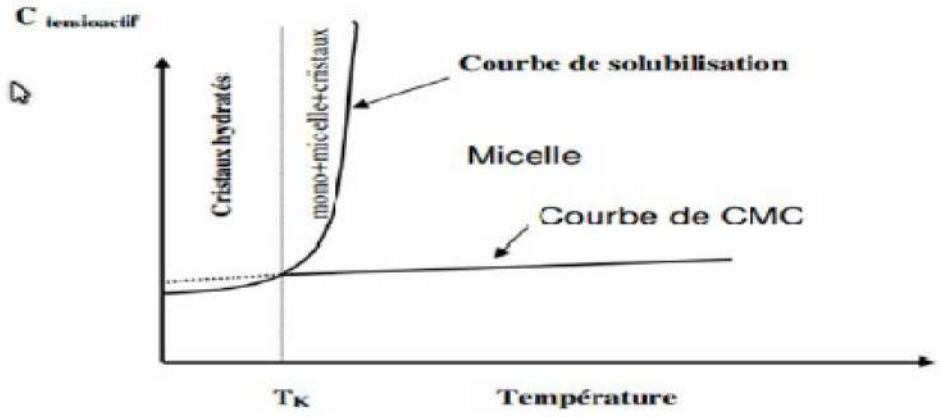


Figure I.10 Représentation du point de Kraft (T_K).

I.6.2.3 Le point de trouble :[19]

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

I.6.3 Solubilité

La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobes et hydrophile (balance hydrophobe /lipophile).

En ce qui concerne la variation de solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, la solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Kraft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft soit inférieur à la température d'utilisation**.[5]**

I.6.4 Notion de HLB : [20]

Dans le domaine des tensioactifs, on utilise plus généralement la balance (HLB). C'est une échelle arbitraire, qui attribue la valeur 0aux molécules lipophiles, et la valeur 20 aux molécules hydrophiles. La HLB est un indice qui met en évidence le tensioactif vis-à-vis d'un milieu huileux ou aqueux. En attribuant des contributions de HLB à tous les groupes chimiques qui peuvent constituer une molécule amphiphile, suivant la formule :

HLB=7+Σ (contributions des groupes hydrophiles) + Σ (contributions des groupes Hydrophobes) …… (I.5)

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

Tableau I.1. Les HLB et leurs applications

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

I.6.5 Comportement des tensioactifs dans l'eau :[18]

Constitué de deux parties de nature différentes, le tensioactif possède un comportement particulier dans un solvant polaire: les parties hydrophobes tendent à s'arranger aussi près que possible les unes des autres afin de minimiser le contact avec l'eau; alors que pour leur part, les parties hydrophiles solubles dans l'eau se repoussent le plus possible. Cet antagonisme de structure va être à l'origine de l'agencement préférentiel de ces molécules surfactives aux différentes interfaces (eau/huile; eau/air) Ainsi en milieu aqueux, les molécules amphiphiles vont se placer préférentiellement à l'interface eau/air jusqu'à saturation de cette dernière Les molécules tendent à s'autoassocier en agrégats appelés micelles à partir d'une concentration critique ceci afin de minimiser le contact entre l'eau et les chaînes hydrophobes. La naissance spontanée de ces agrégats micellaires engendre alors une modification brutale des propriétés physicochimiques de la solution telles que la conductivité, la turbidité, la tension de surface etc...

Parmi les propriétés physicochimiques sensibles à la concentration en molécules tensioactives, la tension superficielle permet de détecter le point de départ de l'association micellaire appelée concentration micellaire critique. Ainsi à faible concentration et comme indique la figure(I.11), les molécules amphiphiles s'accumulent à l'interface de manière à ce que la tête hydrophile soit au contact avec l'eau et la chaîne hydrophile soit à l'extérieur jusqu'à une concentration de saturation C_{sat} formant à la surface de la solution une monocouche moléculaire à partir de là tension superficielle décroit linéairement (l'isotherme de Gibbs). A partir d'une concentration appelée concentration micellaire critique (CMC) la solution est saturée en molécules solvatées qui n'ont plus d'autre alternative que d'adopter la conformation la plus stable en formant des micelles. Au delà de la CMC, γ n'est généralement presque plus affectée par l'augmentation de la concentration totale en tensioactif comme le montre la figure (I.11 (3)), du fait que la concentration en molécules non associées reste généralement égale à la CMC c'est à dire à la limite de solubilité du tensioactif libre

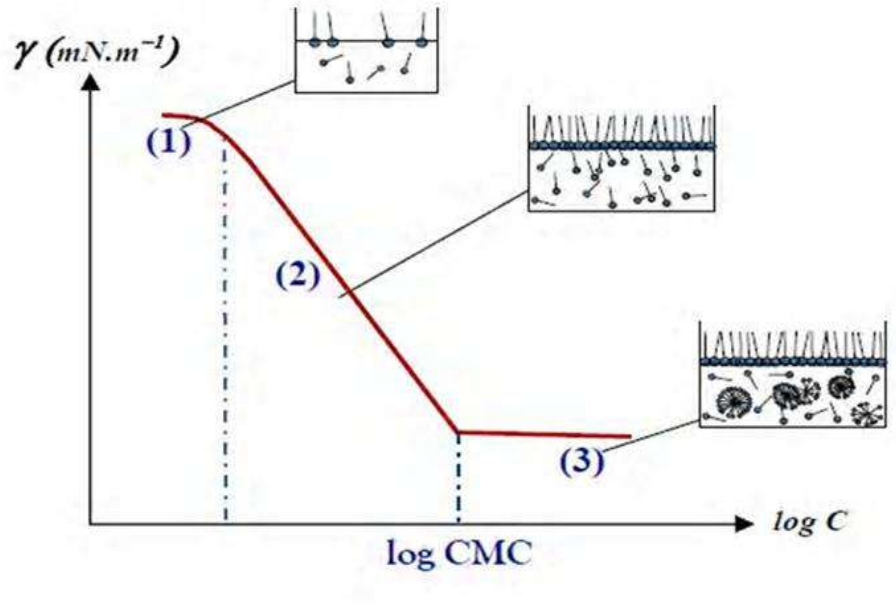


Figure I.11 Etapes successives de l'agrégation des surfactants dans l'eau et leurs comportement à différentes concentration :(1) : C < C_{sat} ,(2) : C=C_{sat} ,(3) : C>CMC

I.7 Fonction :[21,14]

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

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

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

I.7.3. agents dispersants :

Ils permettent la dispersion fine d'une phase dans une autre phase en diminuant la tension interfaciale. 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.

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.

I.7.5. Agents solubilisant :

Ce sont des corps qui ont l'aptitude de solubiliser les substances peu solubles dans le solvant utilisé (généralement l'eau). Les agents solubilisant ont souvent une HLB comprise entre 18 et 20.

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. Ce pouvoir est la somme des effets : mouillant, solubilisant et dispersant des surfactifs.

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

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.

I.8 Application des agents de surface :[22]

Les applications industrielles des agents de surface sont classées en fonction de la façon dont elles sont appliquées. Ce sont les agents de surface utilisés dans les détergents et les produits de nettoyage (54%); comme auxiliaires pour les textiles, le cuir et le papier (13%), dans les processus chimiques (10%), dans les produits cosmetiques et pharmaceutiques (10%); dans l'industrie alimentaire (3%); dans l'agriculture (2%) et dans d'autres (8%).

Tableau I.2 : marché mondial des agents de surface en 2000 **[12]**

	Volume (en miliers de tonnes)
Détergents ménagers	4240
Produits de nettoyage industriels et institutionnels	570
Soins personnels	960
Produits antiparasitaires	200
Champs de pétrole	460
Peintures et revêtements	170
Produits auxiliaires pour le textile	530
construction	500
Polymérisation en émulation	310
Produits alimentaires	220
additifs plastiques	40
Pâtes et papier	120
autre	630
total	8950

- **Domaine d'agriculture :**

En agriculture, les surfactants sont utilisés, en particulier, dans la formulation d'herbicides et de pesticides

- **Domaine de l'industrie alimentaire :**

Les surfactants ont de nombreuses applications dans les industries alimentaires, tels que pour contrôler l'agglomération des globules gras, de stabiliser les systèmes gazeuses, d'améliorer la texture et la durée de conservation des produits contenant de l'amidon, de modifier les propriétés rhéologiques de la pate de blé et d'améliorer la consistance et la texture des produits a base de graisse. Dans l'industrie alimentaire, surfactants sont utilises comme émulsifiants dans la transformation des matières premières

- **Cosmétique :**

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée 29 utilise les surfactants pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant

- **Domaine pharmaceutique et thérapeutique :**

surfactants ont un large éventail d'applications dans les domaines pharmaceutiques. Plusieurs surfactants ont été signales a posséder antifongique, antibactérienne, antivirale, antimycoplasma, immunomodulateur et activités antitumorales

- ***Domaine 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**.[12]**

- ***Domaine 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.**[12]**

- ***domaine 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… **[12]**

- ***domaine de l'industrie pétrolière* :**

Dans ce secteur, les agents de surface sont utilisés au cours du forage et pendant les phases de récupération**.[12]**

- ***la peinture, la cosmétologie, les matières plastiques, la papeterie* :**

Ces domaines sont également des domaines consommateurs de tensioactifs**.[12]**

Tableau I.3: application des surfactants selon leurs fonctions **[22]**

Fonction	**Champ d'application**
Emulsifiant et dispersant	Cosmetique, peinture
Solubilisant et micro émulsifiant	Pharmaceutique, articles de toilette
Détergent	Nettoyants ménagers, produits de l'agriculture ou de haut technologie
Agent mouillant et pénétrant	Pharmaceutique, industrie textiles, peinture
Agent moussant	Cosmétique, article de toilette
Agent épaississant	Peinture Récupération des ressources Récupération assistée de pétrole
De-emulsifiant	Traitement des déchets
Agent réducteur de viscosité	Transport par pipeline

I.9 conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décris quelques notions fondamentales des molécules amphiphiles, ces derniers sont des composés chimiques, dissous ou dispersées dans un liquide, et qui sont préférentiellement adsorbées à une interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique

Chapitre II
Emulsion et Microémulsion

II.1. Les émulsions :

II.1.1. Introduction :

Il existe de nombreuses situations ou deux liquides non miscibles doivent être compatibilités de manière que leur mélange puisse être manipulé, administré, 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. Depuis une centaine d'années, la connaissance et l'utilisation des émulsions dans différentes applications a pris une ampleur extraordinaire. **[23]**

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 autres propriétés des agents tensio-actifs. **[17]**

II.1.2. Définition :

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

- le liquide sous forme de gouttelettes est qualifie de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne ;
- l'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe (figure. II. 1). **[24]**

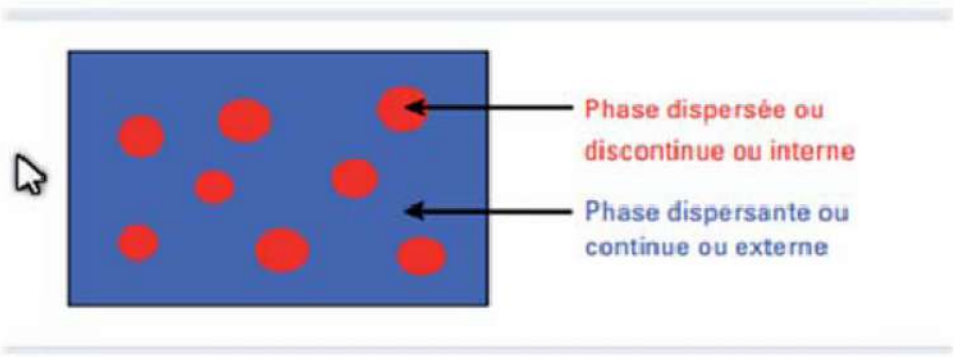


Figure II.1. : Émulsion : phase dispersée et phase dispersante

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 :

Dans la phase hydrophile, la phase aqueuse, contient 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 à 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.). **[24]**

II.1.3.3. Emulsifiants :

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. **[24]**

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.

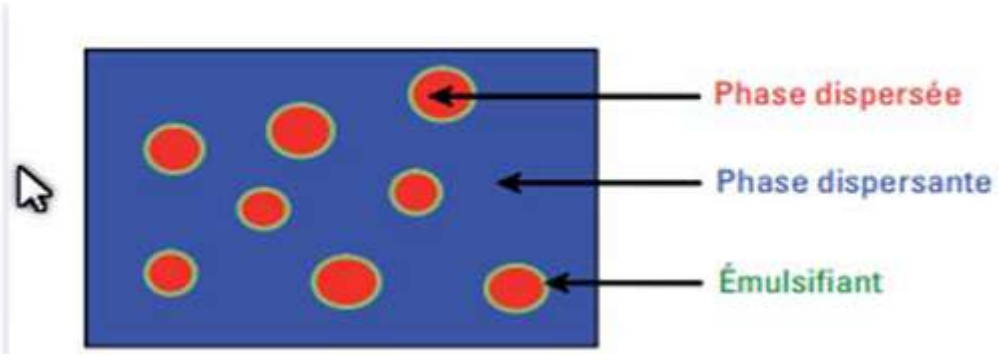


Figure II.2 : Représentation d'une émulsion avec émulsifiant

II.1.4. Classification des émulsions

On peut diviser les émulsions selon deux facteurs :

II.1.4.1. Selon la nature de la phase dispersante et la phase dispersée :

a) Les émulsions aqueuses (H/E) :

Les émulsions dans lesquelles la phase dispersée est lipophile (H) et la phase dispersante est hydrophile (E), (H/E : huile dans l'eau) (fig. (II.3)).

b) Les émulsions huileuses (E/H) :

Les émulsions huileuses dans lesquelles la phase dispersée est hydrophile et la phase dispersante est lipophile (E/H : eau dans huile) (fig. (II.3)).

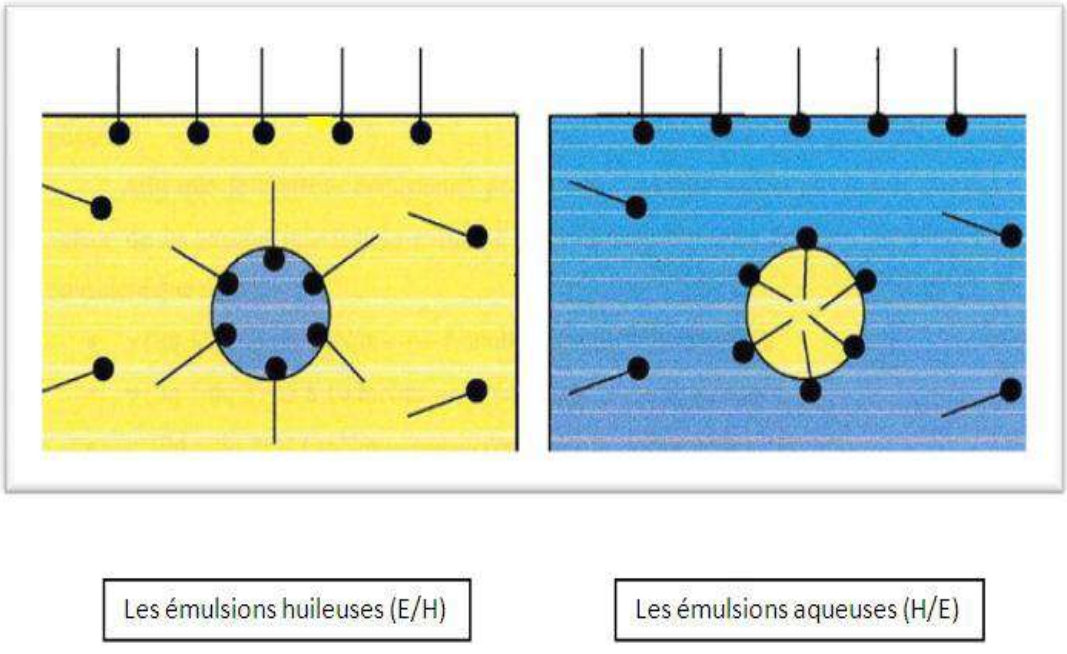


Figure (II.3) : Classification des émulsions selon la nature de la phase dispersée et la phase dispersante.

II.1.4.2. Selon la taille des gouttelettes dispersées :

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

- Solution : gouttelettes < 100 A° (ou 10 nm).
- Microémulsion : gouttelettes comprises entre 100 et 1000 A° (ou 10 et 100 nm)
- Emulsion : gouttelettes > 1000 A° (ou > 100nm). **[25]**

II.1.5. Propriétés des émulsions huileuses:

- À cause de leur phase externe huileuse les émulsions E/H sont très peu lavables et ne sont donc pas indiquées pour les zones pileuses. De plus elles provoquent sur la peau un effet brillant caractéristique (crème de nuit).
- Les émulsions E/H sont des systèmes gras qui selon les propriétés de la phase lipophile externe ont un effet occlusif plus ou moins marqué. Elles inhibent selon la composition de la phase externe la respiration de la peau
- Les systèmes E/H sont souvent utilisés comme bases pour des crèmes protectrices (avec une teneur en eau faible) pour des crèmes pour bébés. **[26]**

II.1.6.stabilité des émulsions :

Les émulsions ont été définies comme étant des systèmes thermodynamiquement instable, qui évoluent plus ou moins rapidement. Cette instabilité peut se manifester de quatre façons différentes : **[27]**

a)Crémage et sédimentation :

Le crémage ou la sédimentation des globules émulsionnés aboutit à une perte d'homogénéité, évidente à l'œil nu. La loi qui régit la vitesse de crémage dans une émulsion est la loi de STOCKES :

$$V = \frac{2r'^2}{9\eta}(d_1 - d_2)g \quad \text{.....(II.1)}$$

Avec

r : rayon des globules.

g : accélération de la pesanteur.

d_1, d2 : densité respectivement de la phase dispersée et de la phase dispersante.

η:viscosité de la phase dispersante

b) Floculation :

Une émulsion aura tendance à floculer si l'énergie libre d'activation entre deux gouttelettes devient sensiblement négative à une certaine distance de point de vue qualitatif.

c) Coalescence :

Elle aboutit à une rupture irréversible de l'émulsion et à une séparation d'une partie de la phase huileuse. La coalescence fait suite au rapprochement de deux ou plusieurs globules, suivi de la rupture du film mince de la phase continue située entre les gouttelettes

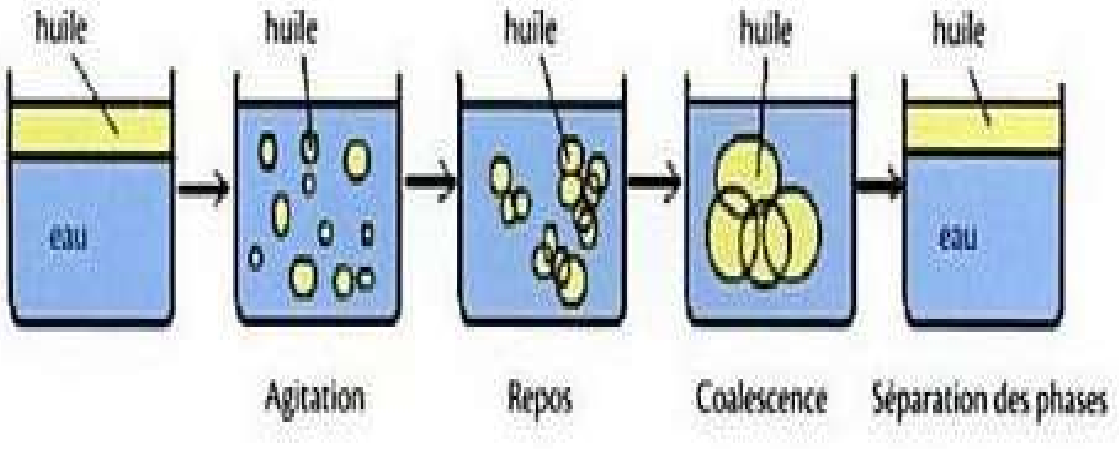


Fig. II.4 Phénomènes de coalescences **[28]**

d) Inversion de phase :

C'est une forme d'instabilité qui se traduit par un brusque changement de sens ; émulsion H/E devient E/H ou l'inverse. Ce phénomène est sous la dépendance de plusieurs facteurs qui sont **[27]**:

- La proportion et la nature de la phase dispersée.
- La température.
- La nature et l'hydrophile de l'émulsionnant.

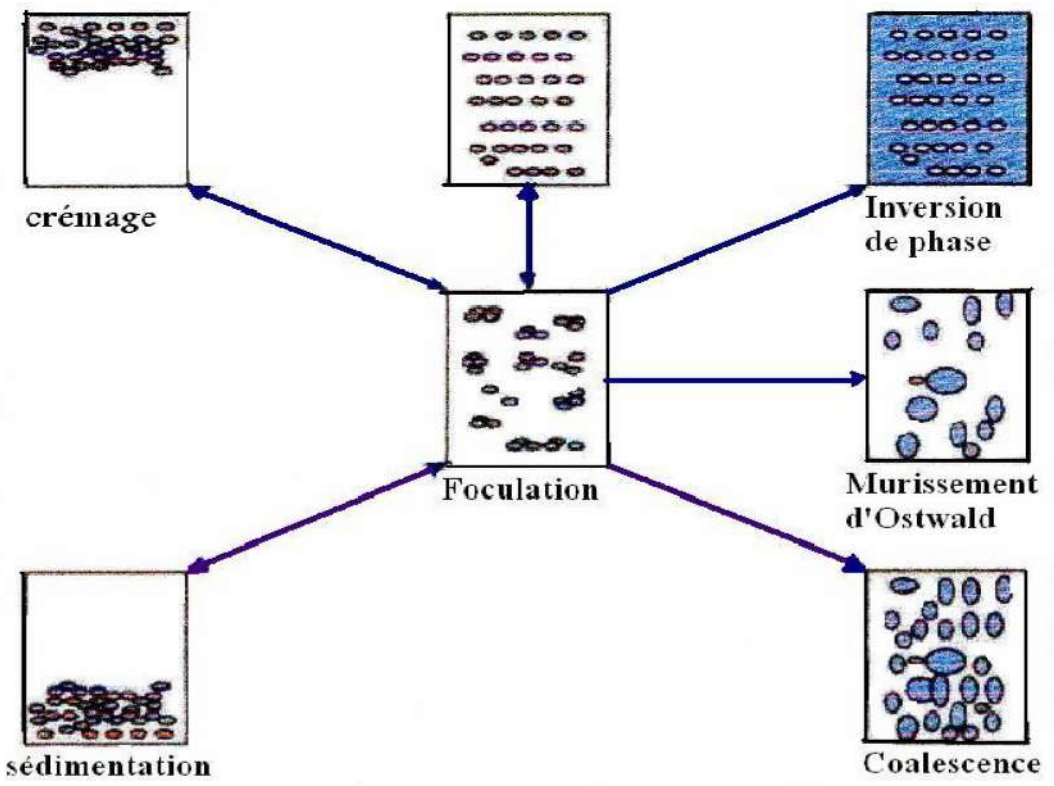


Figure II.5 Principaux mécanismes de déstabilisation d'une émulsion **[27]**

II.1.7.Formulation d'une émulsion :

La formulation d'une émulsion consiste à apporter au mélange les produits qui vont permettre la formation d'un système stable au repos pour un temps plus ou moins long suivant l'usage prévu. **[15]**

Les paramètres suivants cherchent à illustrer les principales règles de formation, elles traitent :

- Le choix du type d'émulsion le mieux adapté ;
- La sélection de l'agent émulsionnant ;
- Les techniques d'émulsification ;
- Les méthodes d'essais les plus appropriées pour évaluer la stabilité d'une émulsion.**[15]**

II.1.8. Les émulsions multiples :

Les émulsions multiples sont définies comme étant des émulsions où les deux types, eau dans l'huile et huile dans l'eau, sont présents simultanément **[29].**

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

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

Une émulsion multiple sera de deuxième, troisième ou quatrième ordre selon le nombre d'interfaces aqueux ou huileux présents **[29]**

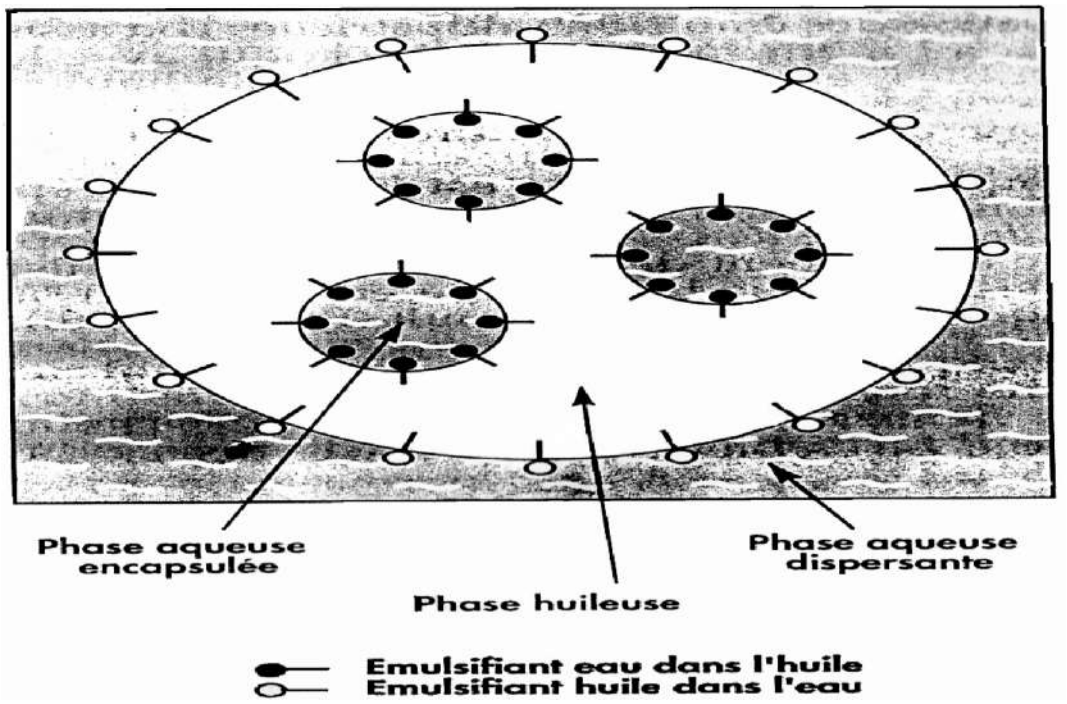


Figure (II.6) : Emulsion multiple : eau dans l'huile dans l'eau. **[26]**

II.1.9. Application des émulsions aqueuses :[10]

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

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

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

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

II.2.microémulsion:

Définition :

Plusieurs définitions ont été avancées jusqu'à l'heure actuelle a titre d'exemple Price en 1977 à défini une microémulsion comme étant des agrégats sphériques (huile ou eau) dispersés dans (eau ou huile) stabilisées par in film interfacial constitué d'un ou de plusieurs tensioactifs et dont le diamètre de ces agrégats varie de 10 à 20 nm. **[30]**

Les microémulsions sont des dispersions de gouttelettes liquides microscopiques au sein d'un autre liquide. Sortes de braillards ultra fins transparents. Cette structure les rend stables. Contrairement aux simples dont les gouttelettes sont plus grosses. Figure II.7 **[31]**

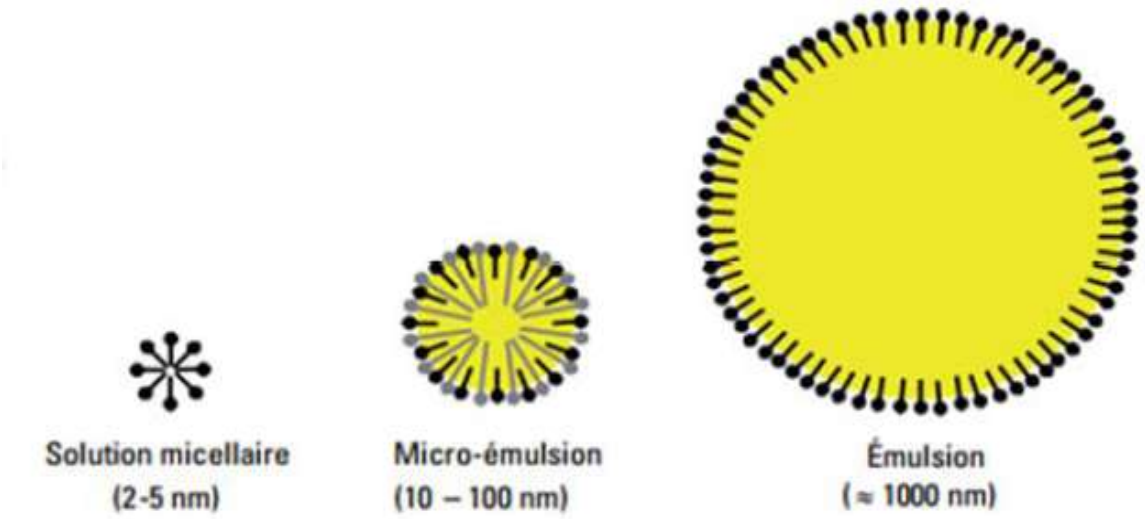


Figure II.7 : Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une Émulsion

II.2.2. Propriétés des microémulsions : [29]

- **Aspect :**

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

- **Viscosité :**

Présentée par les microémulsions bicontinues et les microémulsions qui ne sont pas le siège de phénomènes de percolation est très différent. Les microémulsions bicontinues sont de viscosité plus basse.

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

- **Fluidité :**

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

- **Dilution :**

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

- **L'interphase :**

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

- **La bicontinuité :**

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

- **Percolation :**

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

- **Conductivité électrique :**

Elle varie suivant leurs types. Dans les systèmes bicontinus, qui sont le siège d'une "percolation", on note une modification rapide de la conductivité, au dessus d'une valeur critique dite limite de percolation. La conductivité croit en fonction de la fraction volumique d'eau présente. **[32]**

- **Energie de surface :**

les microémulsions présentent des gouttelettes dont le rayon est cent fois plus petit que celui des émulsions. Les gouttelettes sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible. Pour obtenir cette dispersion, il est nécessaire de connaître la quantité de tensioactif minimale à mettre en œuvre pour atteindre le résultat recherché. **[32]**

- **Effet TYNDALL :**

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

La lumière réfléchie est plus riche en radiations bleues et violettes et moins riches en radiations jaunes et rouges, d'où l'aspect bleuté que prennent les microémulsions finement dispersées. C'est l'effet TYNDALL. **[32]**

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 les 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. **[32]**

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

II.2.3.1. 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.**[33]**

II.2.3.2Influence du cotensioactif:

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

- Permettre d'obtenir des tensions interfacial ultra-basses.
- Introduire plus de richesse dans les structures possibles.
- Améliorer la fluidité du film interfacial. **[34]**

II.2.3.2Influence de la température :

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

augmente et favorise la floculation et coalescence, et par la suite la séparation des phases puisque la viscosité de la phase continue est abaissée. **[33]**

La solubilité dans l'eau des agents tensioactifs ioniques augmente lentement avec la température, portant à une certaine température, dite point de KRAFT, elle augmente rapidement, ceci correspond à l'arrangement des molécules en micelles (CMC). **[34]**

III. Conclusion :

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

Chapitre III

Notion De Base En Rhéologie

III.1Introduction :

Le mot « rhéologie » du grec rhéo, s'écouler), a été proposé par EUGENE BINGHAM, en1928, pour désigner « la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière ».plus exactement, l'objet de la rhéologie est l'étude du comportement mécanique, c'est-à- dire des relations entre les déformations et mes contraintes de la matière **[35].**

III.2.Grandeurs en rhéologie :[36-38]

Les principales grandeurs physiques intervenant en rhéologie sont :

a) contrainte de cisaillement :

Considérons deux éléments de surface infinitésimaux appartenant à deux couches consécutives (1) et (2) de vitesse $v_1$et v_2 (figure III.1).si l'on suppose que $|v_1|>|v_2|$, il est clair que la couche (1) exerce sur la couche (2) une force tangentielle $\overrightarrow{dF}$, dite de cisaillement, parallèle au mouvement et tendant à accélérer la couche (2) réciproquement, la couche (2) exerce sur la couche (1) une force de cisaillement $-\overrightarrow{dF}$, tendant à la freiner.

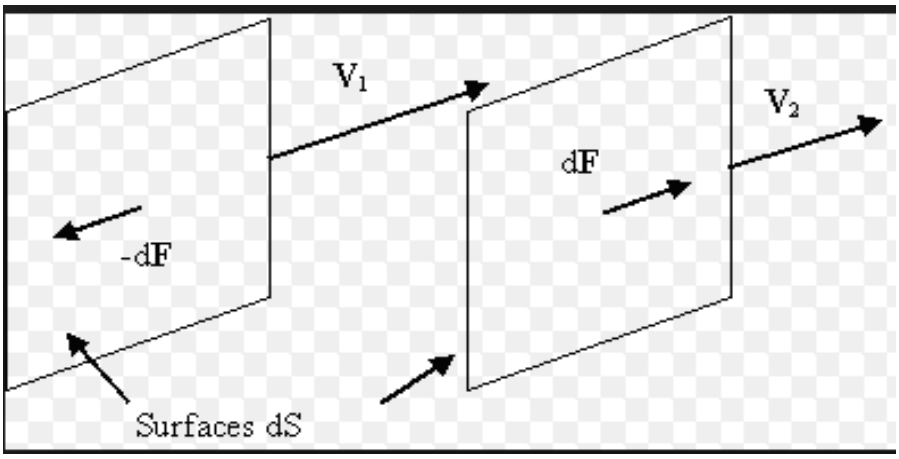


Figure.III.1 : force de cisaillement

$$\tau = \frac{F}{A}, \quad \text{.....(III.1)}$$

τ étant une force par unité de surface, s'exprime en Pascal ou en Newton/m^2 dans le système MKSA et en dyne/cm dans le système CGS.

b) Déformation de cisaillement γ :

Considérons un matériau cisaillé entre deux plans parallèles, l'un mobile, et l'autre immobile (figure.III.2).dans le cas d'un mouvement laminaire de cisaillement présentant la symétrie plans, les particules de matière se trouvent au temps t=0 dans une certaine section droite, après un certain temps t chaque particule aura parcouru la distance U(x,t)

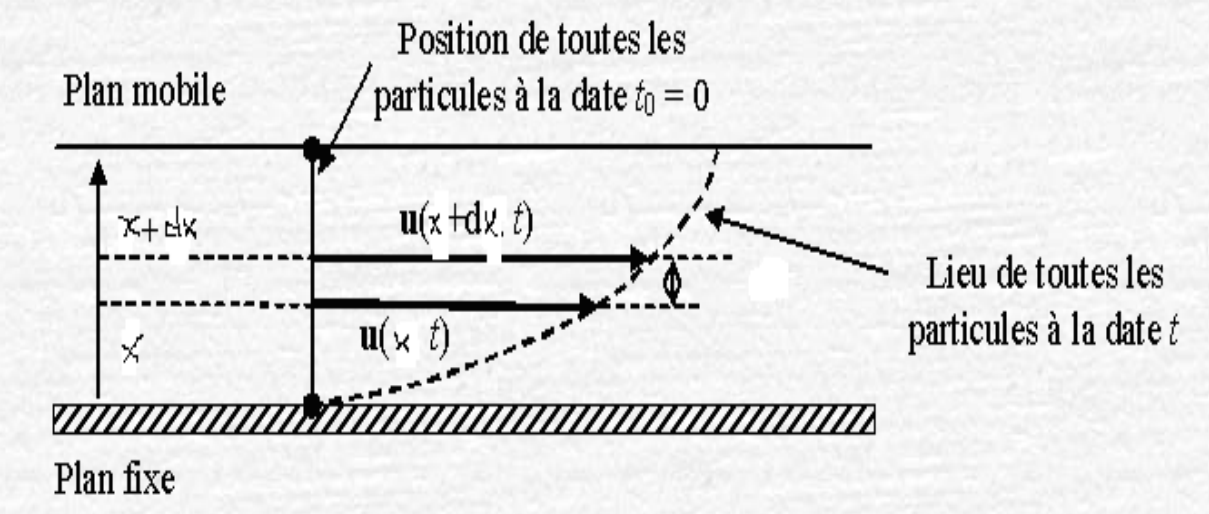


Figure.III.2 : cisaillement d'un fluide entre deux plans

- La déformation de cisaillement dans le cas de la symétrie plane est définie par la relation suivante :

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

c)vitesse de cisaillement γ' :

Par définition, la vitesse de cisaillement **γ'** est le dérivé par rapport au temps de la déformation de cisaillement **γ.** Elle représente la vitesse de déformation exprimée en s^{-1} dans le système MKSA ; et définie par la loi suivante :

$$\gamma' = \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{.....(III.3)}$$

III.3.Viscosité μ :[38]

La viscosité d'un fluide se manifeste par la résistance à la déformation ou bien au glissement relatifs de ces couches, d'où la naissance de forces tangentielles de frottements. Selon la nature du fluide

III.3 .1.Types de viscosité : [36-38]

a)Viscosité dynamique (absolue) :

La viscosité dynamique ou absolue est propre aux fluides newtoniens, elle est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{.....} \quad \textbf{(III.4)}$$

Elle dépend de la température et de la pression, mais dans le cas des fluides non newtoniens indépendant du temps, cette dernière est appelée viscosité apparente, elle dépend principalement de la contrainte de cisaillement ou de la vitesse de cisaillement. Son unité est le Pa.s dans le système MKSA, et le Poise (P) dans le système CGS.

b) Viscosité cinématique :

Elle est donnée par la relation :

$$\nu = \mu/\rho \text{..... (III.5)}$$

Avec **ρ** est la mase volumique du fluide.

c) Viscosité relative:

$$\mu_r = \mu / \mu_s \text{..... (III.6)}$$

Afin de quantifier les effets respectifs du soluté et du solvant sur le comportement rhéologique d'une solution ou d'une dispersion, on utilise fréquemment les coefficients de viscosité relative, spécifique et intrinsèque.

d) Viscosité plastique :

Cette grandeur caractérise les fluides qui possèdent une contrainte seuil d'écoulement, elle est définie par la relation suivante :

$$\mu_p = (\tau - \tau_0)/\gamma \text{.....(III.7)}$$

- Elle est propre aux fluides non newtoniens indépendants du temps, présentant une contrainte seuil d'écoulement **[37].**

III.4.Equation rhéologique d'état et rhéogrammes : [38]

Tout système mécanique obéit à une équation fondamentale qui donne la relation entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, la déformationγ, le temps t, la température et la pression.

$$\tau = f(\gamma, \dot{\gamma}, t, T, P) \text{ ..... (III.8)}$$

III.4.1.Rhéogrammes : [39]

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

- les graphes (τ, γ) à pressions et température extérieures constantes
- les graphes (τ, $\dot{\gamma}$) à pression et température extérieures constantes.
- les graphes (τ, t) traduisant l'évolution de τ au cours du temps, à température et pression extérieures constantes, lorsqu'une déformation $\dot{\gamma}$ est imposée à l'instant initial t = 0 et maintenue constante (essai de relaxation)

  les graphes ($\dot{\gamma}$, *t*) traduisant l'évolution de $\dot{\gamma}$ au cours du temps à température et à pression, lorsque la contrainte est appliquée à l'instant t = 0 et maintenue constante : essai de fluage).

III.5. classification des fluides en fonction de leur comportement rhéologique :[39]

Dans le cas des fluides, on distingue trois types de fluides selon la nature des paramètres qui influent sur leur comportement rhéologique :

- Les fluides indépendants du temps.
- Les fluides dépendants du temps.
- les fluides viscoélastiques.

III.5.1les fluides indépendants du temps :

Ce sont des fluides pour lesquels la contrainte de cisaillement est en fonction de la vitesse de cisaillement .on distingue deux type de fluide indépendant du temps :

- Fluides newtoniens.
- Fluides non newtoniens.

a) Fluides newtoniens :

On les appelle aussi parfaits, La relation entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement est une fonction linéaire donnée par la relation suivante :

$$\tau=\mu\gamma' \text{……. (III.9)}$$

Avec

τ : contrainte de cisaillement ;

μ : viscosité dynamique ;

γ' : dérivée par rapport au temps de la déformation. [**37]**

b) les fluides non newtoniens :

Pour les fluides non newtoniens, la contrainte de cisaillement τ varie avec la vitesse de cisaillement γ' selon l'équation suivante :

$$\tau=\mu_a\gamma' \text{……..(III.10)}$$

μ_a : est la viscosité apparente (Pa.s).

Cette catégorie de fluides est subdivisée en deux types de fluide non newtoniens indépendants du temps :

- Les fluides à contraintes de seuils ;
- Les fluides sens contraintes de seuils ;

❖ Les fluides à contraintes seuils : [40-41]

Appelés aussi fluides plastiques sont caractérisés en général par les rhéogrammes illustrés dans la figure.III.3

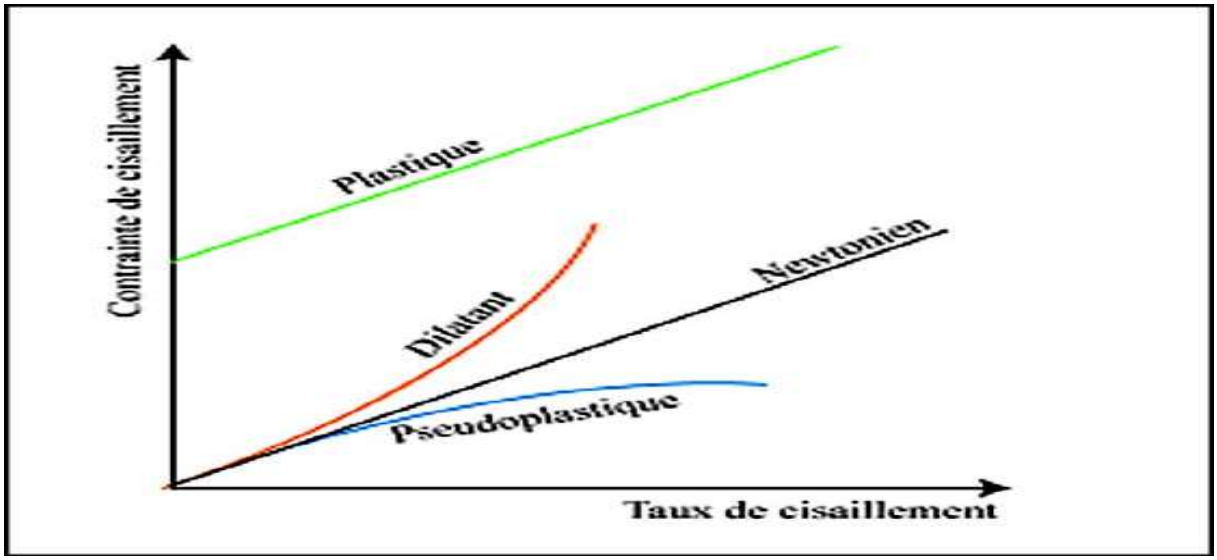


Figure.III.3 : représentation des différents types des fluides

Il est possible d'expliquer qualitativement le comportement d'un corps plastique de Bingham, en supposant que ce dernier présente au repos une structure tridimensionnelle rigide, susceptible de résister à des contraintes, inférieures à la contrainte seuil τ_c. Dés que l'on dépasse cette contrainte, la structure se détruit et le comportement du fluide devient newtonien sous l'effet de la contrainte efficace $\tau - \tau_c$.

Si de nouveau la contrainte appliquée devient inférieure à la contrainte seuil τ_C , la structure initiale se reforme en un temps suffisamment cout pour qu'on puisse le négliger.

Plusieurs lois rhéologiques sont utilisées pour décries le comportement des fluides plastiques, parmi eux on cite :

Modèle de Bingham :

L'équation rhéologique caractérisant un fluide de Bingham est donnée par relation suivante :

$$\tau=\tau_0+\alpha\gamma' \quad \text{... ..... . (III.11)}$$

Avec :

τ_0 : seuil d'écoulement ;

α : pente de la droite (constante, par fois viscosité plastique).

- **Modèle de Casson :**

Il existe des corps qui ont généralement un seuil d'écoulement mais qui au-delà ne présentent pas un comportement newtonien, ils sont appelés corps de casson, ils ont un comportement plastique non idéal.

- Casson a proposé l'équation rhéologique :
-

$$\tau^{1/2}=\tau_0^{1/2}+\beta\gamma' \quad \text{si } \tau>\tau_0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ (III.12)}$$

$$\gamma'=0 \quad \text{si } \tau<\tau_0$$

- **Equation de Casson généralisée :**

$$\tau=\tau_0+k\gamma'^{n}+k_\infty\gamma' \quad \text{si } \tau>\tau_0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(III.13)}$$

$$\gamma'=0 \quad \text{si } \tau<\tau_0$$

Avec :

n : indice de structure ;

k : indice de consistance ;

τ_0 : contrainte seuil. **[37]**

❖ **Les fluides sans contrainte seuil :**

Le comportement de ces fluides est représenté par la relation proposée par Ostwald De Waele. **[39]**

$$\tau = k\gamma'^{n} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(III.14)}$$

Avec :

k : indice de consistant ;

n : exposant selon lequel, on trouve deux types de fluides sans contrainte seuil.

- La figure III.4 représente les trois types de fluides qu'on peut rencontrer dans ce cas :
  - Pour n<1 les fluides sont pesudoplastiques ou rhéofluidifiants.
  - Pour n>1 les fluides sont dilatants ou rhéoépaississants.
  - Pour n=1 les fluides sont newtoniens.

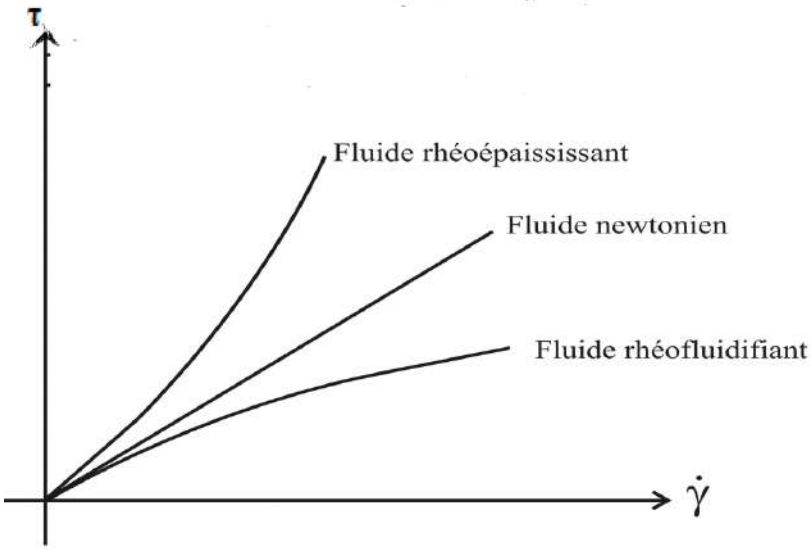


Figure III.4 : variation de la viscosité apparente des fluides sans contrainte seuil **[38]**

a)Les fluides rhéofluidifiants :

Ce sont des fluides n'ayant pas de seuil d'écoulement représenté par des rhéogrammes passant par l'origine avec une concavité tournée vers le bas.

- Au cours de l'écoulement d'un fluide pseudoplastique la viscosité apparente de ce fluide diminue progressivement lorsque la vitesse de cisaillement augmente (figure. III .5) c-à-dire la viscosité apparente est inversement proportionnelle avec la vitesse de cisaillement.

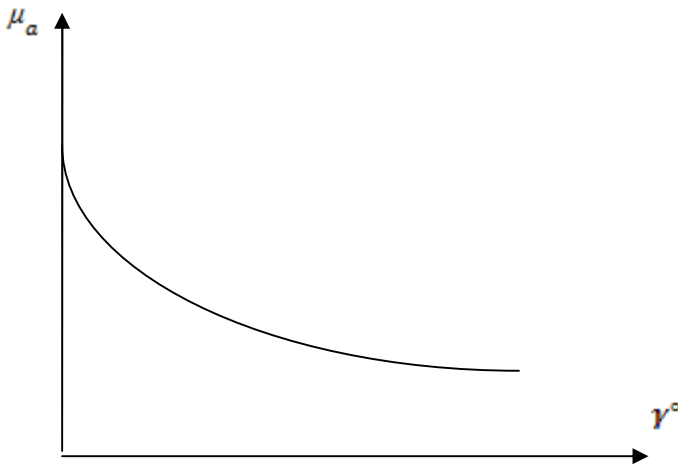


Figure. III.5 : Courbe de viscosité d'un fluide pseudoplastique **[39]**

b) Les fluides dilatants :

Ce sont des fluides sans contrainte seuil mais ils ont un comportement inverse c'est à dire la courbe du rhéogramme passe par l'origine mais avec une concavité tournée vers le haut.

Ce sont aussi des fluides dont la viscosité apparente augmente avec la vitesse de cisaillement c-à-dire viscosité est directement proportionnelle à la vitesse de cisaillement. (Figure. III.6). **[37]**

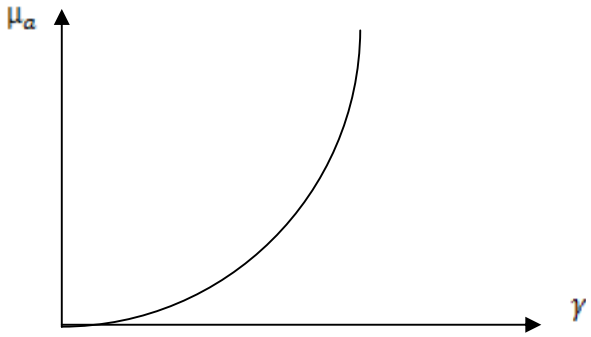


Figure. III.6: courbe de viscosité d'un fluide dilatant **[39]**

III.5.2Les fluides dépendant de temps :

Le comportement rhéologique des fluides dépendants du temps a été interprété par des modifications de leurs structures internes.ces modifications peuvent être très rapides, où le temps n'intervient pas de manière apparente dans les équations d'écoulement et la viscosité est fixé uniquement pour une valeur donnée de contrainte ou de vitesse de cisaillement.

Par contre, si les modifications de la structure interne du fluide sont lentes, les caractéristiques de l'écoulement dépendront d'un autre paramètre, à savoir : le temps.

Alors, on distingue deux catégories de matériaux :

- Les fluides thixotropiques
- Les fluide rhéopexes. **[42.43]**

a)La thixotropie :

Certains fluides peuvent avoir un écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs. Dans ces contrainte ou de la vitesse de déformation, mais elle dépend également d'un autre paramètre, le temps. **[37]**

b) La rhéopexie :

C'est le phénomène inverse de la thixotropie pour une contrainte donnée (ou cisaillement donné).

La viscosité apparente augmente avec le temps car le cisaillement favorise la restructuration de ses molécules. **[37]**

III.5.3.Le fluide viscoélastique :

La mise en évidence des propriétés viscoélastique s'effectue des expériences, ou la sollicitation est variable avec le temps .Ces expériences sont appelée essai de fluage dans le cas d'une sollicitation en contrainte (figure. III .7) et essai de relaxation dans le cas d'une sollicitation en déformation (figure. III .8)

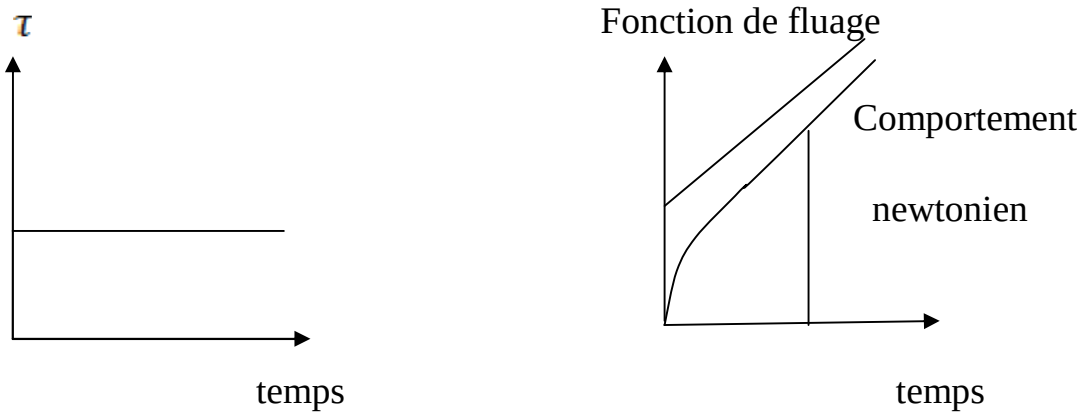


Figure. III .7 : Essai de fluage **[39]**

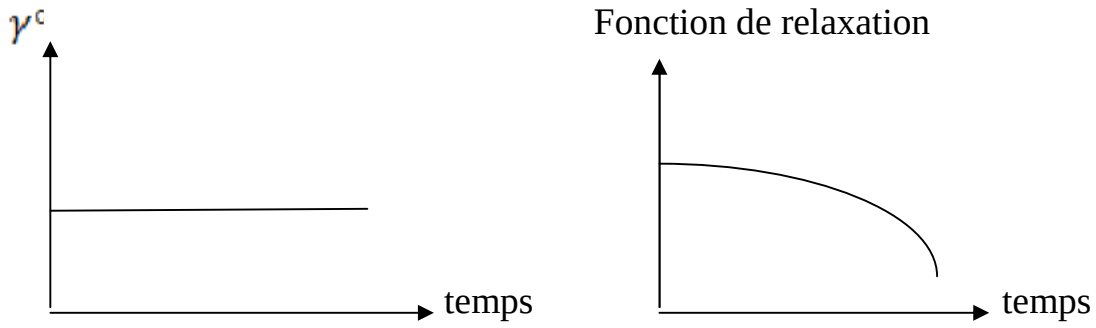


Figure. III .8 : Essai de relaxation **[39]**

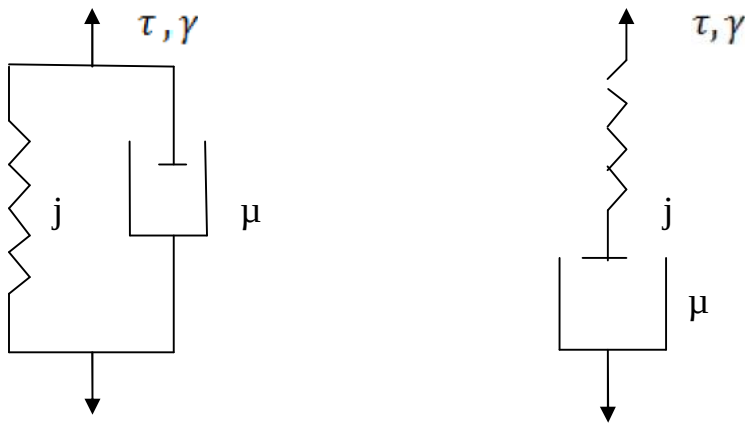
Le fluide viscoélastique linéaire le plus simple est celui de Maxwell. Il est symbolisé par le modèle mécanique illustré sur la figure. III.9.a, et représenté mathématiquement par l'équation rhéologique suivant :

$$\gamma^{\circ} = \frac{\tau}{\mu} + j\frac{d\tau}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.15)$$

j : coefficient de complaisance élastique

Le solide viscoélastique linéaire le plus simple est celui de Kelvin – Voigt illustré sur la figure. III .9.b. Il est représenté mathématiquement par l'équation suivante:

$$\tau = \mu . \frac{d\gamma^{\circ}}{dt} + \frac{1}{j} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.16)$$



(a) (b)

Figure. III .9 : Représentation d'un fluide viscoélastique simple **[36]**

Ainsi, tout comportement viscoélastique linéaire peut être représenté par l'association de ressorts et amortisseurs.

III.6 Conclusion :

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

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

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

Chapitre IV

Partie Expérimentale

IV.1 Introduction :

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

Pour ce faire, les étapes suivantes on été traitées:

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

IV.2 produits et matériels utilisés :

IV.2.1 produits utilisés :

IV.2.1.1 les tensioactifs :

a/ Le dodécylsulfate de sodium SDS:

Le (SDS), communément appelé Lauryl sulfate de sodium, est un sel de sodium d'ester sulfonique et d'alcool laurique, utilisé en biologie. Il entre dans la composition de détergents.

Le SDS est un tensioactif ionique (anionique) solide blanc inflammable, il peut être commercialisé sous la forme solide ou sous forme de solution aqueuse contenant généralement 10 à 20% de SDS. **[44]**

- La formule chimique :

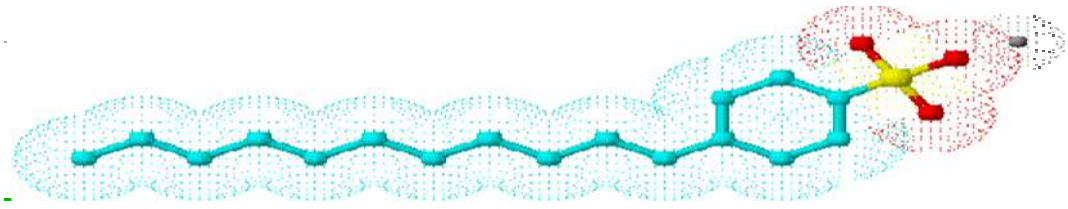


Figure IV.1 : Représentation schématique du dodécylbenzène sulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$)

- la Formule moléculaire : $C_{12}H_{25}$ $C_6H_4NaO_4S$
- Masse moléculaire : 288.38 g/mol
- Aspect : poudre ,Couleur : blanche cristalline
- Pureté : 90%
- Solubilité : faiblement soluble dans l'eau froide
- HLB : 40%
- CMC : $8.3\ 10^{-3}$
- Point de krafft : 22c
- Usage détergeant ; emulsionnant huile/eau
- Fournisseur :FLUKA

Le SDS est un produit toxique qui requiert une attention spéciale pour une manipulation et une disposition sécuritaire.

Les risques présentés par le SDS :[44]

Le SDS est absorbé par les voies respiratoires et digestives, ainsi que par la peau. C'est un produit irritant pour la peau et les yeux, ce qui peut provoquer l'apparition d'érythèmes, de dermatites, de conjonctivites et même de dommages à la cornée. L'inhalation de poussières de SDS provoque une sensibilisation pulmonaire se manifestant par des difficultés respiratoires accompagnées de fatigue, maux de tête, etc. Ces symptômes peuvent perdurer plus de 2 ans et s'activer suite à l'exposition à des gaz d'échappement, des parfums ou au tabagisme.

Le SDS est classé comme un solide inflammable dont les produits de décomposition sont dangereux (oxydes de soufre et oxydes de carbone). Il doit donc être conservé ou manipulé loin de la chaleur, d'une source d'ignition et l'accumulation de charges électrostatiques doit être évitée. Le SDS solide doit être entreposé loin des acides et oxydants forts dans un endroit sec, frais, bien aéré et à l'abri des rayons du soleil.

Le chauffage du SDS doit être évité car il s'agit d'un solide inflammable. De plus, la dégradation thermique du SDS entraîne un dégagement d'oxydes de carbone et d'oxydes de soufre, tous deux dangereux.

b/ le bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou CTAB :

Le CTAB est un détergent ionique (cationique) utilisé comme produit désinfectant dans l'industrie et les hôpitaux. Cette molécule est amphiphile, elle possède une tête hydrophile Br- chargée

négativement et d'une longue chaîne hydrophobe $(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3$ est chargée positivement**. [45].**

Sa formule chimique est :

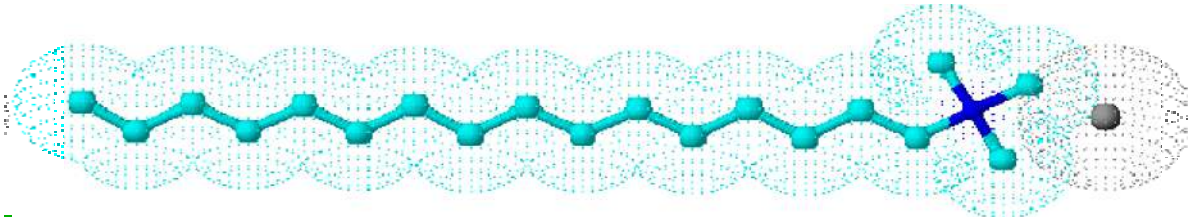


Figure IV.2 : Représentation schématique de la formule chimique du CTAB

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

- ***Effets aigus*** :

Irritation grave de la peau, des yeux (brûlures graves) et les membranes muqueuses, L'inhalation des poussières peut irriter les voies respiratoires; on se réfère à la toxicité des détergents cationiques: si ingéré: nausées, vomissements, corrosion de l'œsophage, collapsus, hypotension, convulsions, coma, mort possible. **[45]**

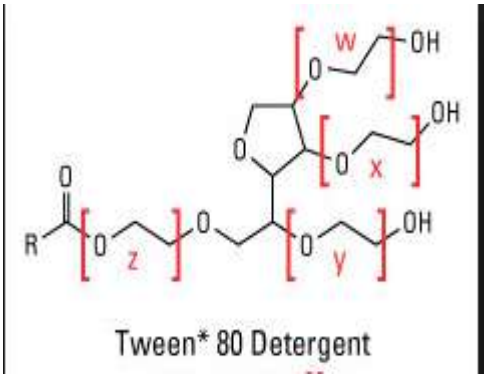
- ***Effets chroniques*** :

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

c/ Le sorbitane-monolaurate de polyoxyéthylène : Tween 80

Le Tween 80 (polysorbate) est le nom commun de la sorbitane-monolaurate de polyoxyéthylène (80), c'est un agent tensioactif non ionique largement répondu, qui a une concentration micellaire critique trés basse, d'environ 2.10^{-5} mol/l il est fourni par FLUKA

Sa formule chimique est :



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

Figure IV.3 : formule chimique de tween 80

a)Mesures de sécurité

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

b)Procédures d'urgence suite à l'exposition au tensioactif :[46]

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

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

IV.2.1.2 Huile d'olive:

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 :

<u>fraction liposoluble :</u>

- Triglycérides
- Acides gras 1%

<u>fraction non liposoluble (composants secondaires) :</u> Stérols, phénols,

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

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

<u>Les caractéristiques de l'huile d'olive sont les suivantes :</u>

- 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 .[4]

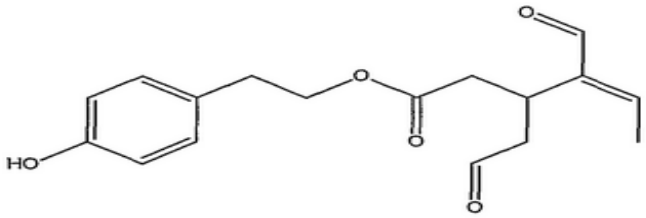


Figure IV.4 : formule chimique d'huil d'olive.

IV.2.1.3 l'eau distillée :

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

- pH entre 6,5 et 7.
- Conductivité électrique : 16 µS.
- Viscosité dynamique :0.889 mP.s.

IV.2.2Materiel utilisé :

IV.2.2.1 le Conductimètre :

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

La variation d'un conductimètre permet de contrôler la quantité de la sonde utilisée et les performance de l'appariel de mesure .on utilise des solution étalons raccordées cofrac ou Nist pour vérifier et calibrer les colorémètre, ceci pour assurer la meilleur qualité de prestation.



Figure IV.5 : Le conductimètre

IV.2.2.2 le pH-mètre :

Le pH mètre utilisé est de type INOLAB ; muni d'une cellule WTW sen Tix41



Figure IV.6 : Le pH mètre

IV.2.2.3 le viscosimètre:

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

Cet appareil est équipé par 6 mobiles (R2, R3, R4, R5, R6 et R7) de forme et géométrie différentes, où chaque mobile doit être utilisé dans une plage bien définie de viscosité et de vitesse de cisaillement, cette dernière qui varie entre 0.3 et 200 R.P.M.

- Dans notre travail, nous avons choisi la mobile R4



Figure IV.7 : Le viscosimètre

IV.2.2.4 le tensiomètre :

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



Figure IV.8 : Le Tensiomètre

Mode opératoire du tensiomètre :

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

Techniques :

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

superficielle qu'on peut lire directement sur l'appareil étalonné (voir figure *IV* .9), On en déduit une valeur de (ɣ).

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

Avec :

F : la force en mN

r : le rayon de l'anneau en mm

ɣ : est la tension superficielle en dyne/cm.

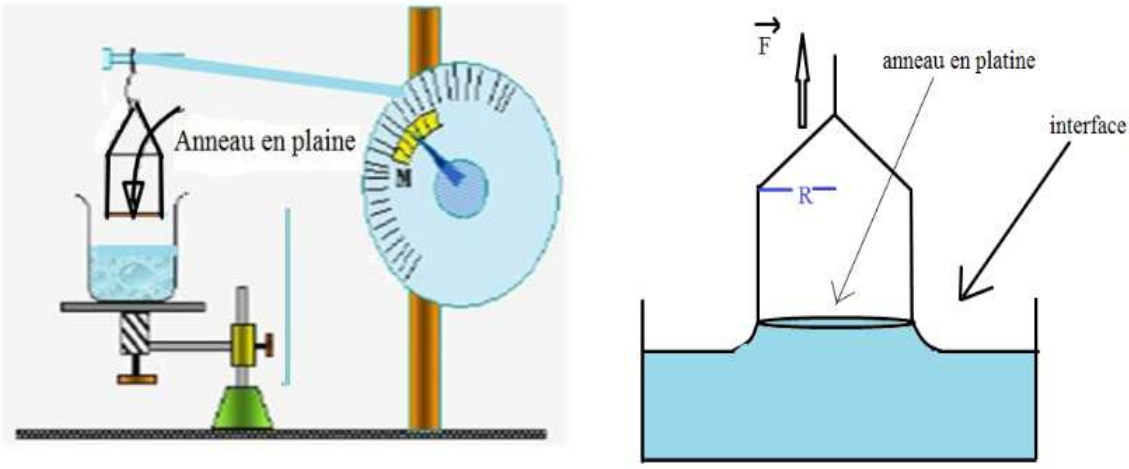


Figure IV.9: Dispositif expérimental représentant la méthode de l'arrachement de l'anneau de Du Nouÿ

IV.3 la méthodologie expérimentale :

Ce travail est basé sur l'établissement d'un plan d'expériences, cette méthode est une planification de l'ensemble des expériences d'un problème multiparamétrique.

Son objectif principal est réduire au minimum le nombre d'essais expérimentaux, en plus, il permet d'obtenir la meilleure précision possible sur la modélisation des résultats.

Cette méthode des plans d'expériences est basée sur des règles mathématiques strictes et elle exige une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur.

IV.3.1 Définition des facteurs :[48 ,49]

- Les variable que l'on désire étudier sont appelées facteur,

- les facteurs peuvent être quantitatifs (facteurs dont la valeur est mesurable) ou qualitative (facteurs dont la valeur est non mesurable)

IV.3.1.1niveau de facteur : [48 ,49]

Valeur que prend le facteur au cours des essais, il importe d'attribuer à chaque facteur au moins deux niveaux, un niveau supérieur (+1) et un niveau inférieur (-1).les valeurs entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur.

IV.3.1.2 valeurs centrées réduites :[50]

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

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

$$v= (V^{+}+V^{-})/pas \qquad (IV.2)$$

Où $$v=2V-(V^{+} +V^{-})/ V^{+} - V^{-} \qquad (IV.3)$$

v : niveau du facteur en valeur centré réduite

V :niveau du facteur en valeur réelle

V^{+} : niveau supérieur du facteur en valeur réelle

V^{-} : niveau inferieur du facteur en valeur réelle

IV.3.2 définition des réponses :[48]

Le résultat d'une mesure est appelé réponce expérimentale ou réponse on dit qu'un facteur à un effet sur une réponse si la modification de ce facteur entraine une modification de la réponse

IV.3.2.1surface de réponse :

En l'absence de toute information sur la fonction qui liée la réponse aux facturs, on se donne ,à priori , une loi d'évolution , c'est le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé

La forme la plus générale de ce modèle est :

$$Y=f(x_1,x_2,x_3.....x_k) \qquad (IV.4)$$

Y= est la réponse expérimentale

X_k= représentent les niveaux des différents facteurs.

IV.3.3 effet d'un facteur sur une réponse :

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

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

Cette constante intervient dans le modèle mathématique décrivant cette réponse

$$Y= A_0 +\sum_{i=l}^{K} X_i A_i \qquad (IV.5)$$

Y : réponse prédite par le modèle

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

X_i = facteur i

A_i = effet du facteur i

K= nombre de facteurs étudiés

IV.3.4 interaction :

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

IV.3.5 domaine expérimental :

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

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

IV.3.6 Expressions des coefficients R^2, Q^2 : Test de consistance de Fisher, et test de signification de Student ' t' :

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

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

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

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

Les expressions mathématiques de ces deux coefficients sont :

$$R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum {e_i}^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \; ; \qquad 0 \le R^2 \le 1 \qquad \textbf{(IV.6)}$$

$$Q^2 = \sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{1 - h_i} \right)^2 \; ; 0 \le Q^2 \le 1 \qquad \textbf{(IV.7)}$$

Avec :

$\bar{y}$: Moyenne de l'ensemble des réponses y_i ;

e_i : Résidu au point i ;

$\hat{y}_i$: Réponse prédite par le modèle au point i ;

h_i : La variance de prédiction au point i ; c'est le i[ème] élément diagonal de la matrice $X\left(X^t X\right)^{-1} X^t$, où X est la matrice de calcul des coefficients du modèle.

b/ Test de consistance du modèle (Test de Fisher) : [49]

On fait appel au test de Fisher pour vérifier que l'équation est adéquate avec :

$$F = \frac{{S^2}_{rés}}{{S^2}_{rep}} \qquad \textbf{(IV.8)}$$

Avec :

$${S^2}_{rés} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (y_i - y_i')^2}{N - L} \qquad \textbf{(IV.9)}$$

Avec :

N : Nombre des essais ;

y_i : Réponse expérimentale ;

y_i' : Réponse calculée ;

L : Le nombre de coefficients significatifs.

c/ Test de signification de Student : [49]

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

$$t_{ij} = \frac{b_{ij}}{S_{bj}} \qquad \textbf{(IV.10)}$$

Avec :

$$S_{bj} = \frac{Srepr}{\sqrt{N}} \quad \text{et} \quad S_{repr} = \sqrt{S^2{}_{rep}} \qquad \textbf{(IV.11)}$$

Et
$$S^2{}_{rep} = \frac{\sum_i^m \left(y_i{}^{(0)} - y^{(0)}\right)^2}{m-1} \qquad \textbf{(IV.12)}$$

Avec :

m : le nombre d'essais au point central.

Et
$$\bar{y}^\circ = \frac{\sum_{i=1}^m y_i{}^\circ}{m} \qquad \textbf{(IV.13)}$$

Avec :

$y_i{}^\circ$: représente les réponses au point central.

Si $t_{ij} < t_p$:

Le coefficient est exclu de l'équation de régression.

t_p : Représente la valeur tubulée de test de Student.

IV.3.7 quelques modèles de plans d'expérience :

- plan factoriéls complet
- plan D-optimal
- plan composites
- plan de Doehlert
- plan de Box-Behnken

IV.4 préparation des mélanges :

IV.4.1. préparation des solutions de tensioactifs :

L'ensemble des tensioactifs étant solubles en milieu aqueux à des températures inférieures à 25°C, les solutions (surfactant/eau) ont été préparées à température ambiante. Pour la détermination des CMC, les mesures ont été effectuées sur des échantillons concentrés (solutions mères) ensuite diluées successivement, la température étant stabilisée à 25C°lors de toutes les manipulations.

La CMC des tensioactifs utilisés (SDS, CTAB) correspond à C_3 (Voir tableau IV-1). Les autres concentrations sont données dans le même tableau.

Tableau IV.1: composition des solutions des tensioactifs.

	C_1	C_2	**C_3**	C_4	C_5	C_6
SDS(g/l)	0.5	1.5	**2.4**	5	6.5	8
CTAB(g/l)	0.05	0.2	**0.36**	0.8	1.3	1.5

IV .4.2 Etudes physico-chimique des tensioactifs :

IV.4.2.1 Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs par conductimètre et tensiomètre :

La tension superficielle et la conductivité sont des propriété physico–chimique qui permettent de caractériser la concentration micellaire critique d'une solution aqueuse contenant un tensioactif (SDS, CTAB) la caractérisation se fait par des mesures de la tension superficielle et la conductivité d'un tensioactif seul.

a. Mesure de la conductivité d'un tensioactif :

Les figures (IV.10) et(IV.11) représentent la variation de la conductivité des solutions de SDS et de CTAB à différentes concentrations :

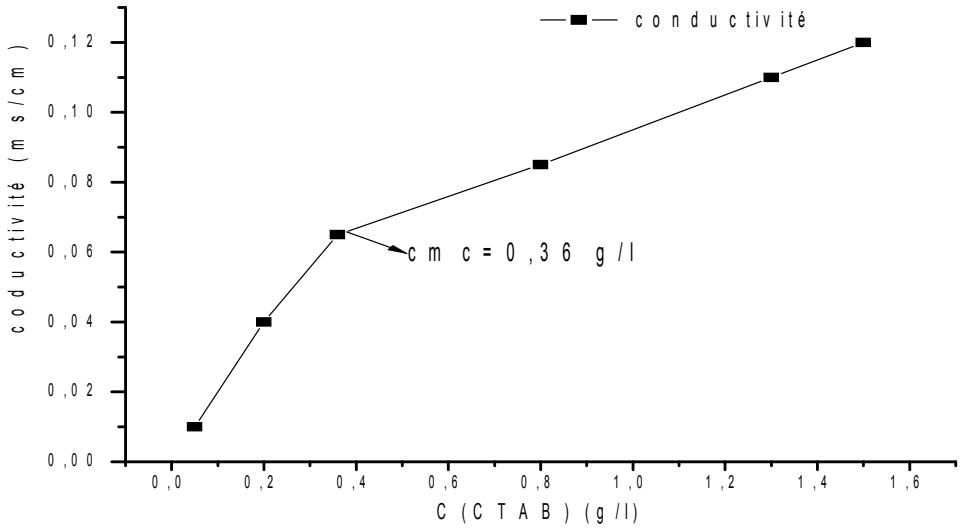


Figure IV.10. Variation de la conductivité en fonction de la concentration en CTAB.

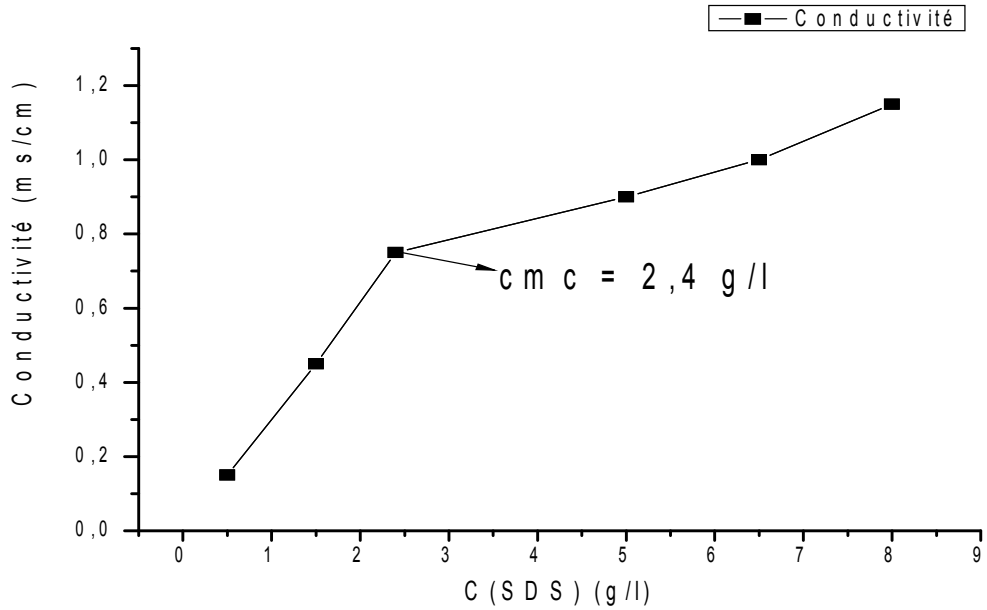


Figure IV.11. Variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS.

- Lorsque on fait varier la concentration en tensioactif (composés chargés), la conductivité spécifique augmente fortement jusqu'à la CMC, ensuite la courbe change de pente à cause de la recombinaison des ions en molécules. Ce qui explique aussi la différence entre les deux allures (SDS et CTAB).

- La conductivité suit une allure constante après la CMC ce phénomènes peut être traduit par le fait que le nombre des molécules de tensioactif chargées électriquement et libre dans la solution augmente jusqu'à atteindre la CMC, à partir de laquelle ce nombre va être abaissé, par l'effet d'agrégation des molécules tensioactif sous formes des micelles. Les différentes allures des courbes de conductivité peuvent être expliquées comme suit :

La conductivité spécifique d'une solution contenant un ion libre de Sodium (Na+) notée K_{Na} et un ion libre dodécyl sulfate (DS) notée k_{Ds} (équation IV-1) et la conductivité d'une solution contenant un ion libre de brome (conductivité k_{Br}), et un ion d'hexadécyltriméthylammonium, de conductivité k' (équation IV-2) sont données par :

$$k_1=k_{SDS}=k_{DS}+k_{Na}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.14)}$$

$$k_2=k_{CTAB}=k'+k_{Br}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.15)}$$

- ces deux courbes montrent que la conductivité spécifique augmente avec la concentration en tensioactif. Ce résultat est prévu car la conductivité dépend de la force ionique de la solution ce qui est en accord concentration, car il s'agit des tensioactifs ioniques (chargés).

- Dans le cas de l'observation des deux allures, on remarque que les valeurs des conductivités et la valeur de CMC de SDS sont plus importantes que celles du CTAB. Ce qui peut expliquer que la conductivité et CMC des tensioactifs anioniques sont plus importantes que celles des tensioactifs cationiques.

- D'après ces deux courbes on a :

CMC (SDS) = 2.4 g/l = 8.3 mmol/l

CMC (C_{16}TAB) = 0.36g/mol = 1mmol/l

b . La tension superficielle d'un tensioactif :

Les figures (IV.12) et(IV.13) représentent la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration, pour chacun des surfactants suivants: SDS et CTAB dans les domaines micellaires et pré-micellaires On remarque que l'allure des deux courbes est la même, car l'évolution de la tension superficielle est d'abord linéairement décroissante avec l'augmentation de la concentration avant d'atteindre une valeur constante à partir de la CMC. Ce palier correspond à la tension superficielle à la micellisation (ɣmin).

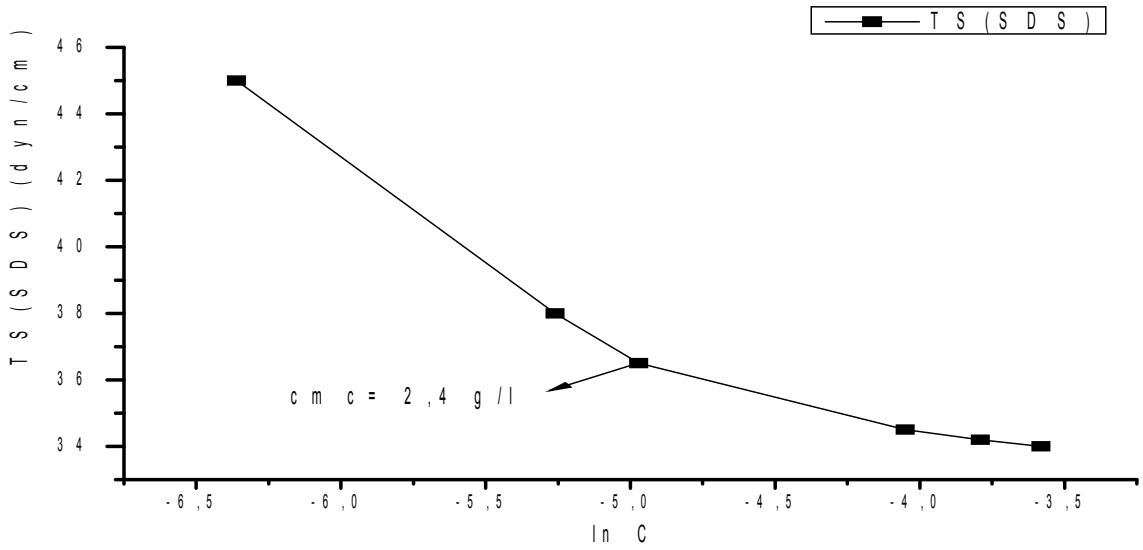


Figure IV.12. Variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en SDS.

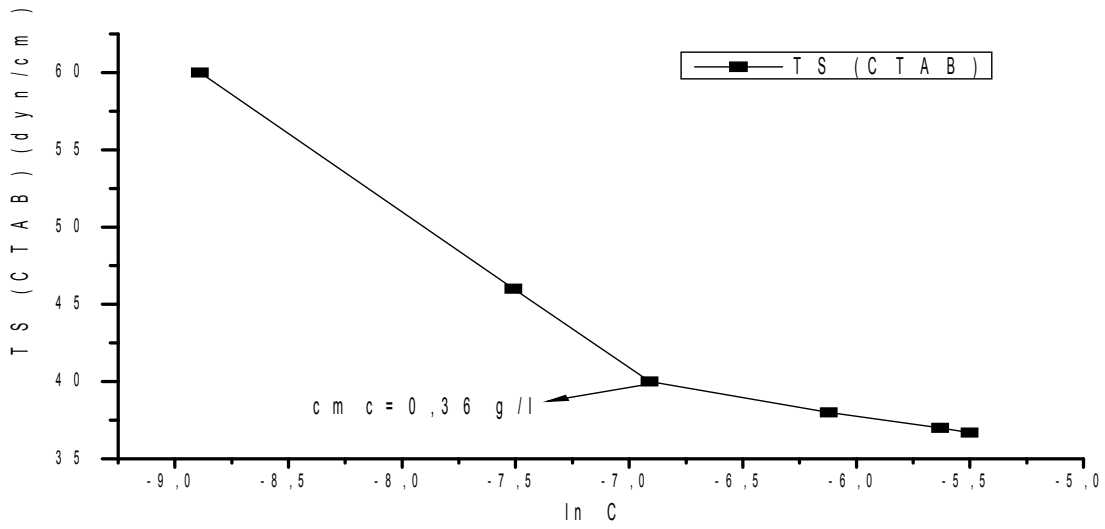


Figure IV.13 Variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en CTAB.

D'après ces deux courbes, la tension superficielle diminue avec la concentration en tensioactif. Quand on introduit du SDS, 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.

La diminution est due à l'occupation de l'air superficielle par les monomères de tensioactif jusqu'à saturation de la surface superficielle (valeur minimale de la tension superficielle qui correspond à la CMC de tensioactif).Au delà de cette valeur la tension superficielle reste pratiquement constante, et chaque augmentation de la concentration en tensioactif contribue à la formation des micelles.

IV.4.3. établissement de la matrice d’expériences :

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

X_1= représente la concentration massique du CTAB variant entre [0.005 , 0.15]%

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

X_3= représente la concentration massique du SDS variant entre [0.05 , 0.8] %

X_4= représente la concentration massique du Huile d’olive variant entre [0.01, 0.03] %

- La matrice contient 20 essais

Tableau IV.2 : Matrice des valeurs codées

Exp No	CTAB	TWEEN 80	SDS	huile d'olive
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	1	0	0	0
18	0	1	0	0
19	0	0	-1	0
20	0	0	0	-1

A partir de la matrice codées présédente, on déduit la matrice d’expériences (tableau IV.3)

Tableau IV.3 : Matrice d'expériences

Expérience N°	Concentration CTAB	Concentration SDS	Concentration TWEEN 80	Concentration Huile d'olive
1	0.005	0.05	0.01	0.01
2	0.005	0.05	0.04	0.01
3	0.15	0.05	0.04	0.01
4	0.15	0.8	0.04	0.01
5	0.15	0.05	0.01	0.03
6	0.005	0.05	0.04	0.03
7	0.005	0.8	0.01	0.017
8	0.005	0.3	0.01	0.03
9	0.005	0.8	0.04	0.023
10	0.005	0.55	0.04	0.01
11	0.005	0.8	0.02	0.01
12	0.005	0.8	0.03	0.03
13	0.15	0.8	0.01	0.023
14	0.15	0.3	0.01	0.01
15	0.15	0.3	0.04	0.03
16	0.15	0.8	0.02	0.03
17	0.102	0.8	0.01	0.01
18	0.054	0.8	0.01	0.03
19	0.102	0.8	0.04	0.03
20	0.077	0.3	0.025	0.02

IV.4.3.1 préparation des mélanges relatifs à la matrice :

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

- les mélanges préparés sont ainsi agités pendant une durée adéquante.

IV.5 Résultat et discussion :

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

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi les réponses suivantes :

Y_1 : représente le pH

Y_2 : représente la tension superficialle (mN/m) ou en (Dyne/cm)

Y_3 : représente la tension interfaciale (mN/m) ou en (Dyne/cm)

Y_4 : représente la conductivité (S/cm)

Tableau IV.4 : les valeurs des réponses expérimentales

Expérience N°	pH	La tension interfaciale (mN/m)	La tension superficielle (mN/m)	La conductivité (S/cm)
1	7.4	12	48.33	0.24
2	7.3	12	49.16	0.20
3	7.5	8.33	43.33	0.42
4	7.1	10	45	1.38
5	7.4	7.5	45.83	0.46
6	7.5	12	48.33	0.25
7	7.3	9.17	40.83	1.6
8	7.2	9.58	42.5	0.9
9	7.9	10.83	44.16	1.63
10	7	10.83	45	1.35
11	7.1	10	42.5	1.59
12	7.9	10	45.83	1.7
13	7.1	9.17	44.16	1.9
14	7.5	13.33	47.5	1.43
15	7.9	13.75	50	1.23
16	7.3	12.5	46.66	1.5
17	7.8	16.66	50.83	1.58
18	7.5	14.16	46.66	1.5
19	7.8	15	51.66	1.77
20	7.3	16.2	49.16	0.33

IV.5.2 Modélisation en isoresponse et en surface de réponse

a) Histogramme de R^2 et de Q^2

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

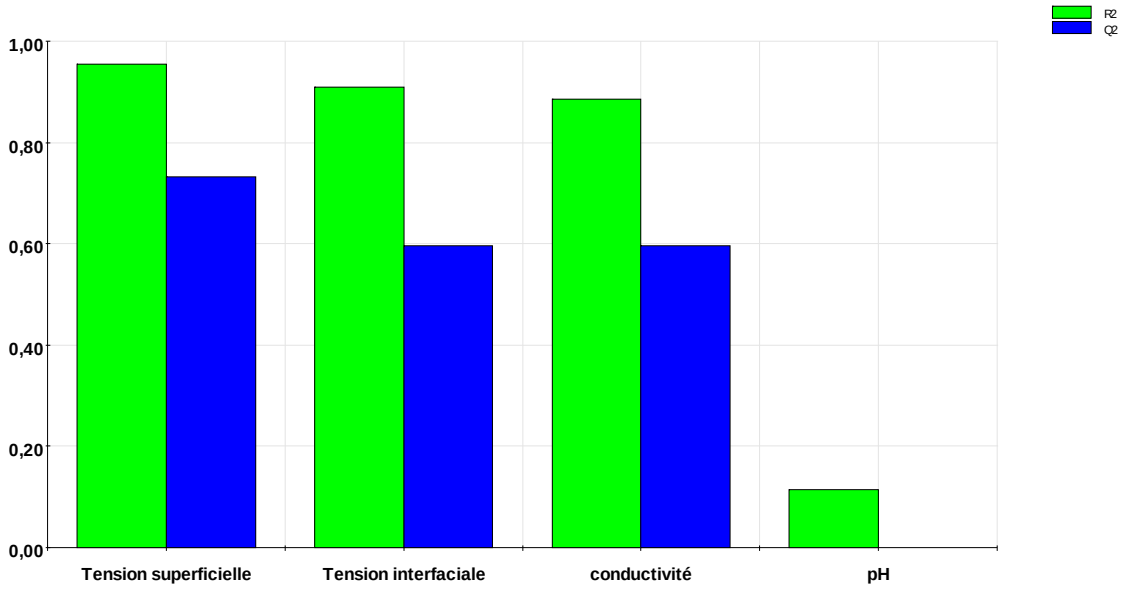


Figure IV.14 : Histogramme de Q^2 et R^2 relatif à la tension superficielle, la tension interfaciale et à la conductivité des solutions

b) Etablissement des équations des réponses expérimentales

Les valeurs obtenues de Q^2 et R^2 permettent de dire que le modèle obtenu peut être prédictif à un certain degré mais ce dernier n'est pas prédictif pour le facteur pH. A cet effet ce dernier paramètre n'est pas pris en considération pour la suite du travail.

Les modèles polynomiaux des réponses (TS, TI, et la conductivité) en fonction des facteurs, exprimés en valeurs codées sont donnés par les équations suivantes :

TS (mN/m) = $42.682+0.038X_1-0.027X_2-0.422X_3+0.262X_4+0.273X_1X_2+0.126X_1X_3+0.317X_1X_4-0.493X_2X_3-0.0462X_2X_4+0.161X_3X_4$……**(IV.16)**

TI (mN/m) =$10.11+0.039X_1-0.072X_2-0.134X_3+0.118X_4-0.014X_1X_2+0.084X_1X_3-0.084X_1X_4-0.091X_2X_3+0.042X_2X_4+0.208X_3X_4$ ……**(IV.17)**

κ (S/cm) = $1.083+0.007X_1+0.072X_2+0.004X_3+0.560X_4-0.0524X_1X_2+0.001X_1X_3-0.025X_1X_4-0.008X_2X_3-0.072X_2X_4-0.028X_3X_4$ ……**(IV.18)**

IV.5.3 Effets des facteurs sur les réponses

IV.5.3.1 Effets des facteurs sur la tension superficielle

a) Effet de SDS sur la tension superficielle

Pour montrer l'effet de chaque facteur sur chaque réponse, on représente ci-dessous des courbes donnant ces représentations.

La figure (IV.15) montre que l'effet de SDS sur la tension superficielle. On dit qu'un facteur a un effet sur une réponse si la modification de ce facteur entraîne une modification sur la réponse. On note clairement que la tension superficielle est affectée par la modification des concentrations de SDS. Ce dernier a donc un effet sur cette réponse. On peut dire que ce résultat est prédictif sachant que le SDS (tensioactif anionique) possède des caractéristiques lui permettant de modifier la tension superficielle.

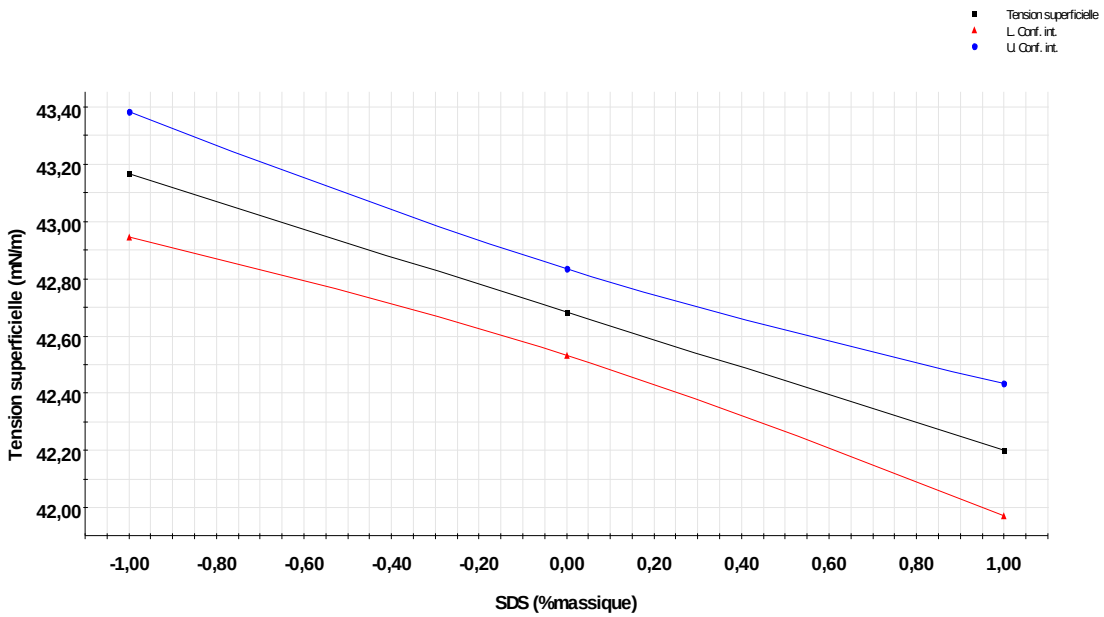


Figure IV.15 : Effet de SDS sur la tension superficielle

b) Effet de CTAB sur la tension superficielle

La figure (IV.16) montre que l'effet de CTAB sur la tension superficielle. Dans ce cas aussi, On note clairement que la tension superficielle est affectée par la modification des concentrations de CTAB. Ce dernier a donc un effet sur cette réponse. Aussi, On peut dire que ce résultat est prédictif car le CTAB (tensioactif cationique) possède des caractéristiques lui permettant de modifier la tension superficielle.

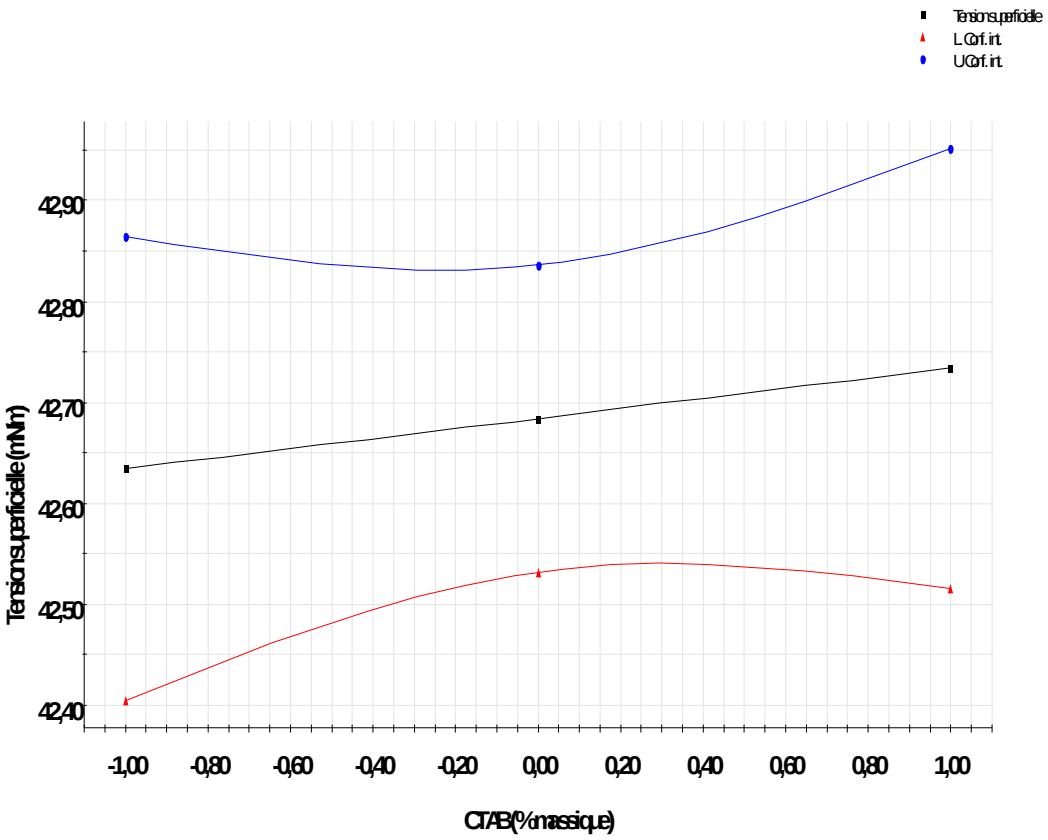


Figure IV.16 : Effet de CTAB sur la tension superficielle

c) Effet de Tween 80 sur la tension superficielle :

La figure (IV.17) montre que l'effet de Tween 80 influe également sur la tension superficielle. On remarque que l'augmentation de la concentration en tween influe d'une manière positive sur cette réponse, On note donc que la tension superficielle est affectée par la modification des concentrations de tween. Ce dernier a donc un effet sur cette réponse. Dans ce cas aussi, on peut dire aussi que ce résultat est prédictif car le tween 80 (tensioactif non ionique) peut modifier, mais d'une manière moins importante que les tensioactifs ioniques.

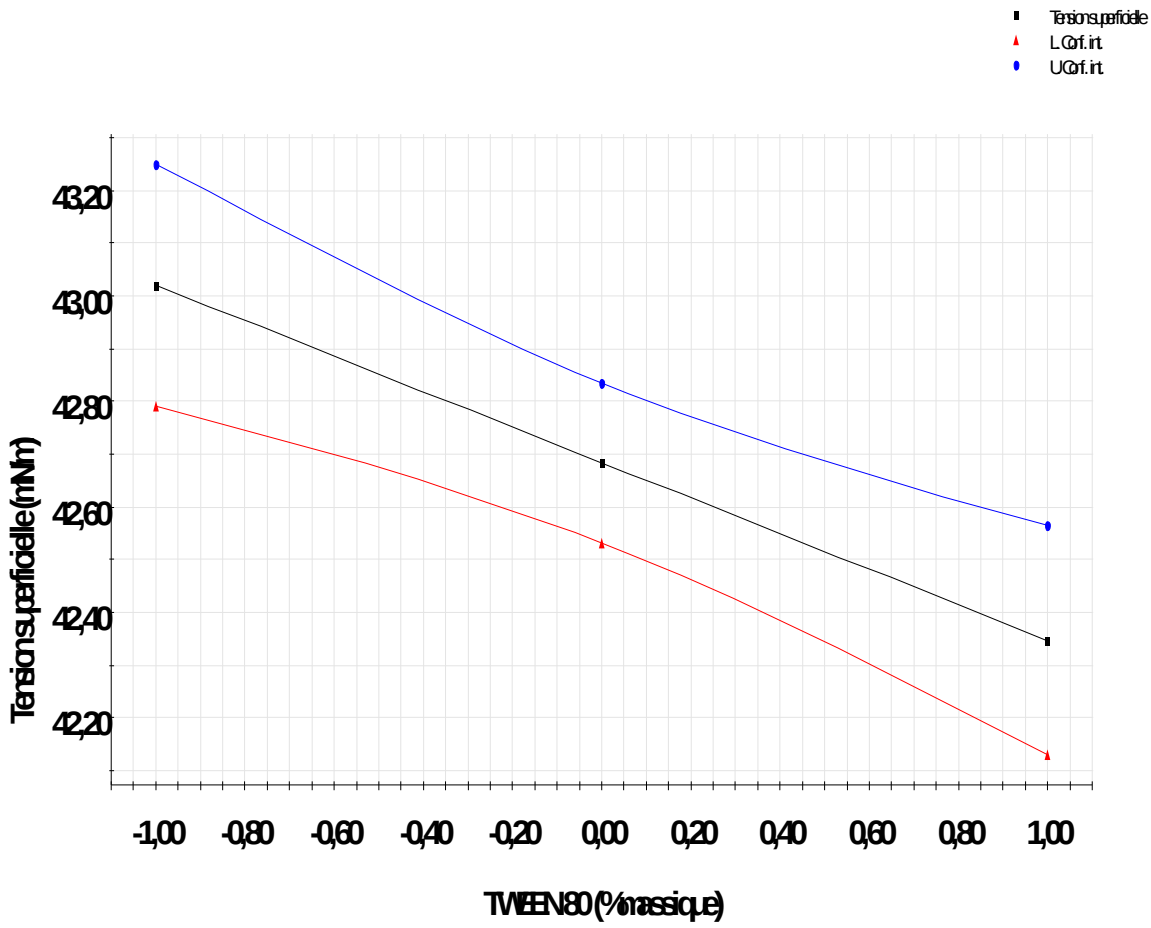


Figure IV.17 : Effet de Tween 80 sur la tension superficielle

d) Effet de l'huile d'olive sur la tension superficielle :

La figure IV.18 donne une représentation de l'effet de l'huile d'olive sur la tension superficielle. On remarque que ce facteur a un effet sur la tension superficielle, mais influe négativement sur cette réponse. On remarque que l'augmentation de la concentration de l'huile fait augmenter la tension superficielle ce qui un résultat non désiré dans le cadre de ce travail.

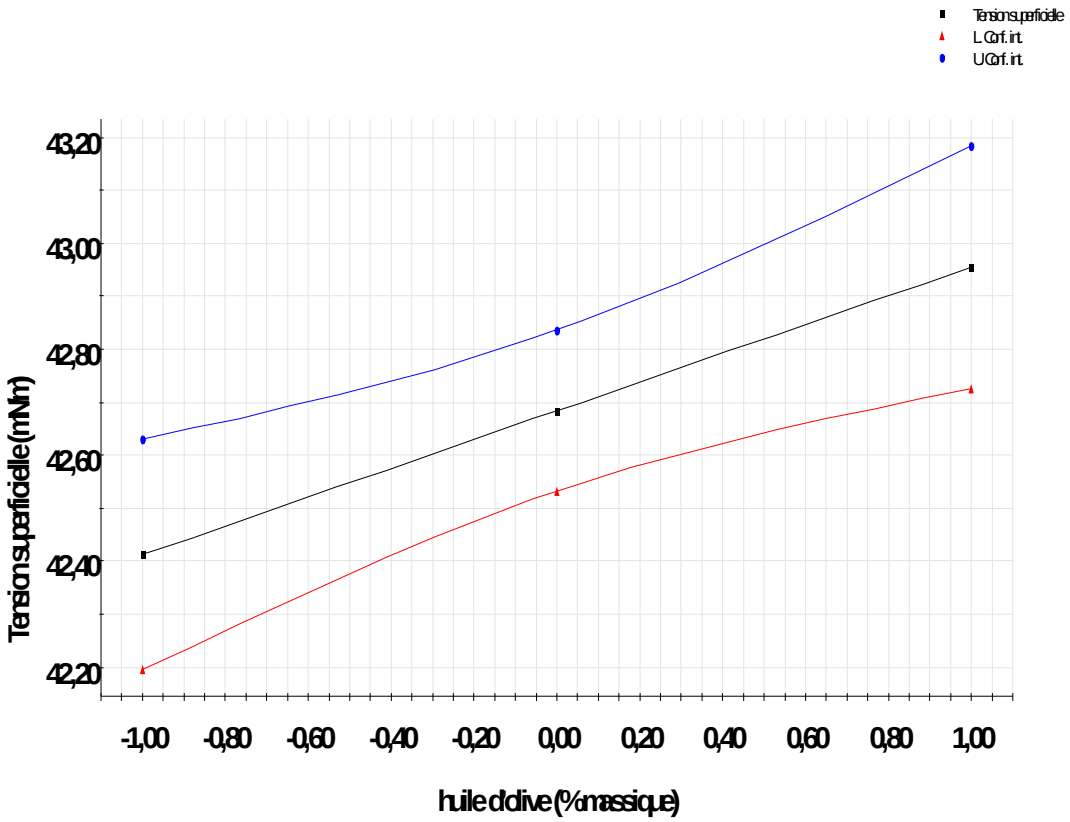


Figure IV.18 : Effet de l'huile d'olive sur la tension superficielle.

IV.5.3.2 Effet des facteurs sur la tension interfaciale

a) Effet de SDS sur la tension interfaciale

La figure (IV.19) montre l'effet de SDS sur la tension superficielle. Ces courbes montrent clairement que la tension interfaciale est affectée par variation des concentrations de SDS. Ce dernier a donc un effet sur cette réponse. Les résultats présentés par ces courbes confirment le rôle que doit jouer ce dernier. Effectivement, le SDS fait diminuer la tension interfaciale. Ce résultat est donc prédictif.

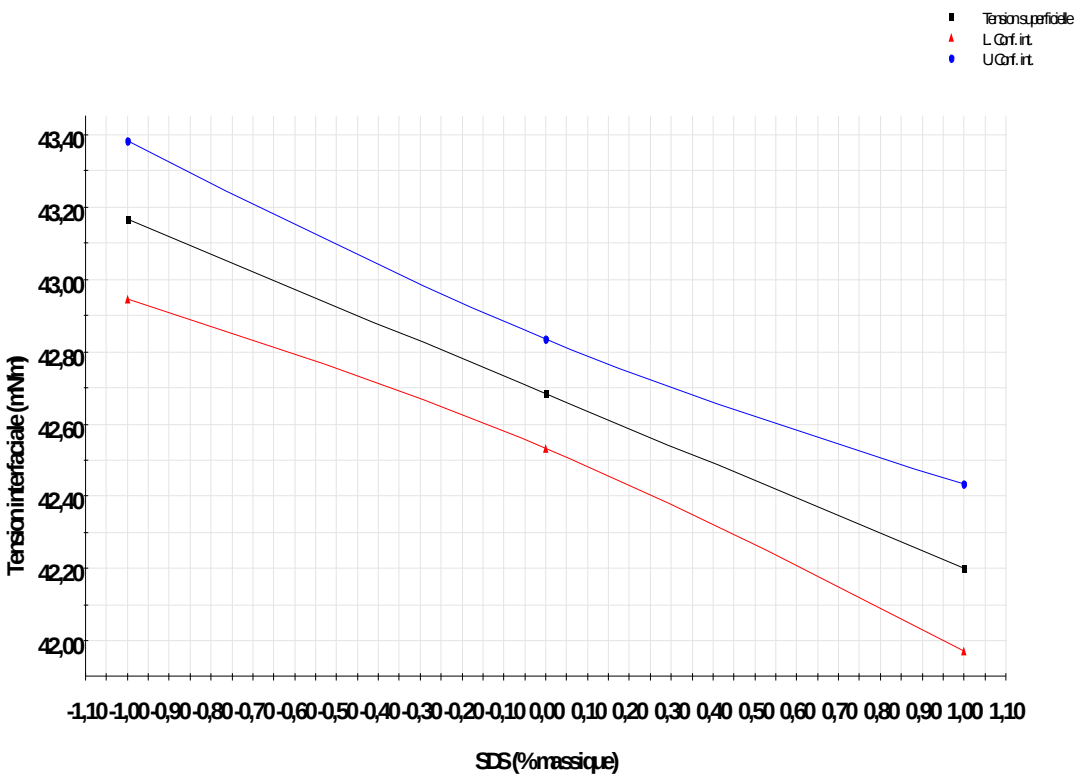


Figure IV.19 : Effet de SDS sur la tension interfaciale

b) Effet de CTAB sur la tension interfaciale :

La figure (IV.20) montre l'effet de CTAB sur la tension superficielle. Dans ce cas aussi, la tension superficielle est affectée par la modification des concentrations de CTAB. Ce dernier a donc un effet sur cette réponse. Aussi, On peut dire que ce résultat est prédictif car le CTAB (tensioactif cationique) possède des caractéristiques lui permettant de modifier la tension superficielle. Le résultat présenté par le CTAB est contraire au résultat attendu où on s'attend à une diminution de la tension interfaciale en présence de ce tensioactif

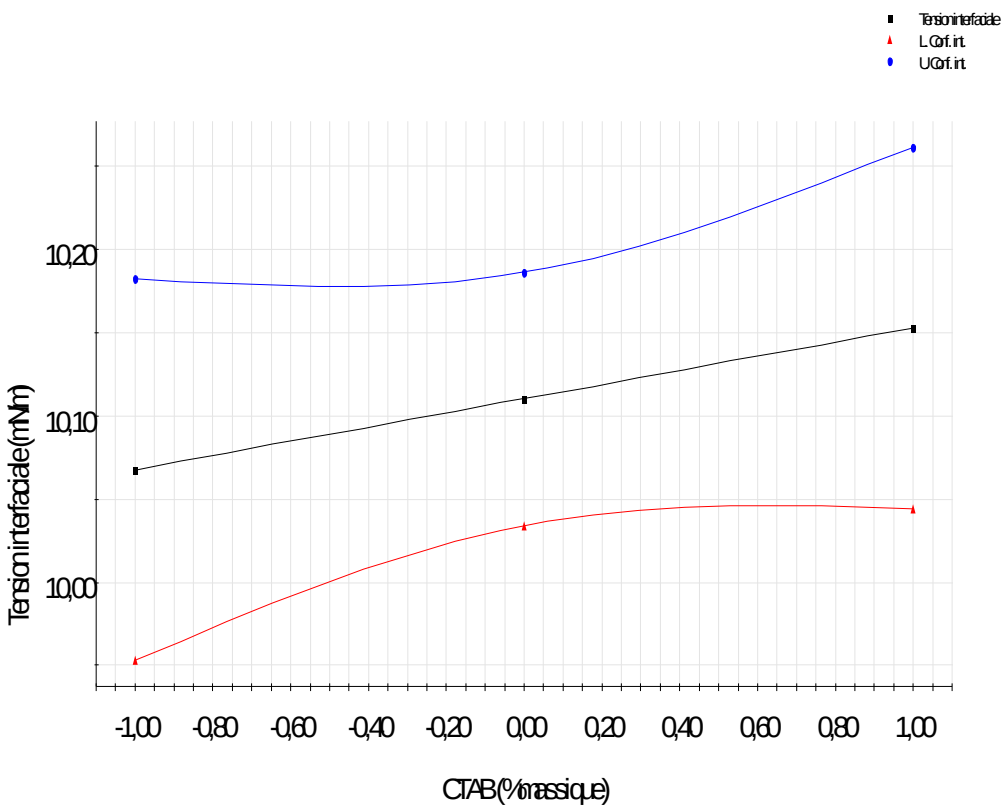


Figure IV.20 : Effet de CTAB sur la tension interfaciale

c) Effet de Tween 80 sur la tension interfaciale :

La figure (IV.21) donne une représentation de l'évolution de l'effet de Tween 80 sur la tension superficielle. On remarque que l'augmentation de la concentration en tween influe d'une manière positive sur cette réponse, On remarque que la tension interfaciale est affectée par le tween 80. Ce dernier a donc un effet sur cette réponse. Dans ce cas aussi, on peut dire aussi que ce résultat est prédictif.et attendu car la tension interfaciale doit diminuer ce qui est confirmé par les résultats obtenus.

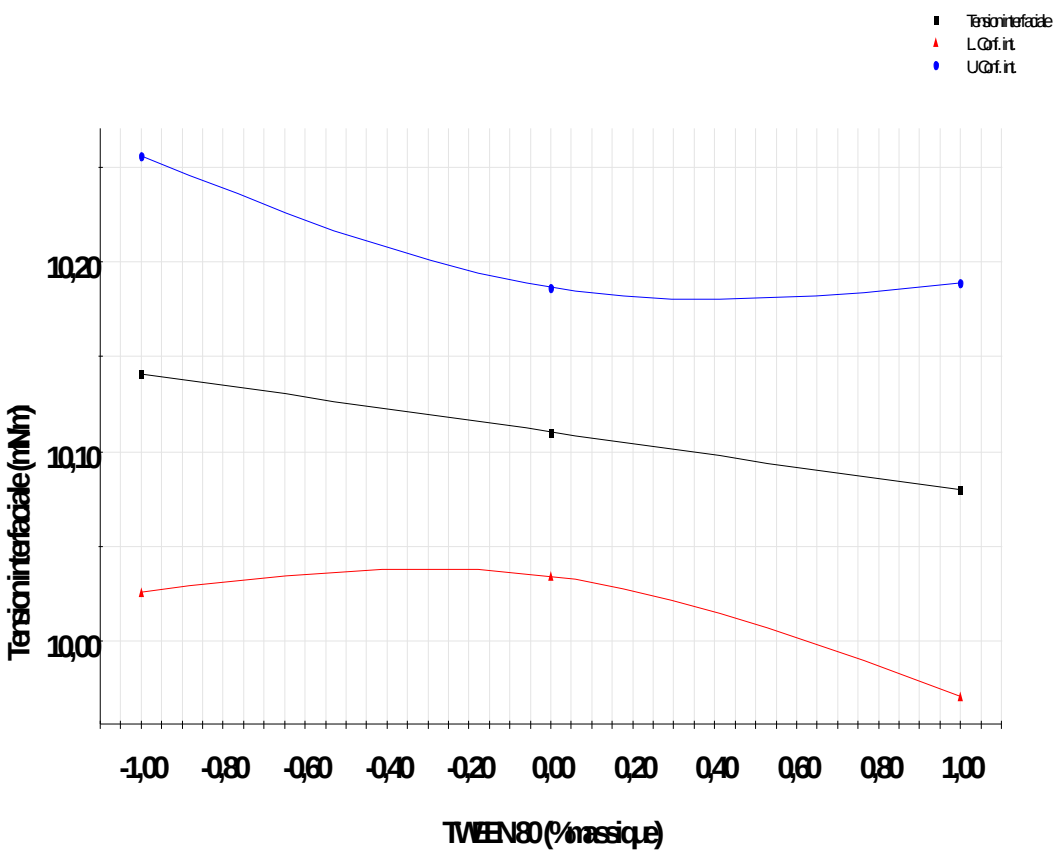


Figure IV.21 : Effet de Tween 80 sur la tension interfaciale

d) Effet de l'huile d'olive sur la tension interfaciale

La figure IV.22 représente l'effet de l'huile d'olive sur la tension interfaciale. On remarque que ce facteur a un effet sur la tension superficielle, mais influe négativement sur cette réponse. Dans ce cas aussi, l'augmentation de la concentration de l'huile augmente la tension interfaciale. Le résultat obtenu n'est pas désiré travail.

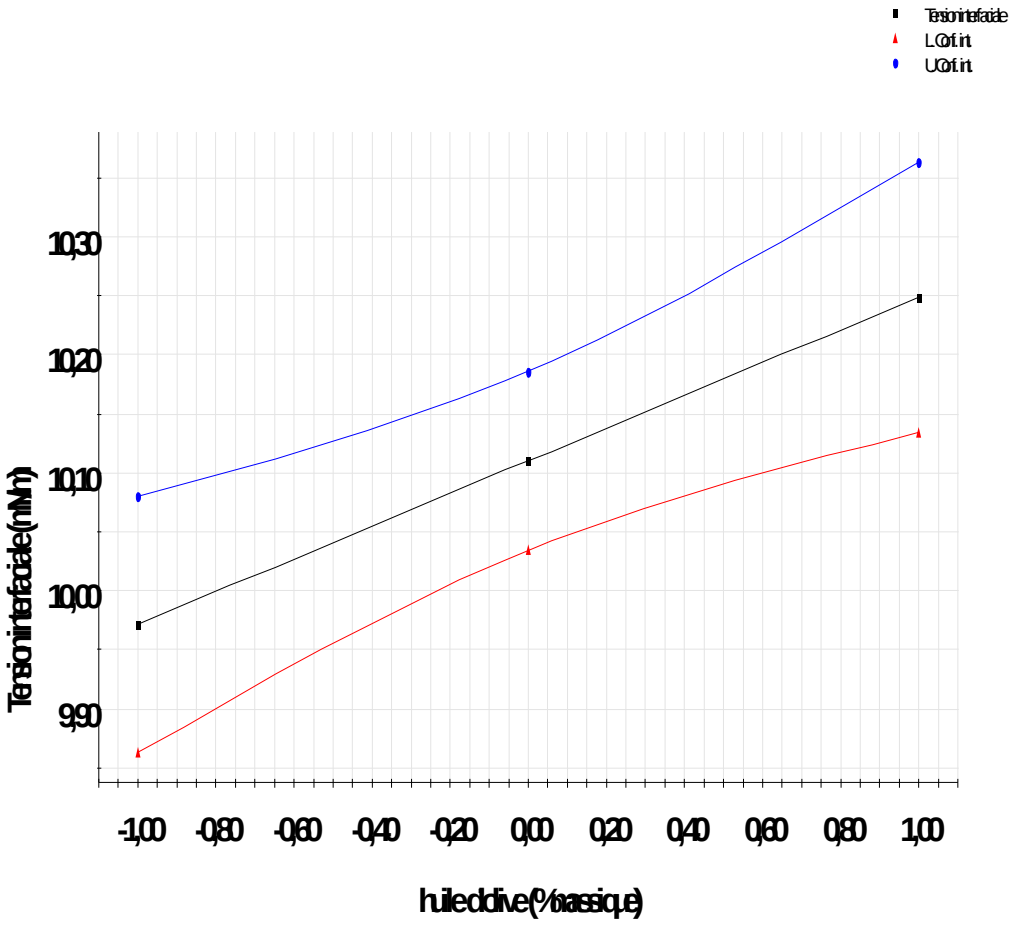


Figure IV.22 : Effet de l'huile d'olive sur la tension interfaciale

IV.5.3.3 Effet des facteurs sur la conductivité

a) Effet de SDS sur la conductivité

La figure (IV.23) est une représentation de l'effet de SDS sur la conductivité. Ces courbes montrent clairement que la conductivité est modifiée. La conductivité en présence de SDS doit augmenter, ce qui n'est pas vérifié pour les valeurs négatives (en valeurs codées) des concentrations. Pour les valeurs positives, ce résultat est prédictif et le SDS influe positivement la conductivité ce qui est attendu, car le SDS tensioactif chargé et sa présence ne peut qu'influencer la conductivité. Mais dans tous les cas, le SDS a un effet sur conductivité.

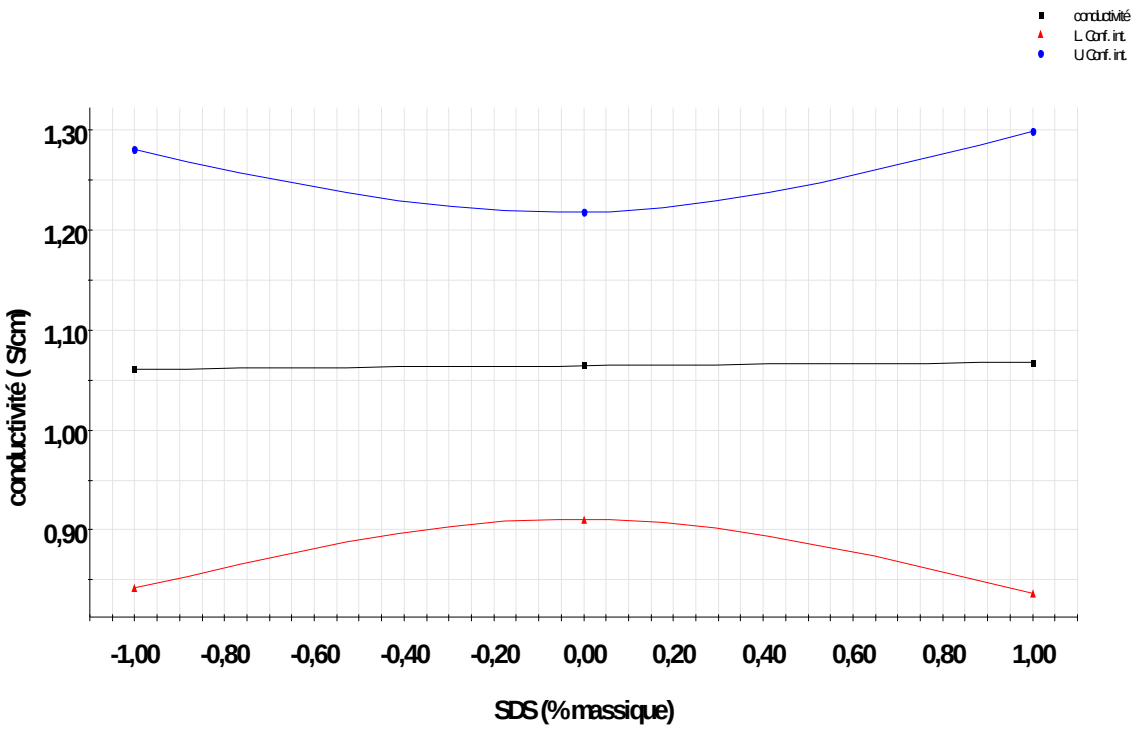


Figure IV.23 : Effet de SDS sur la conductivité

b) Effet de CTAB sur la conductivité

La figure (IV.24) montre l'effet d e CTAB sur la conductivité. Ces courbes montrent clairement que la conductivité varie en présence de ce tensioactif. La conductivité en présence de CTAB doit aussi augmenter, ce qui n'est pas vérifié, dans ce cas aussi pour les valeurs négatives (en valeurs codées) des concentrations de CTAB. Les résultats sont prédictif et le CTAB influe positivement la conductivité ce qui est attendu, car le tensioactif est aussi chargé et sa présence influencer la conductivité. Dans ce cas aussi, ce dernier a un effet sur la réponse (conductivité).

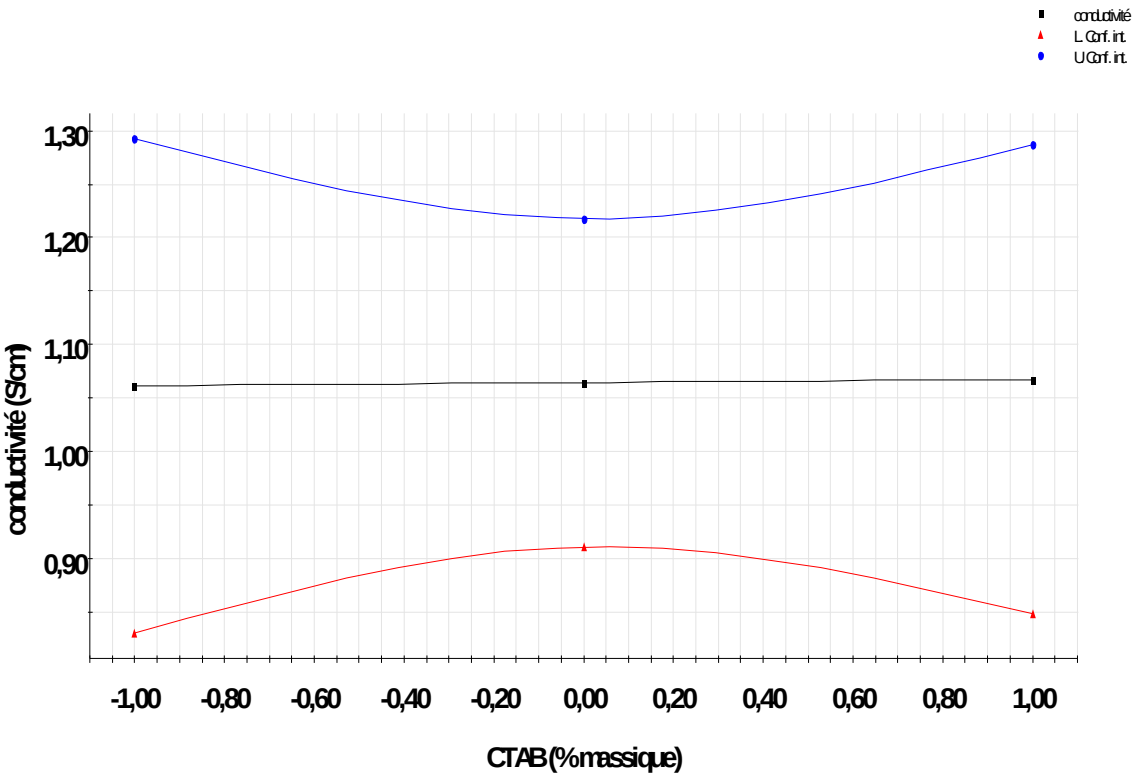


Figure IV.24 : Effet de CTAB sur la conductivité

c) Effet de Tween 80 sur la conductivité

La figure (IV.25) montre que l'effet de Tween 80 influe également sur la conductivité. L'augmentation de la concentration en Tween 80 influe d'une manière positive sur cette réponse, et on remarque une augmentation de la conductivité notamment pour les valeurs positives. la conductivité est donc affectée par la modification des concentrations de tween. Ce dernier a donc un effet sur cette réponse. Dans ce cas aussi, on peut dire aussi que ce résultat est prédictif.

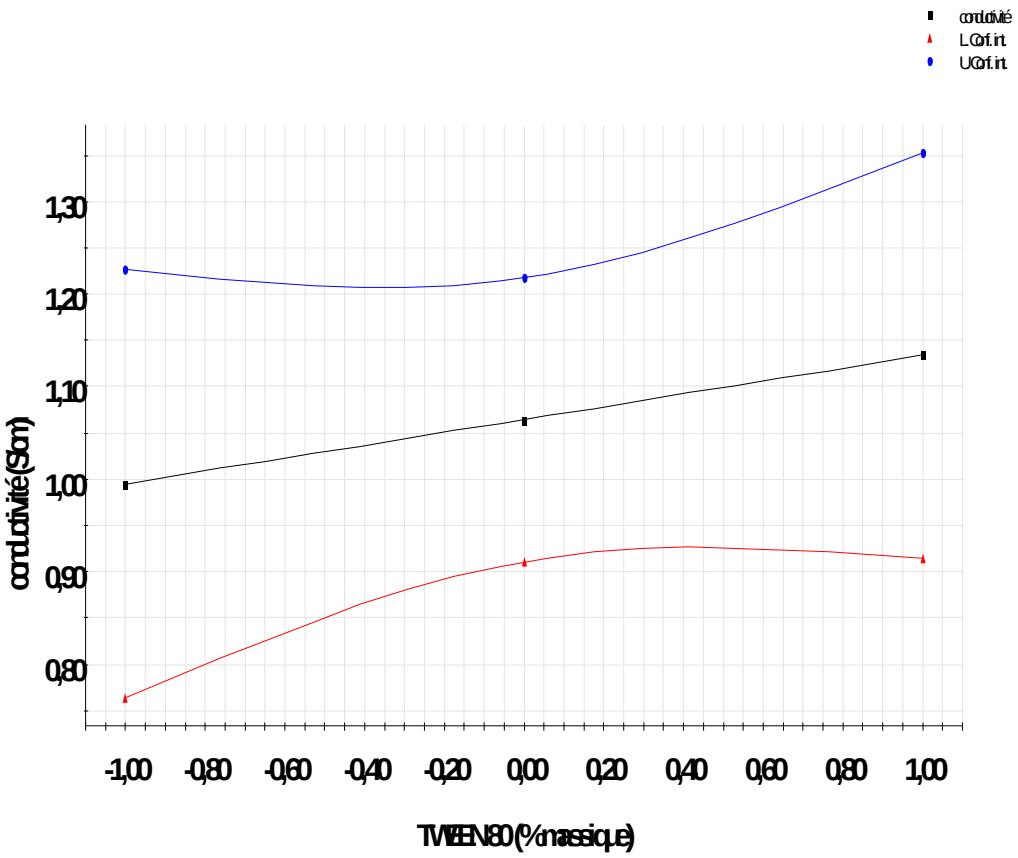


Figure IV.25 : Effet de Tween 80 sur la conductivité

d) Effet de l'huile d'olive sur la conductivité

La figure IV.26 donne une représentation de l'effet de l'huile d'olive sur la conductivité. On remarque que ce facteur a un effet sur la conductivité, mais influe négativement sur cette réponse. Dans ce cas aussi, l'augmentation de la concentration de l'huile augmente la conductivité. L'huile d'olive, n'étant pas une molécule chargée, ce résultat n'est pas attendu.

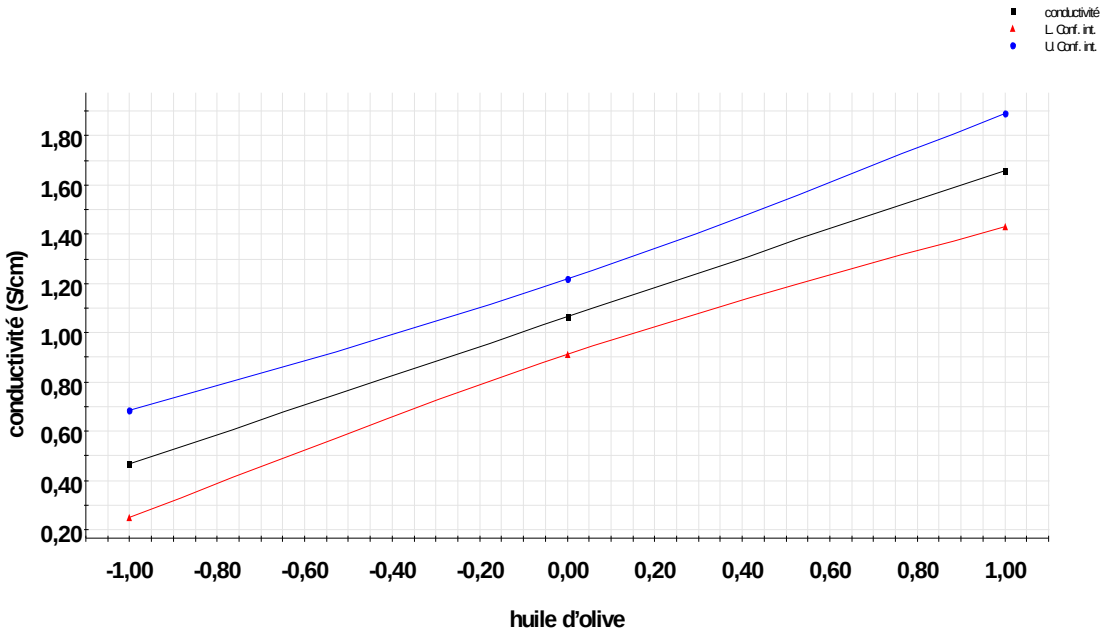


Figure IV.26 : Effet de l'huile d'olive sur la conductivité

IV.5.4 Optimisation des réponses expérimentales

Pour déterminer les effets de plusieurs facteurs sur les réponses expérimentales on a recours aux courbes de types isoréponses ou aux courbes de types surface de réponses obtenues à partir des équations (IV.16 à IV.18), ces dernières permettent de déterminer le modèle reliant les réponses à plusieurs facteurs en même temps. Les courbes représentées précédemment (IV.15 à IV.26) ne donnent que l'effet d'un seul facteur sur une seule réponse à la fois.

Les courbes surfaces de réponses des figures (IV.27) et (IV.28) et les courbes isoréponse des figures (IV.29) et (IV.30) obtenues à partir de la relation (IV.16) représentent la variation de la tension superficielle avec la variation de la concentration eu SDS et de Tween 80 (figure (V.29) et la variation de tension superficielle en fonction du CTAB et de l'huile d'olive. Ces figures donnent un exemple des courbes surfaces de réponse et des courbes iso réponses.

Les figures (V.27) et (V.29) montrent que le point stationnaire est un minimum et que la conductivité présente une valeur maximale (41.52m N/m).

La figure (V.29) montre clairement cette valeur de la tension superficielle atteint une valeur max de (41.52m N/m). pour une concentration en SDS de 0.7% et en TWEEN80 de 0.15% (valeur confirmée par les courbes iso réponse de la figure (V.28).

La figure (IV.30) montre que la valeur minimale de la tension superficielle est de 42.24 mN/m. Cette valeur est obtenue pour CTAB=0.5 et huile d'olive=-1 (en valeurs codées).

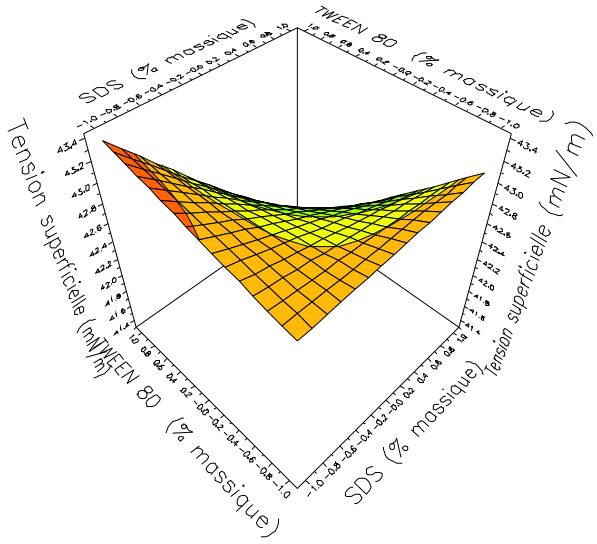


Figure IV.27 : Effet de SDS et du Tween 80 sur la tension superficielle, courbes surface de Réponses

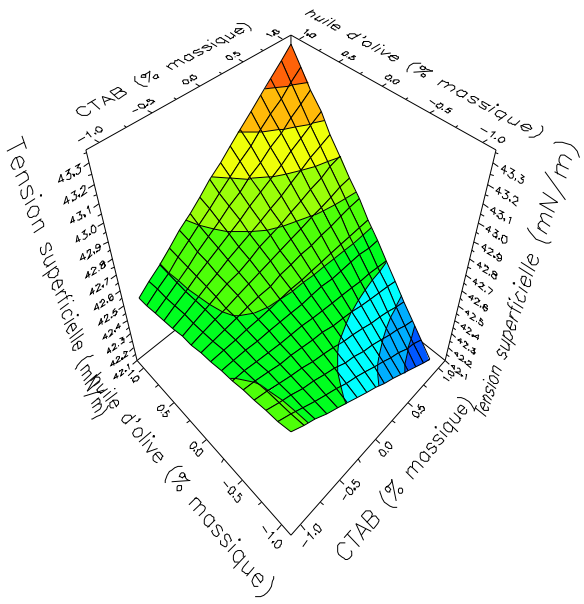


Figure IV.28 : Effet de CTAB et du l'huile d'olive sur la tension superficielle, courbes surface de réponses

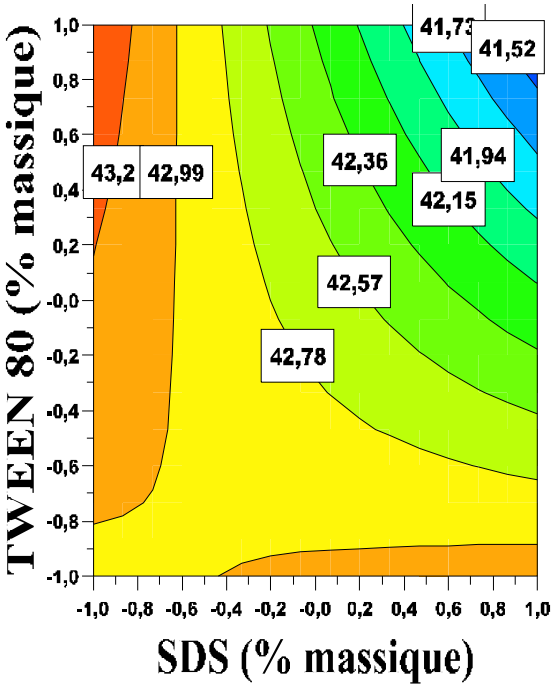


Figure IV.29 : Effet de SDS et du Tween sur la tension superficielle, courbes isoréponses

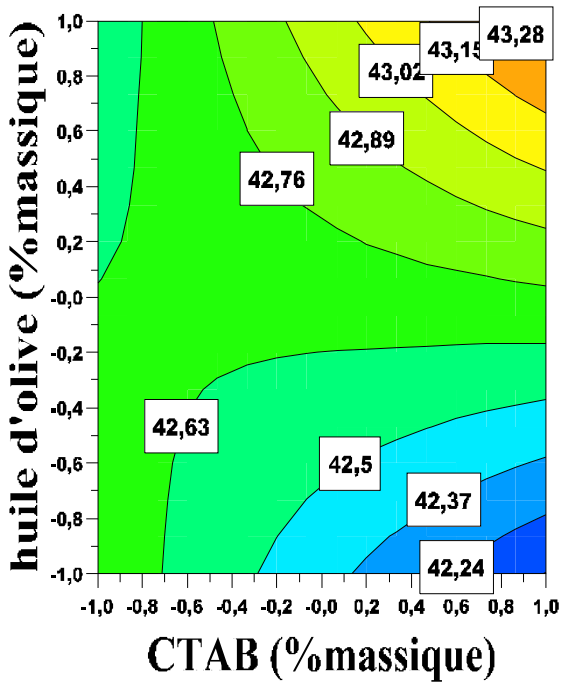


Figure IV. 30 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension superficielle, courbes isoréponses

Les figures (IV.31) et (IV.32) donnent les courbes surfaces de réponses et les figures (IV.33) et (IV.34) celles des isoréponses de la tension interfaciale en fonction de SDS et Tween 80 à CTAB constant =0.775 % et huile d'olive=0.002%.

L'interprétation des courbes montre que le minimum de la tension interfaciale (9.893 mN/m) est obtenue pour une valeur de SDS= 0.8 et Tween 80 = 1 (en valeurs codées). Ces valeurs sont obtenues en gardant CTAB= 0.775% et huile d'olive=à 0.002 % constantes à leur valeurs centrales.

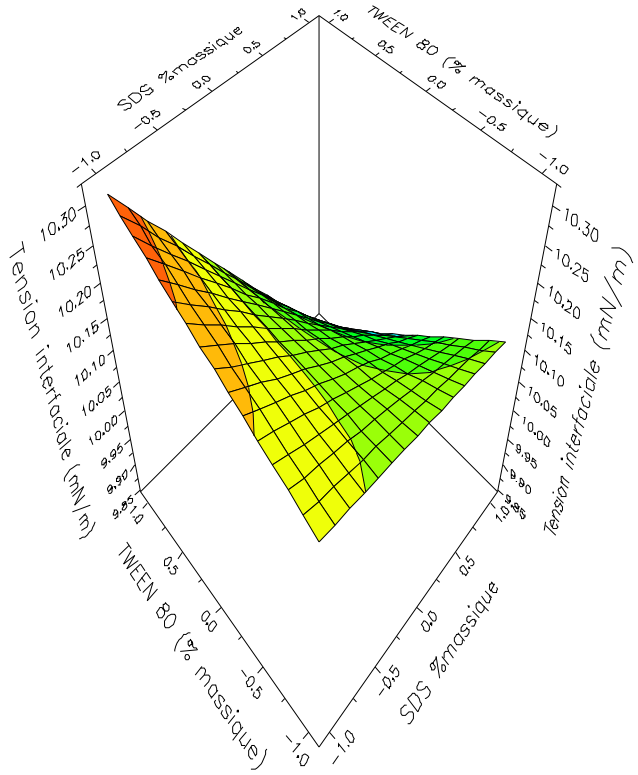


Figure IV. 31 : Effet de SDS et de Tween 80 sur la tension interfaciale, courbes surface de réponses

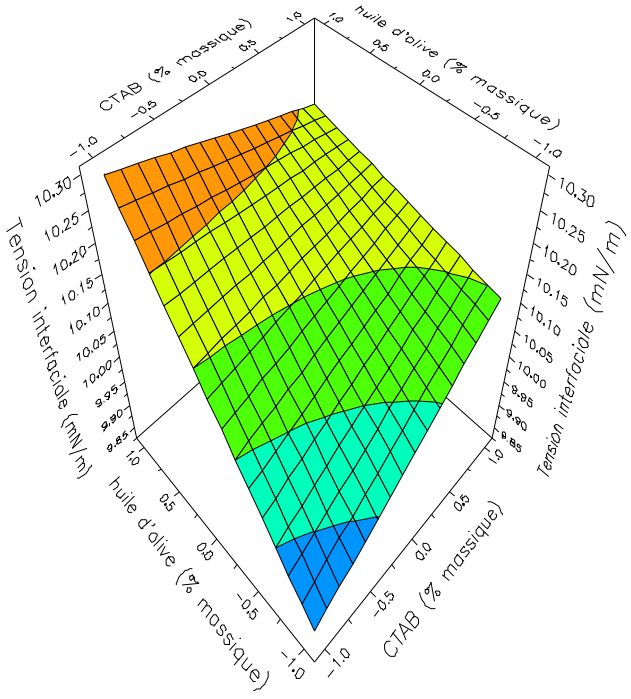


Figure IV. 32 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension interfaciale, courbes surface de réponses

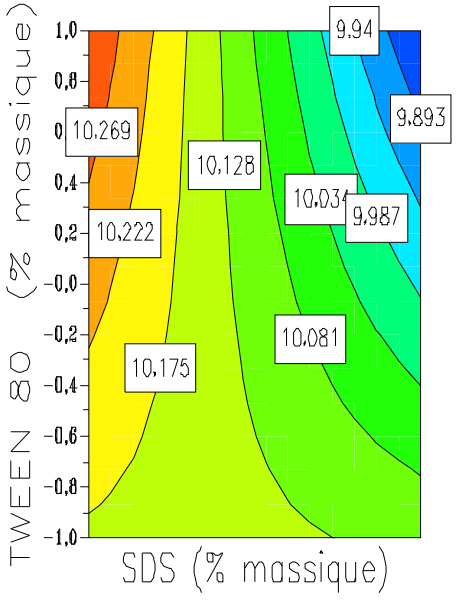


Figure IV.33 : Effet de SDS et du Tween sur la tension interfaciale, courbes isoréponses

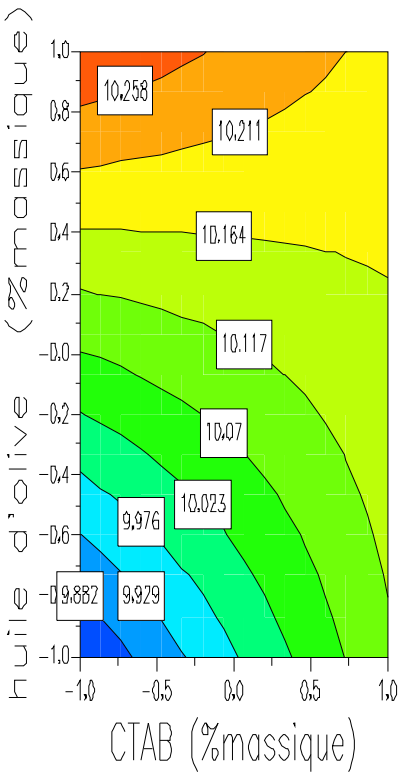


Figure IV.34 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension interfaciale, courbes isoréponses

Les figures (IV.35) et (IV.37) donnent les courbes surfaces de réponses de la conductivité (S/cm) en fonction de SDS et Tween 80 à CTAB constant =0.775 % et huile d'olive=0.002%. et les figures (IV.36) et (IV.38) donnent les courbes isoréponses de la réponse « conductivité » en fonction de CTAB et de l'huile d'olive en gardant constantes à leur valeurs centrales le SDS (0.05%) et le Tween (0.0025%). L'interprétation des courbes montre que le point stationnaire est un minimax. Il est obtenu pour une valeur de la conductivité : (0.999 S/cm) est obtenue pour une valeur de SDS= 0.25 et Tween -0.8% (en valeurs codées). Ces valeurs sont obtenues en gardant CTAB= 0.775% et huile d'olive=à 0.002 % constantes à leur valeurs centrales. L'interprétation des courbes (IV.36) et (IV.38) montre que le minimum de la conductivité (0.56 S/cm) est obtenu pour CTAB=[-1 à +1] et pour l'huile d'olive de [-0.8, - 0.3] et le maximum (1.127 S/cm) est obtenu pour CTAB=[-1 à +1] et pour l'huile d'olive de [0.8, 1].

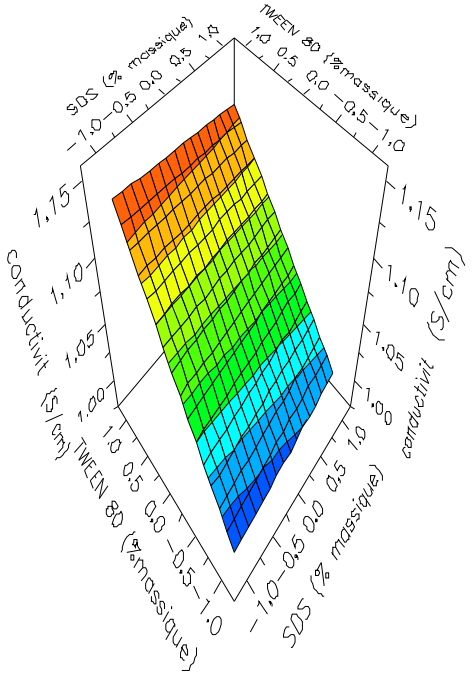


Figure IV. 35 : Effet de SDS et de Tween 80 sur la conductivité, courbes surface de réponses

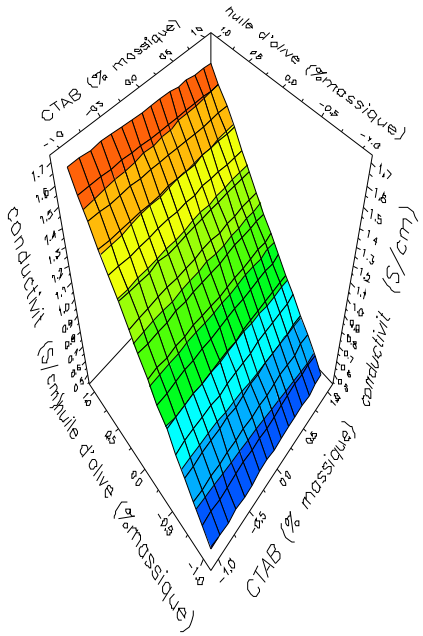


Figure IV. 36 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la conductivité, courbes surface de réponses

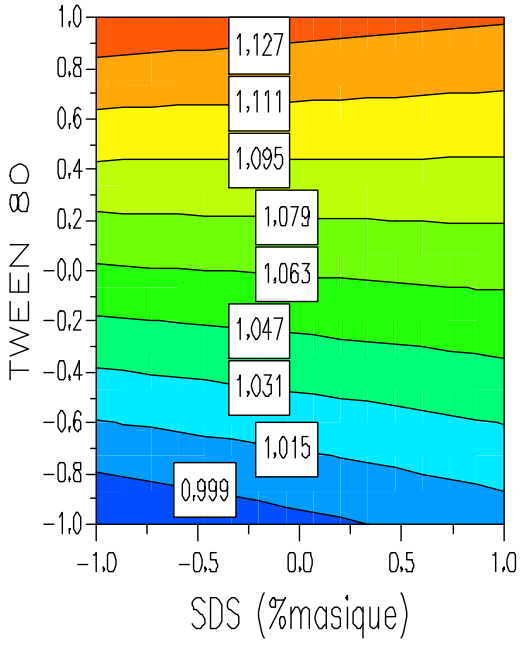


Figure IV. 37 : Effet de SDS et de Tween 80 sur la conductivité, courbes isoréponses

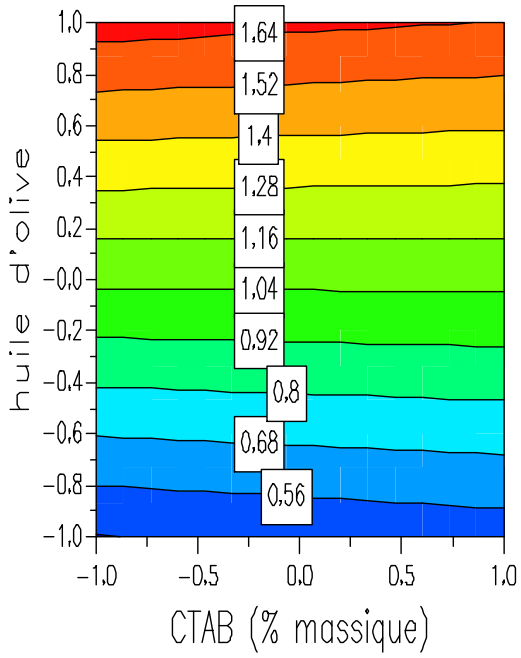


Figure IV. 38 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la conductivité, courbes isoréponses

IV.5.5 Conclusion

L'étude des systèmes choisis par la méthode des plans d'expériences à l'aide du logiciel MODDE 6 nous a permis d'apprendre quelques techniques d'utilisation de ce logiciel. En effet, nous avons pu déterminer l'effet des facteurs définis (SDS, CTAB, Tween80 et l'huile d'olive) sur les réponses (tension superficielle, tension interfaciale, et la conductivité). Par le biais de la méthode de la planification expérimentale, nous avons déterminé l'effet de quelques facteurs sur les réponses dans le domaine expérimental. Les courbes obtenues ont données des résultats sur les comportements des réponses expérimentales et ce, à partir des courbes surface de réponses et des courbes isoréponses. Ces expériences ont permis d'établir un modèle mathématique à partir des facteurs et des réponses choisis.

IV.5.6 Comportement Rhéologique d'un système (tensioactifs/huile d'olive)

IV.5.6.1 Etude de la viscosité du système (TA (SDS, CTAB, Tween80) / 25% huile d'olive) :

Dans cette partie, les viscosités de quelques systèmes choisis ont été mesurées. Ces mesures servent à identifier un système fluide et le classer dans sa catégorie. L'huile d'olive est utilisée pour augmenter la viscosité des solutions, l'objectif de cette partie du travail est la détermination des propriétés rhéologiques des solutions aqueuses contenant , des tensioactifs (SDS ,CTAB,TWEEN80) et une huile d'olive

A cet effet, nous avons mesuré les viscosités des 20 solutions, préparées pour la première partie, en fonction de la vitesse de cisaillement dans des intervalles suivante (30, 60,100 ; 200).(s^{-})
Les courbes de la figure IV.39 donnent la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

Lorsqu'on a une vitesse minimale (30 tours/s) la viscosité de la solution est maximal pour toutes les concentrations . L'augmentation de la vitesse entraîne une diminution de la viscosité d'une manière rapide jusqu'à la valeur de vitesse (100 tours/s), au delà de cette valeur la viscosité reste pratiquement constante jusqu'à atteindre sa valeur minimale correspondant à la vitesse (200 tours/s).

- Ces courbes montrent que la viscosité diminue avec l'augmentation des vitesses de cisaillement ,

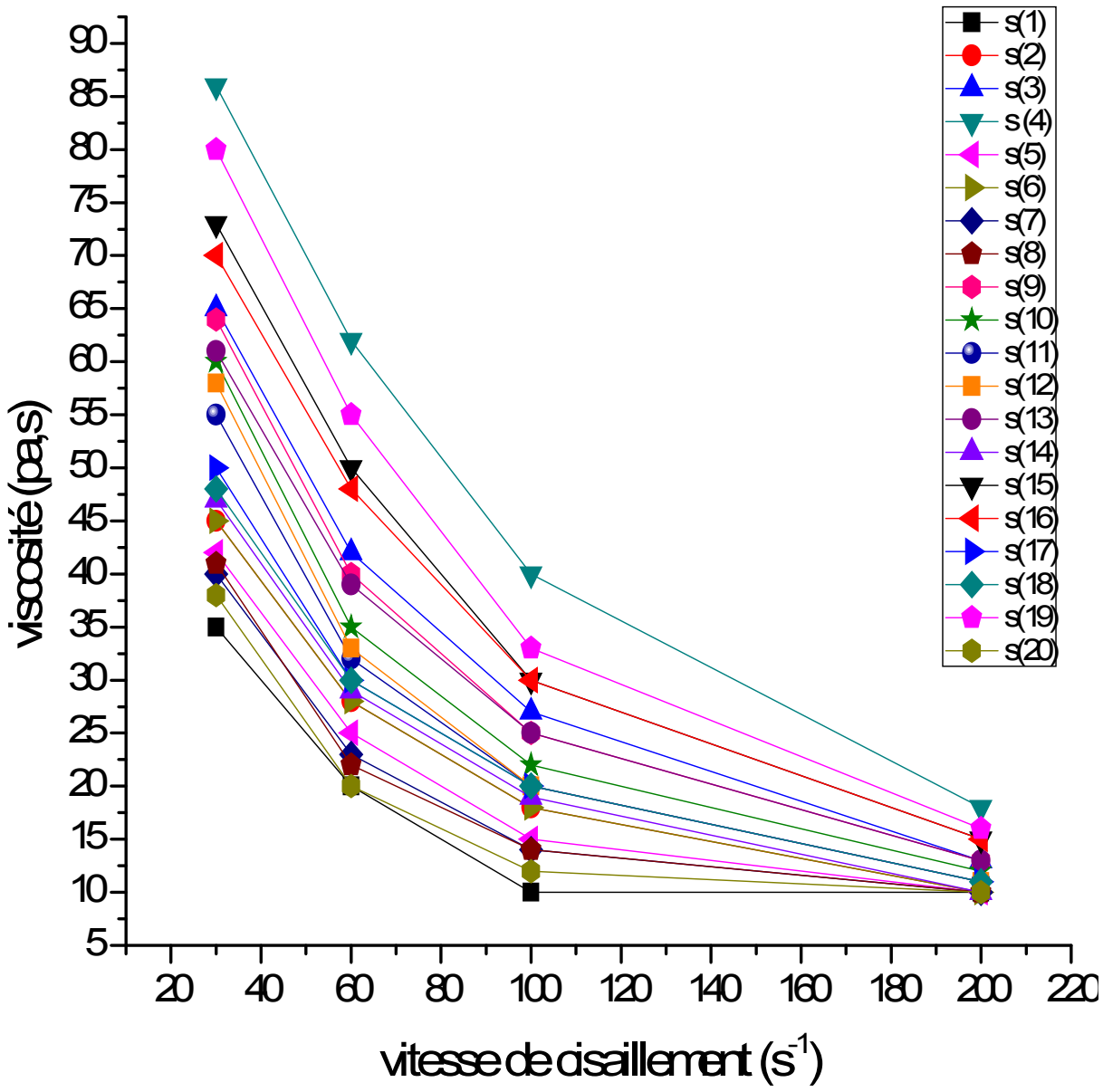


Figure IV.39 : Variation de la viscosité en fonction du la vitesse de cisaillement pour 25% d'huile

IV.5.6.2 Etude de la viscosité du système (TA (SDS, CTAB, Tween80) / 50% huile d'olive) :

Les courbes de la figure IV.40 donnent la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une concentration de 50% en huile d'olive.

L'examen des figures IV.39 et IV.40 montrent que la viscosité du système augmente avec l'augmentation de la quantité d'huile (de 25% à 50%) , ce qui est normale puisque le milieu devient de plus en plus visqueux, ces figures montrent aussi que l'augmentation de la vitesse de cisaillement fait diminuer la viscosité ce qui revient à dire que les molécules contenues dans la solution ont tendance à s'éloigner les unes des autres sous l'effet de l'agitation croissante et donc le mélange devient de plus en plus moins visqueux, cet effet reste remarquable jusqu'à une vitesse de cisaillement de (150 tours/s), . A partir de cette valeur, La viscosité a tendance devenir constante avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

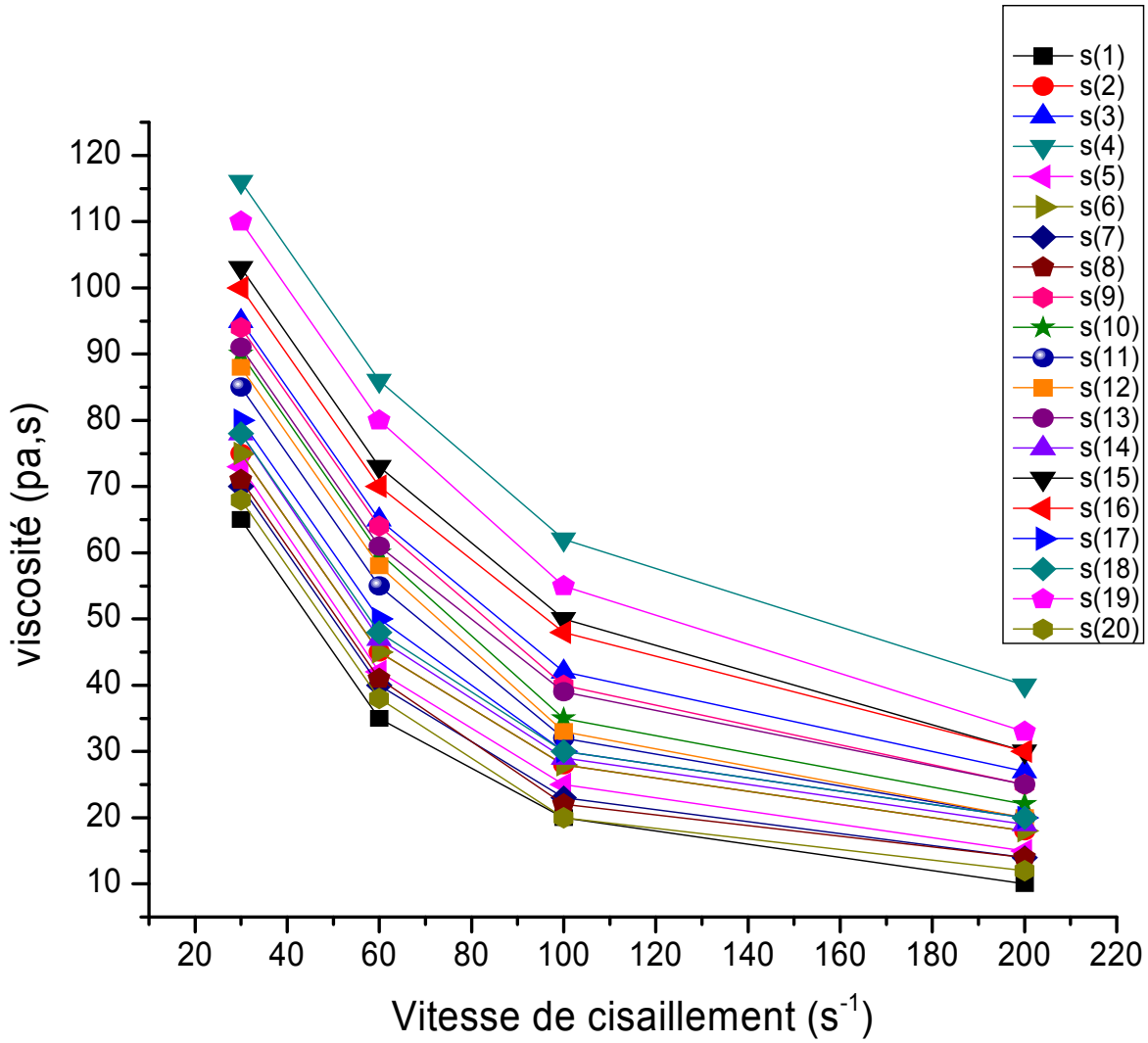


Figure IV.40 : Variation de la viscosité en fonction du la vitesse de cisaillement pour 50% d'huile

IV.5.7. Conclusion :

Cette partie expérimentale consistait en l'étude de l'effet combiné de qualques variables (SDS,CTAB ,Tween80,huile d'olive) sur les réponses (conductivité , tension superficialle ,la tension interfaciale ,le pH et viscosité) en utilisant une méthodologie expérimentale et une méthode physicochimique

La méthode de planification d'expériences a permi de déterminer les propriétés physico-chimiques et les effets de quelques facteurs sur ces réponses dans le domaine expérimental choisi .ces expériences ont permet d'établir un modèle mathématique et d'obtenir des information concluantes .

Une deuxième partie du travail consistait à mesurer les viscosités et la vitesse de cisaillement pour déterminer les propriétés rhéologiques de système choisi.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude est de proposer de nouvelles connaissances de l'effet de la nature du tensioactif sur le comportement physicochimique et rhéologique d'un système micellaire

Pour étudier le comportement des quelques systèmes contenant ces constituants (TA anionique (SDS), cationique (CTAB), non ionique (Tween 80)) et huile d'olive ,on s'est appuyé sur une démarche méthodologique qui fait appel au technique des plans d'expérience , les constituants des systèmes ont été choisis comme variables du système ou facteurs, les propriétés physicochimique (la conductivité , la tension interfacialle ,la tension superficielle) et propriétés rhéologique (la viscosité) on été choisies comme réponses.

A cet effet, nous avons utilisé la conductimétrie, la tensiométrie ,le PH et la viscosimétrie, ce sont des techniques de mesures qui permettent de donner des informations sur l'évolution des systèmes choisis.

- le résultats expérimentaux ont montré que :

- ✓ Les mesures conductimétrique et tensiométrique ont montré qu'on peut déterminer la concentration micellaire critique des tensioactifs.
- ✓ Les courbes obtenues ont données des résultats sur les comportements des réponses expérimentales et ce, à partir des courbes surface de réponses et des courbes isoréponses. Ces expériences ont permis d'établir un modèle mathématique à partir des facteurs et des réponses choisis.
- ✓ La validation de notre modèle est mise en évidence par les paramètres traduisant la qualité des ajustements (R^2 et Q^2),
- ✓ Les valeurs obtenues de Q^2 et R^2 permettent de dire que le modèle obtenu peut être prédictif à un certain degré mais ce dernier n'est pas prédictif pour le facteur pH. A cet effet ce dernier paramètre n'est pas pris en considération pour la suite du travail.

Ces quelque résultats obtenus à partir du modèle étudié permettent de tirer quelques conclusion notament l'existence de plusieurs effets de facture sur les réponces choisies.

- ✓ L'étude de la viscosité des systèmes considérés a permis de déterminer le comportement rhéologique de ces derniers. Ainsi, l'examen des résultats de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement que cette dernière présente les mêmes comportement pour tous les essais réalisé en présence d'huile d'olive.

- ✓ La différence de la viscosité dans le cas de l'ajout d'un composé est peut être due à la modification de structures des composés dans la solution, et pour augmenter la vitesse de cisaillement, un phénomène de déstructuration par rupture des liaisons ou défloculation de particules est constaté, donc les molécules s'alignent progressivement dans le sens d'écoulement, donc la viscosité change de pente dans le sens de la diminution.
- ✓ L'étude de la viscosité et la vitesse de cisaillement a permis donc de déterminer d'une manière approchée le comportement de quelques systèmes en présence d'huile d'olive et d'électrolytes, ce nouveau comportement est confirmé par les courbes, donnant la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

Enfin, ce travail a donné des résultats qui ne peuvent être validés que par des techniques plus précises. Il est donc loin d'être achevé et il serait souhaitable de le poursuivre avec un équipement adéquat et une bonne caractérisation qui peut être réalisable par des méthodes d'analyses plus précises.

D'après cette étude, on constate que la structure chimique de tensioactif, la nature de tensioactif ,et la concentration de chaque composé influent sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] S. Baninee, synthèse d'émulsionnants à partir de pétrole, thèse de Magister Université Saad Dahlab .Blida 2004

[2] B. Jonsson, B Lindman, K. Holberg, B. Kronberg, "Surfactants and polymers in Aqueous Solutions", Ed. John Wiley and Sons, pp.220-222, 1999.

[3] K. Monig F-H. Haegel, M. J. Schwuger, Microemulsions with plant oils, Tenside Surf. Det 33, 3,1996.

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

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

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

[7] A .Hadj Ziane, synthèse de tensioactif à partir de coupes pétrolière Algériennes caractérisation et application en récupération assistée du pétrole, thèse de Magister, université Saad Dahlab, Blida 2011

[8] B.R.Voca .propriété d'équilibre des systèmes contenant des oléfines sulfonâtes en relation avec la récupération améliorée du pétrole, thèse doctorat INP Toulouse, France 1985

[9] D. Langesin, J. Meunier, AM. Cazabat. Les microémulsions, la recherche VOL 16.N° 167.1995

[10] Ch. Ghazouali, interactions des polyelectrolytes complexes-tensioactifs, thèse de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen 2010

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

[12] E. Mayot, Monobactames et thiazole fluorocarbonés amphiphiles. Vers des systèmes cationique à propriétés multiples, thèse de doctorat, université Henri Poincaré, France .2007

[13] A.Kan, matières premières procédés de fabrication propriétés physico-chimiques, séminaire sur les tensioactifs, société Henkel, Alger 1986

[14] 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.

[15] F. Puisieux, M. Seiller, « Les systèmes dispersés. Agents de surface et émulsions », Ed. Tec et Doc .Lavoisier . 1983.

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

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

[18] M.Naous, effet de la longue de la chaîne sur les propriétés physico-chimique d'un système tensioactifs mixte cationique/ non ionique thèse de Magister, université d'Oran 2010

[19] M. Chabni, étude de la stabilité physique des systèmes Disperses thèse Doctorat de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2012

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

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

[22] N.Blaifi.Production et caractérisationd 'un biosurfactant à partir de *Bacillus licheniformis* par cellules libres et immobilisées P.F.E, C.U de Médéa, 2014.

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

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

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

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

[27] D.KASSA, P.DENINE « pharmacie galénique, les émulsions »3ime édition.

[28] N.KERRAT, F BOUKHALKHAL« Optimisation de la formulation d'une crème cosmétique : Approche rhéologique » Thèse ingénieur C.U.Médéa.2000

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

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

.[31] N.BELLATRACHE ,contribution à l'étude des interactions entre tensioactif et fluides de gisements ,Application à la récupération assisté du pétrole, P.F.E,C.U.Médéa,2000

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

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

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

[35] Encyclopédie universalise SD ROM 1998.

[36] G.Courraze, J-L.Grossiord, initiation à la rhéologie ,2éme, édition, Ed. Tec&Doc ,1991.

[37] N.Midoux, méc anique et rhéologie des fluides en génie chimique. Ed. Tec&Doc.1993.

[38] Dickinson E.; (1996), Les colloïdes alimentaires, Ed. Masson, Paris

[39] B.peroz, D.Radenkovic rhéologie : structure et comportement, vol 20, Ed. Encyclopédie universalise, paris, 1996.

[40] H. Sadok, «Caractérisation Rhéologique des fluides complexes », Thèse d'ingéniorat, Institut de chimie, Université Saad Dahlab, Blida, 1989.

[41] H. Sadok, Thèse de magister « Caractérisation Rhéologique d'une substance complexes en régime dynamique », Institut de physique Université des Sciences et de la Technologie Houari – Boumediene, Alger, 1998.

[42] R.Jstockes-D.F.Evans, Fundamentals of interfaciale Engineering, Ed, Wiley-VCH.INC, p313-314.1997. Newyork.1997

[43] B.Jonsson, lindman, K.Holmberg, B.Kronberg, surfactants and polymers in Aqueuse solution. Ed. John Wiley&sons p220.222.231. Newyork, 1999.

[44] université Sherbrooks, Fiche d'information sur le dodécylsulfate de sodium (SDS) 2012

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

[46] université Sherbrooks, Division santé et sécurité en milieu de travail et d'études Été 2012

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

[48] J , Goopy ,plan d'expériences pour surface de réponse, Dunod,paris,1999

[49] N.Messaoudène , etude du dépôt et de l'inhibution du $BaSO_4$,thése Doctorat INE Toulouse,1987

[50] J , Goopy ,plan d'expériences :les mélanges,dunod ,paris ,2000

ANNEX

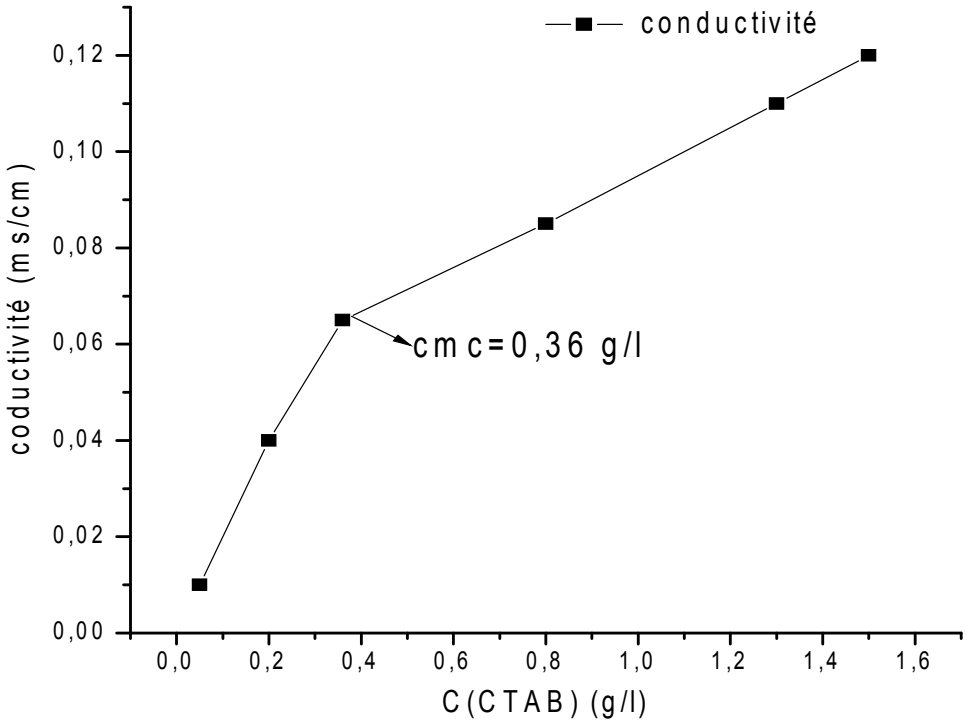


Figure IV.10. Variation de la conductivité en fonction de la concentration en CTAB.

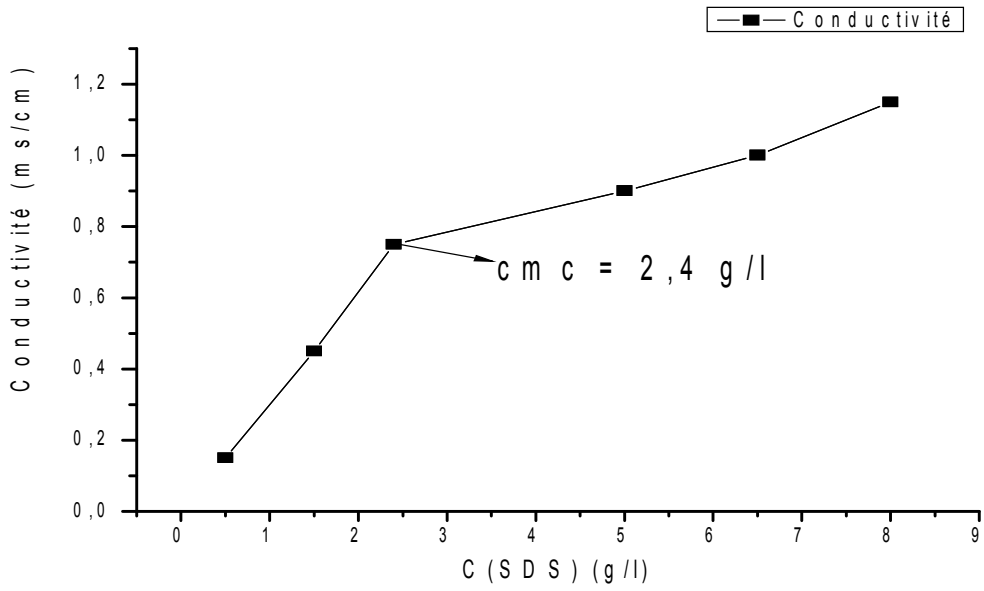


Figure IV.11. Variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS.

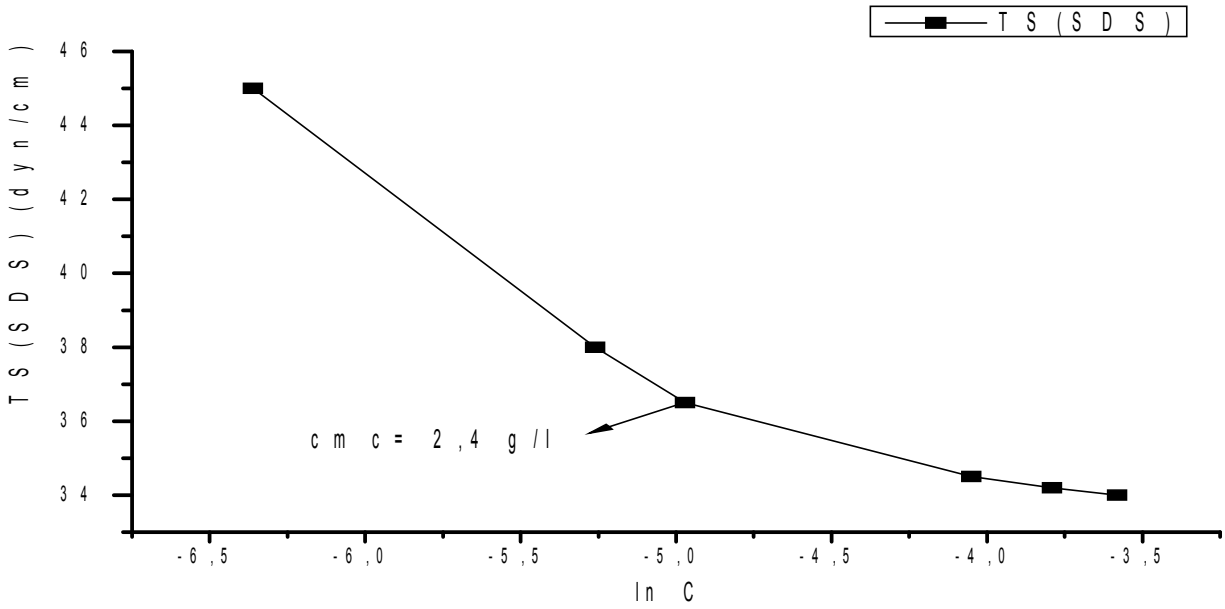


Figure IV.12. Variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en SDS.

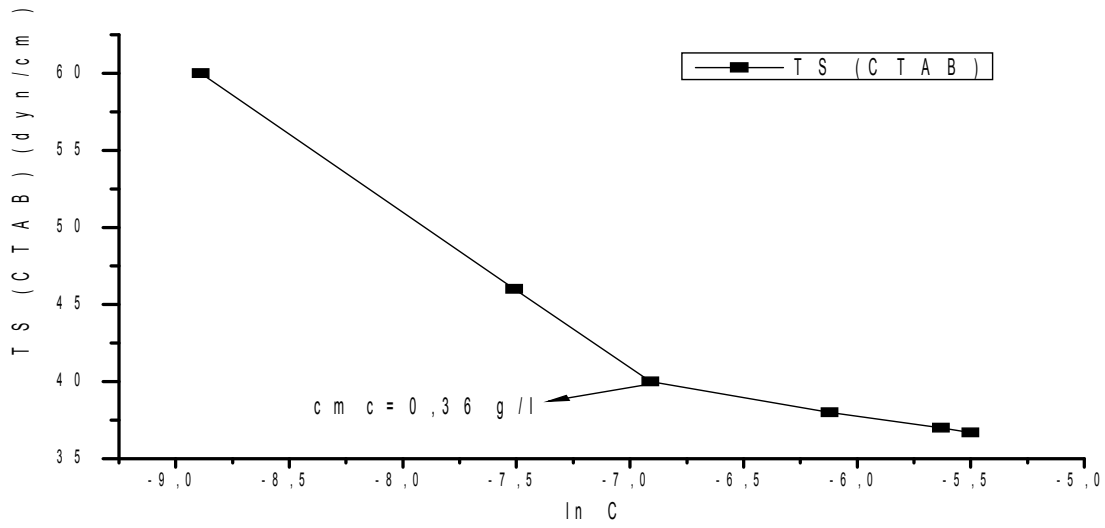


Figure IV.13 Variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en CTAB

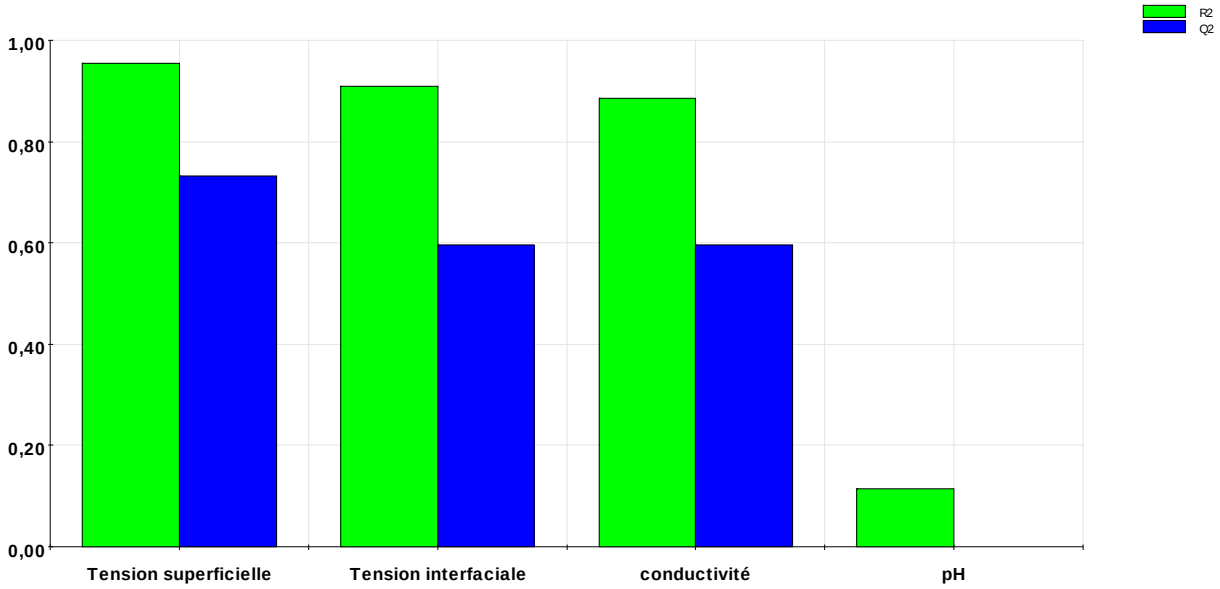


Figure IV.14 : Histogramme de Q^2 et R^2 relatif à la tension superficielle, la tension interfaciale et à la conductivité des solutions

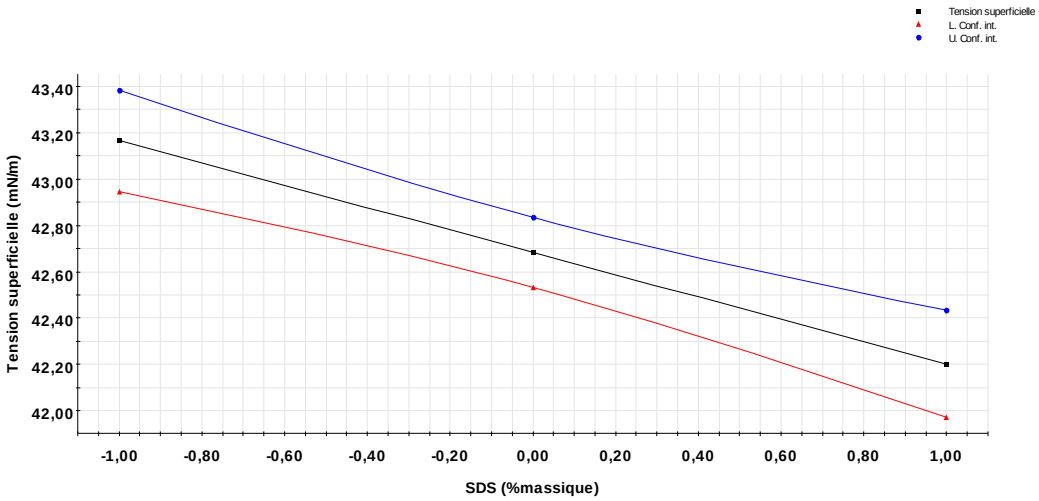


Figure IV.15 : Effet de SDS sur la tension superficielle

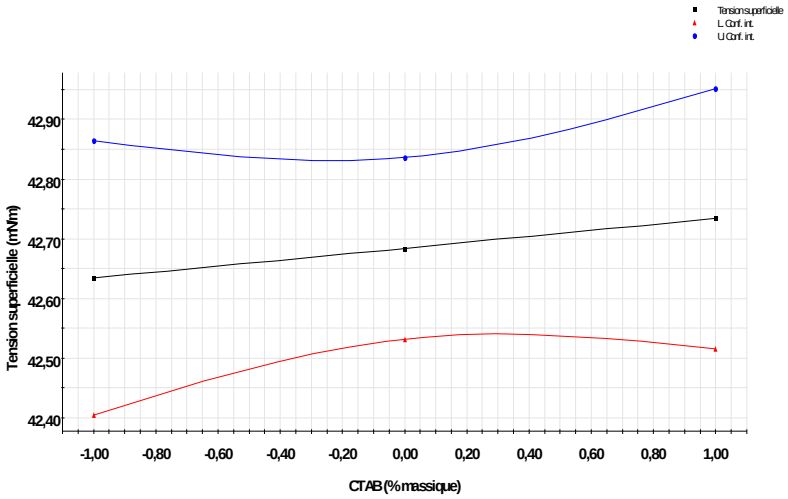


Figure IV.16 : Effet de CTAB sur la tension superficielle

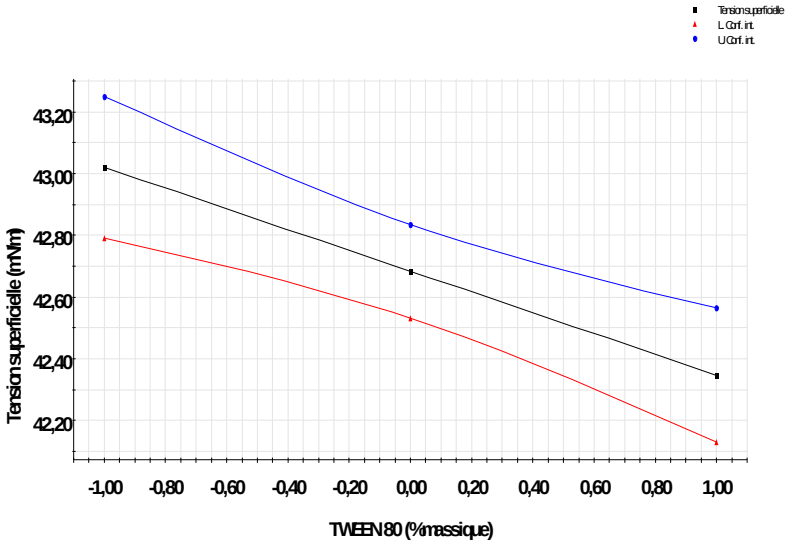


Figure IV.17 : Effet de Tween 80 sur la tension superficielle

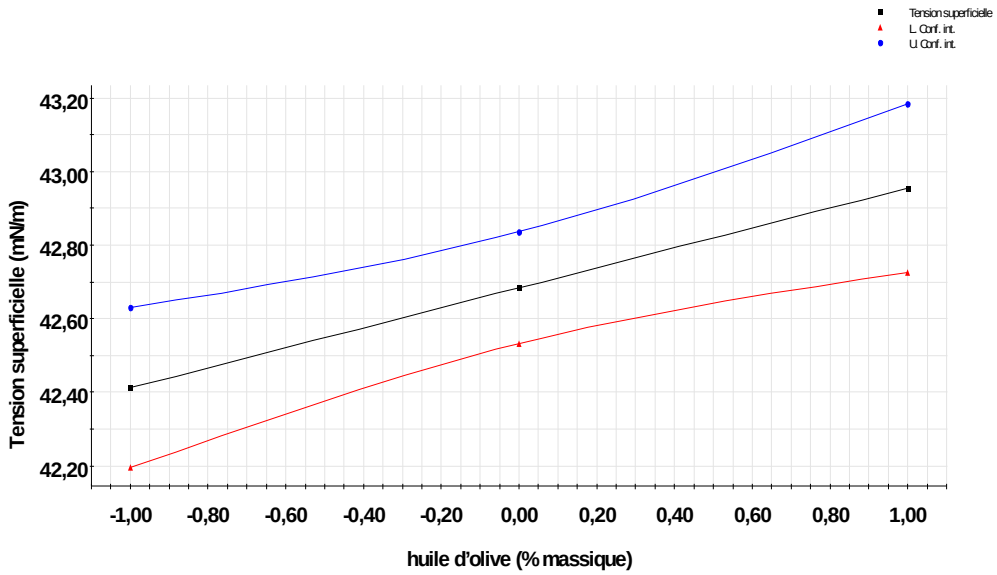


Figure IV.18 : Effet de l'huile d'olive sur la tension superficielle

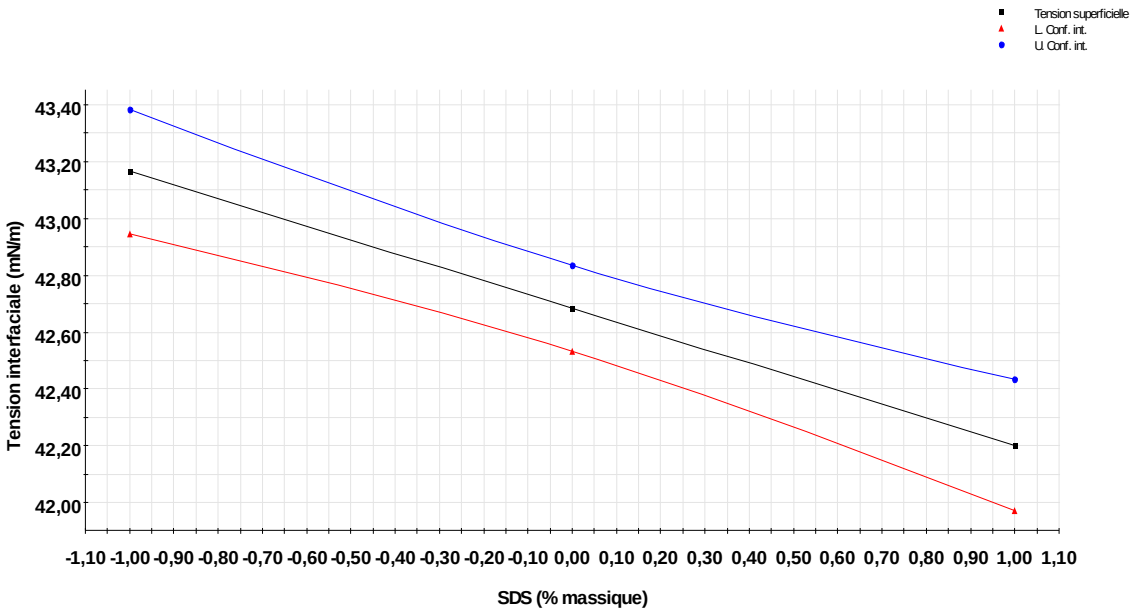


Figure IV.19 : Effet de SDS sur la tension interfaciale

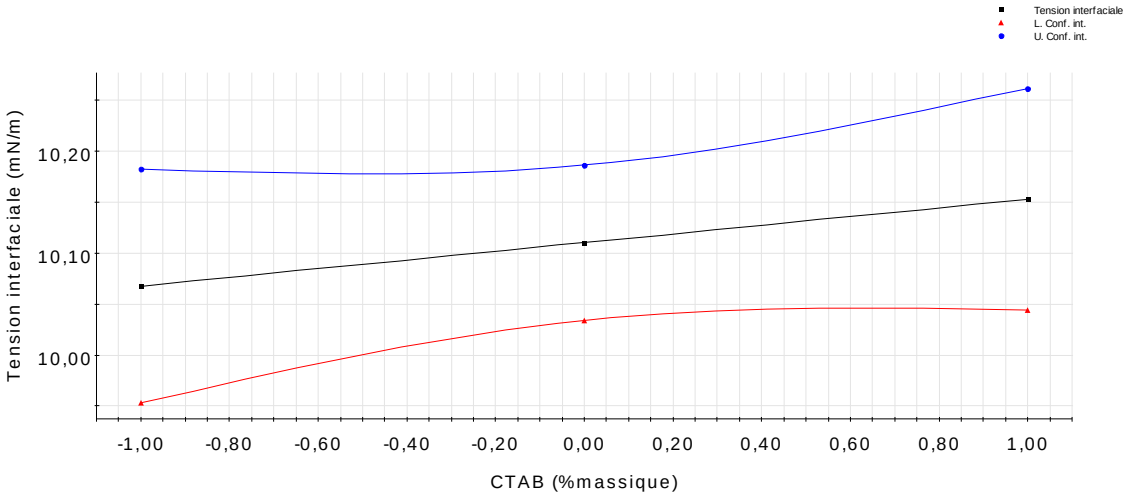


Figure IV.20 : Effet de CTAB sur la tension interfaciale

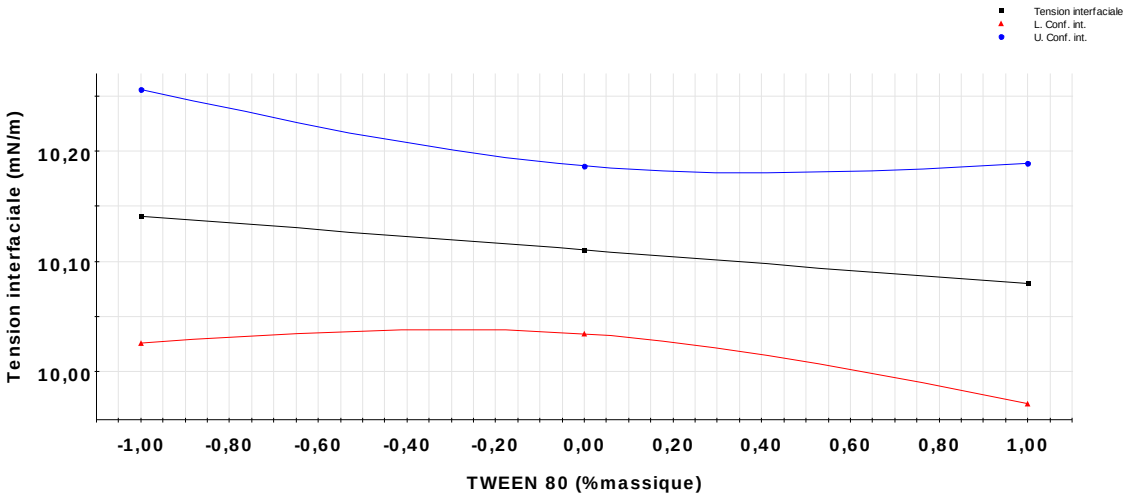


Figure IV.21 : Effet de Tween 80 sur la tension interfaciale

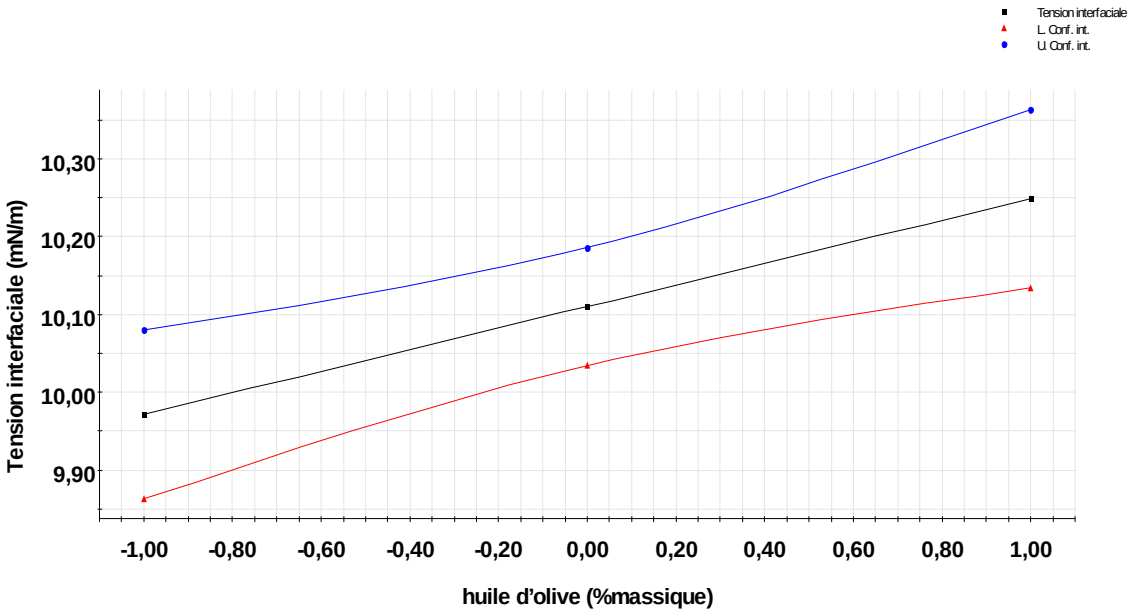


Figure IV.22 : Effet de l'huile d'olive sur la tension interfaciale

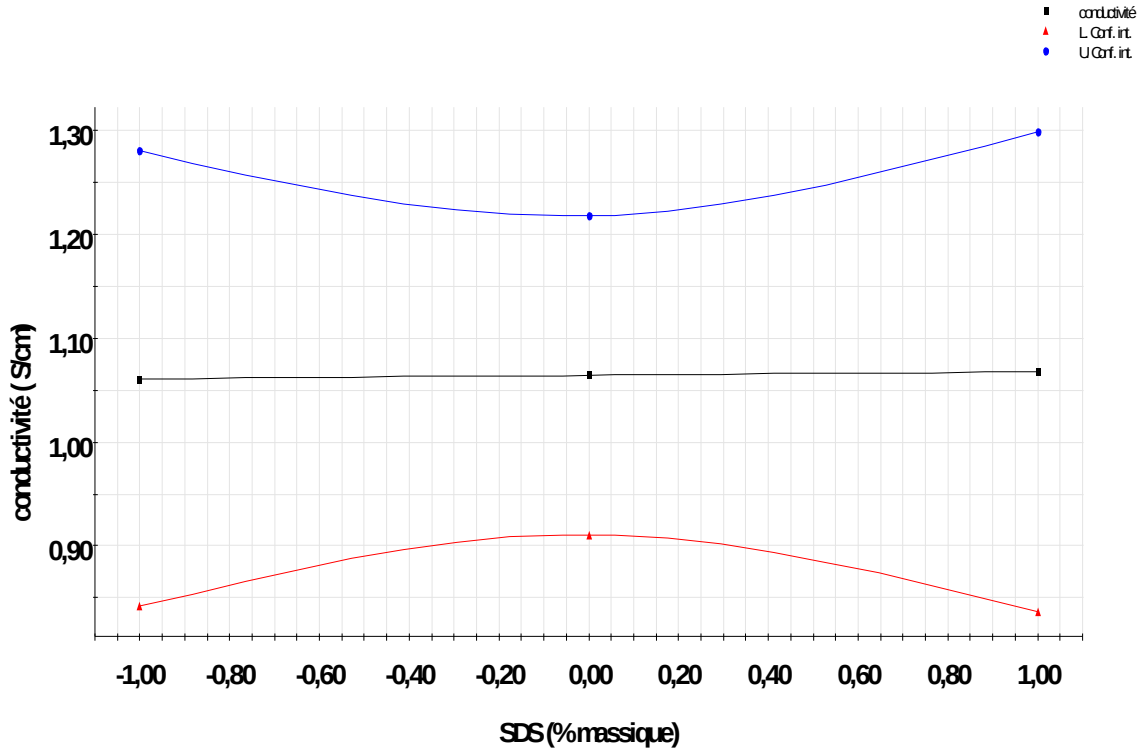


Figure IV.23 : Effet de SDS sur la conductivité

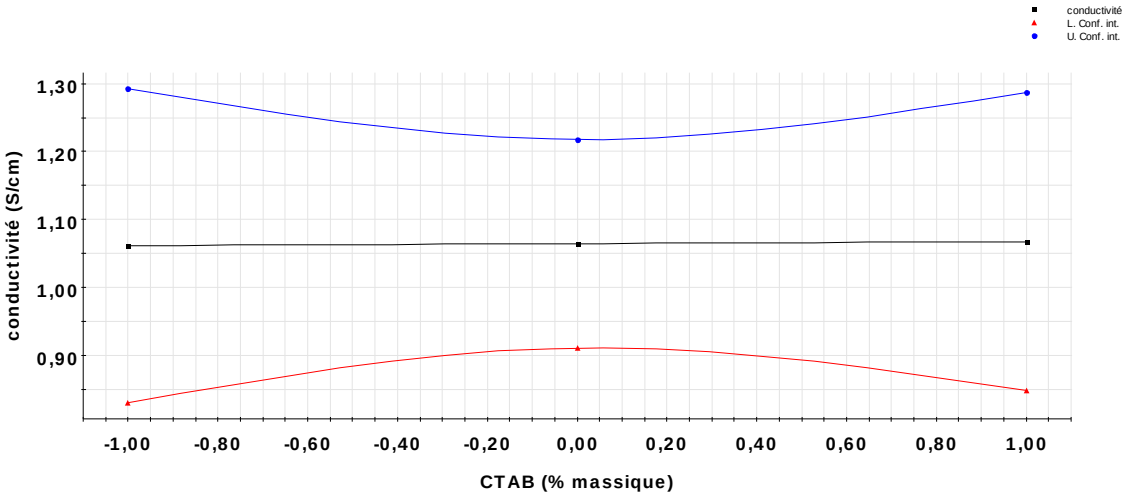


Figure IV.24 : Effet de CTAB sur la conductivité

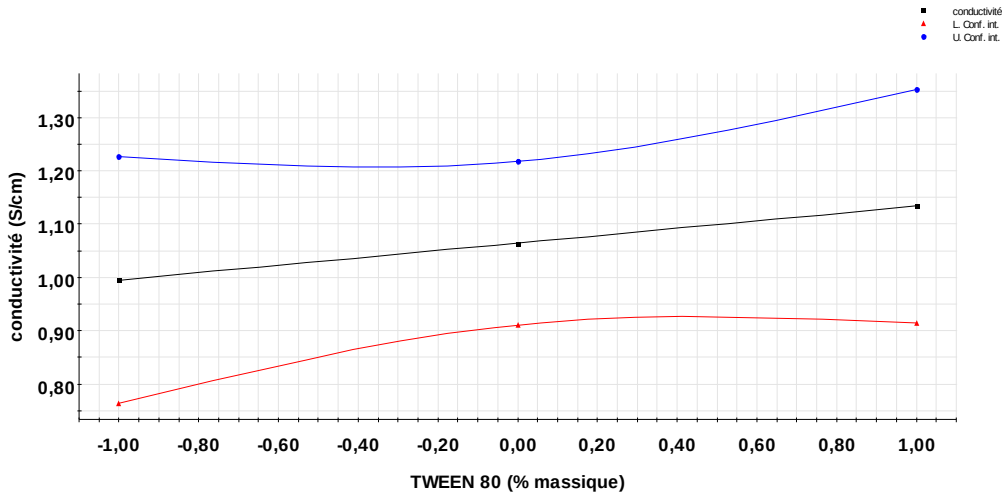


Figure IV.25 : Effet de Tween 80 sur la conductivité

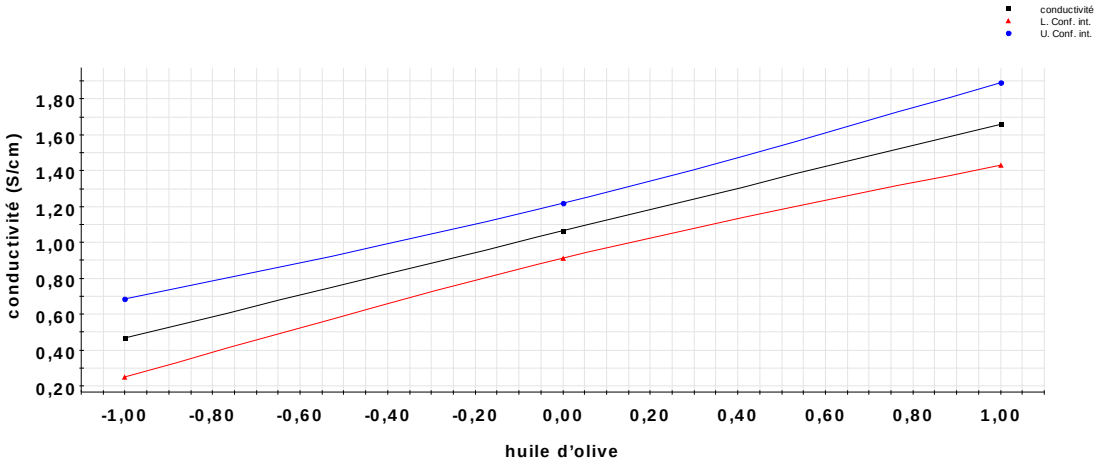


Figure IV.26 : Effet de l'huile d'olive sur la conductivité

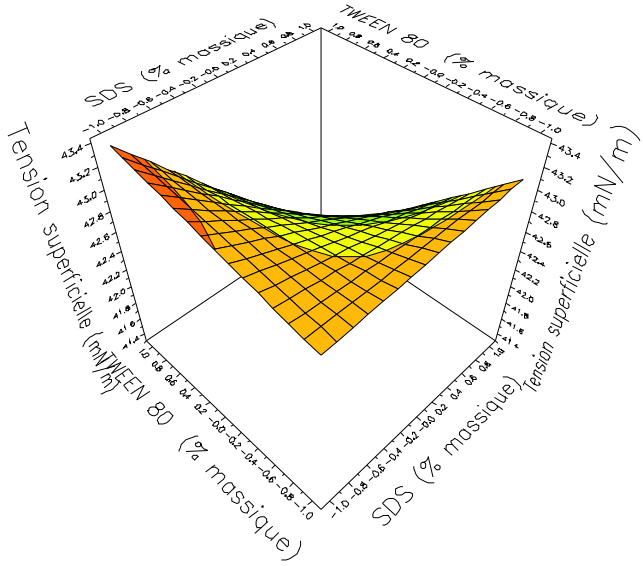


Figure IV.27 : Effet de SDS et du Tween 80 sur la tension superficielle, courbes surface de réponses

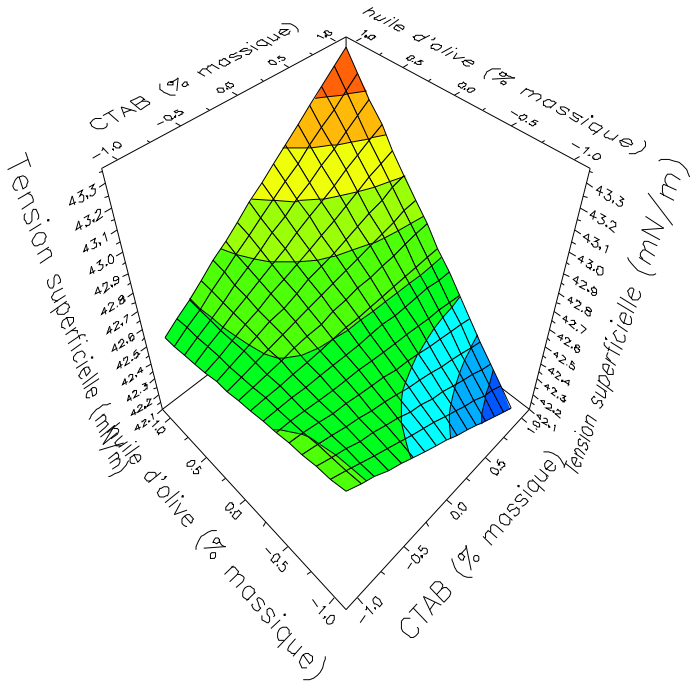


Figure IV.28 : Effet de CTAB et du l'huile d'olive sur la tension superficielle, courbes surface de réponses

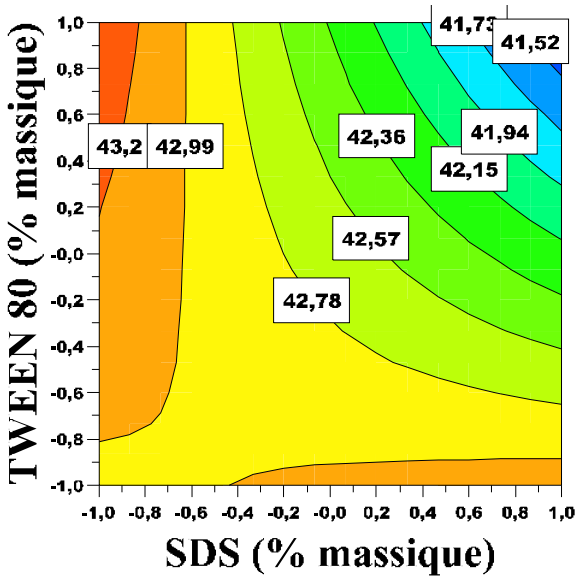


Figure IV.29 : Effet de SDS et du Tween sur la tension superficielle, courbes isoréponses

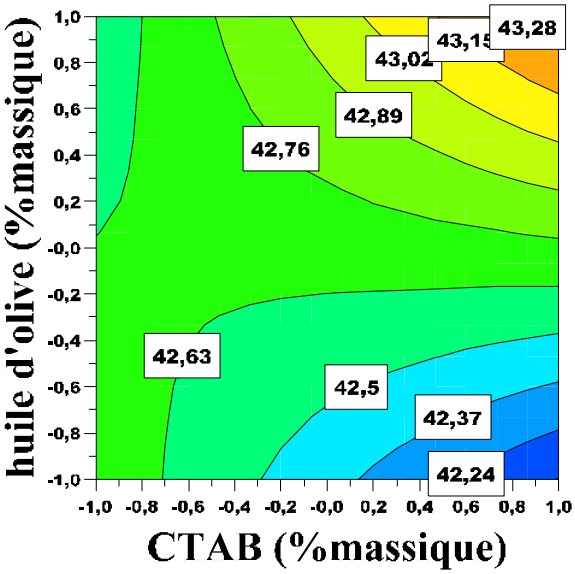


Figure IV. 30 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension superficielle, courbes isoréponses

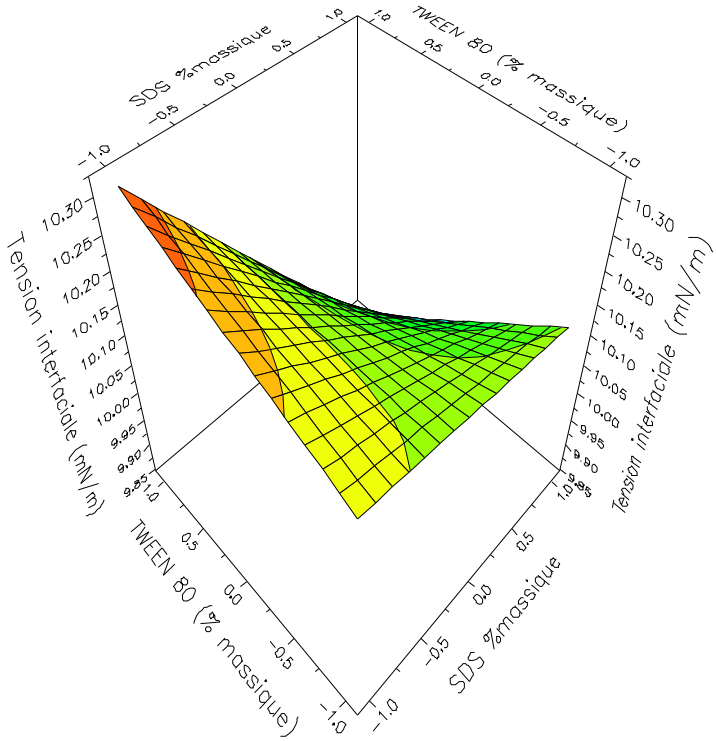


Figure IV. 31 : Effet de SDS et de Tween 80 sur la tension interfaciale, courbes surface de réponses

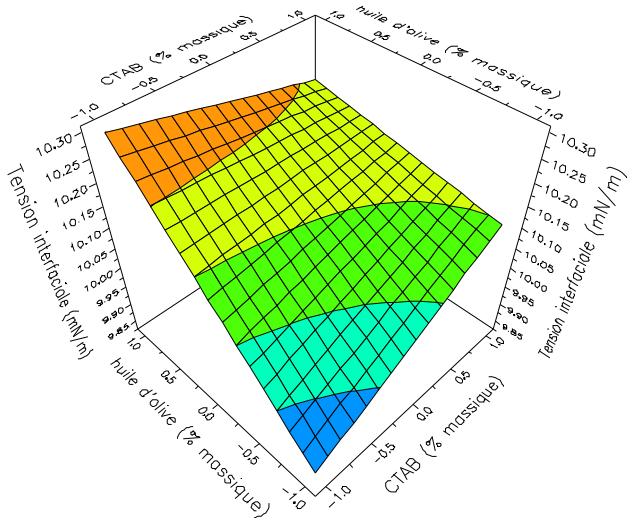


Figure IV. 32 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension interfaciale, courbes surface de réponses

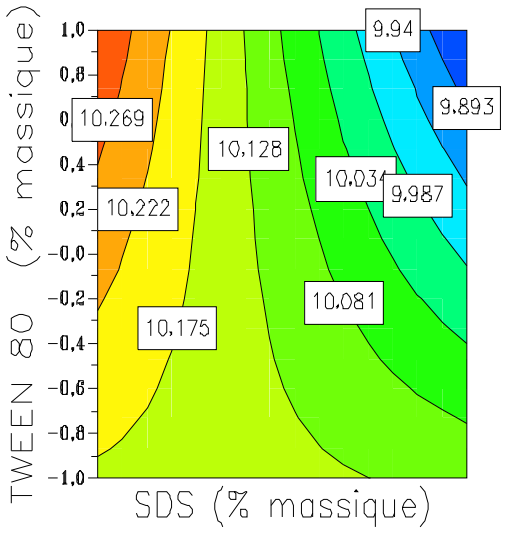


Figure IV.33 : Effet de SDS et du Tween sur la tension interfaciale, courbes isoréponses

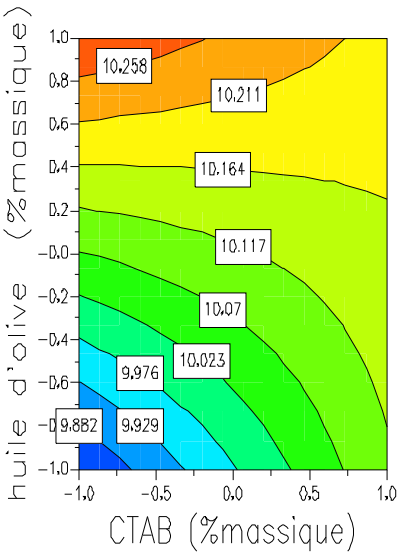


Figure IV.34 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la tension interfaciale, courbes isoréponses

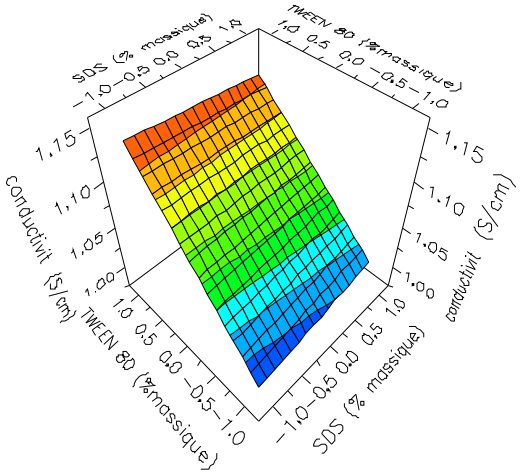


Figure IV. 35 : Effet de SDS et de Tween 80 sur la conductivité, courbes surface de réponses

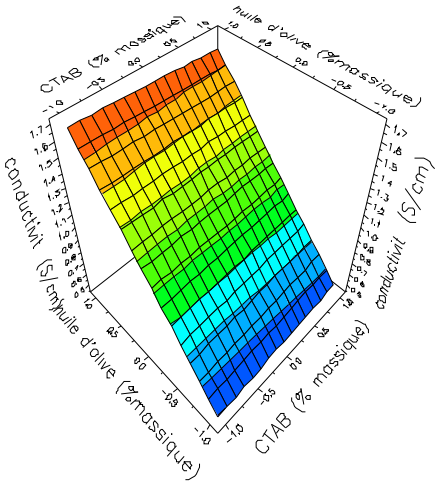


Figure IV. 36 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la conductivité, courbes surface de réponses

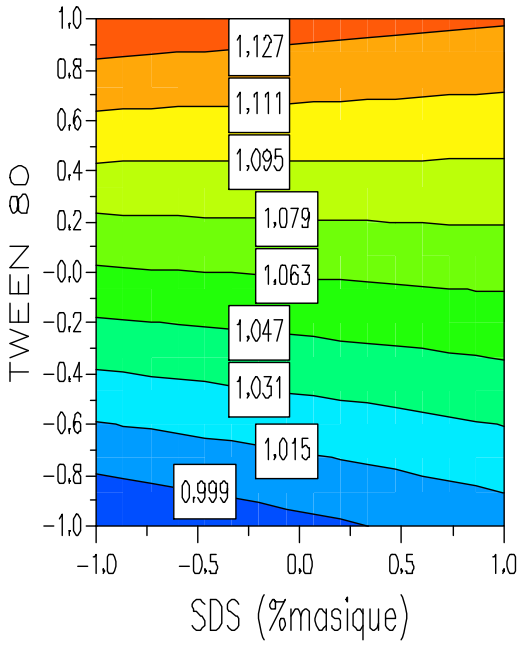


Figure IV. 37 : Effet de SDS et de Tween 80 sur la conductivité, courbes isoréponses

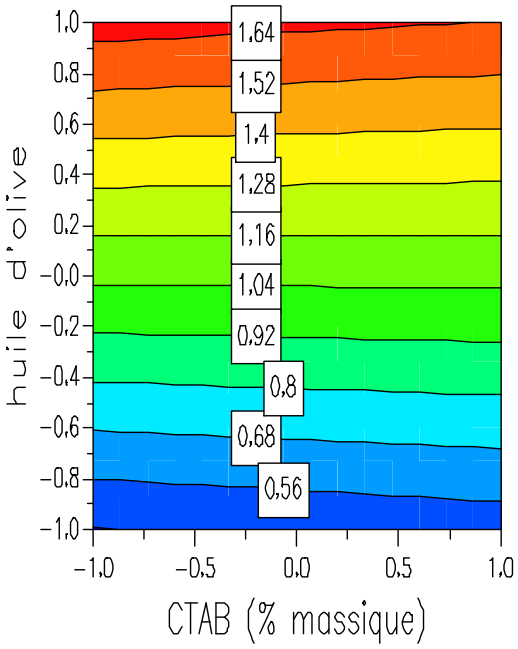


Figure IV. 38 : Effet de CTAB et de l'huile d'olive sur la conductivité, courbes Isoréponses

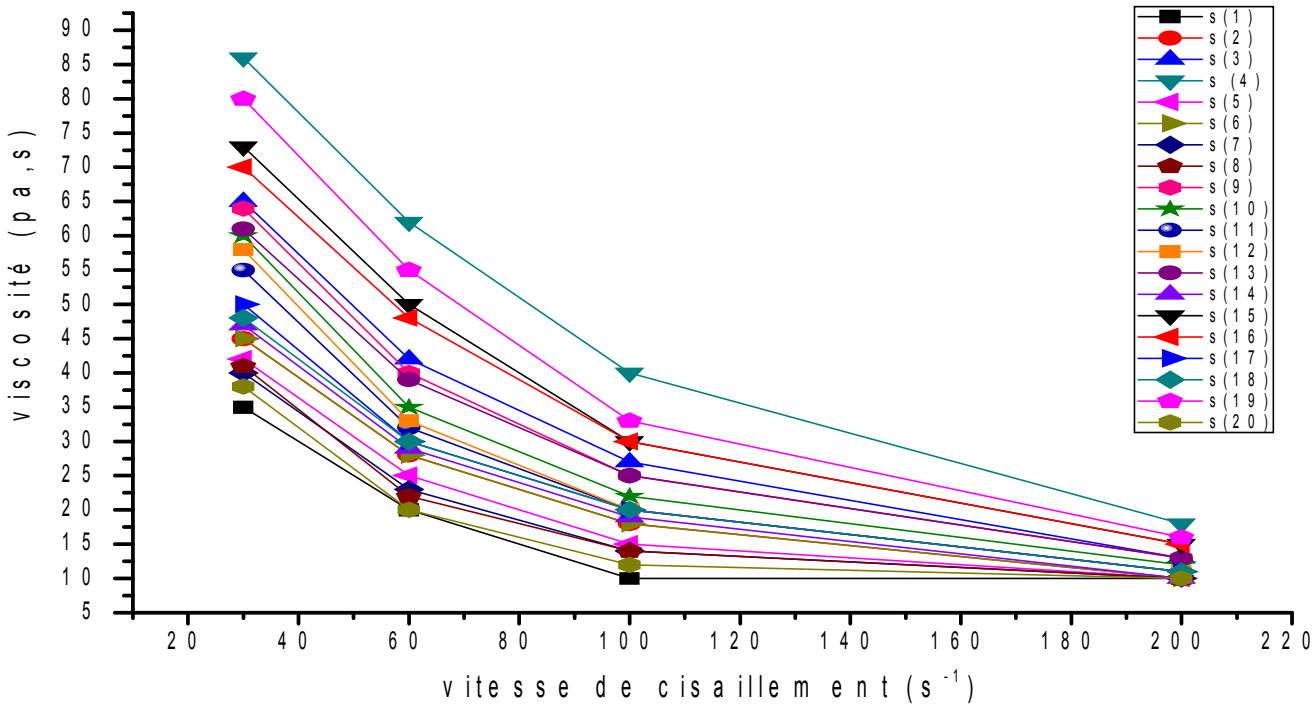


Figure IV.39 : Variation de la viscosité en fonction du la vitesse de cisaillement pour 25% d'huile

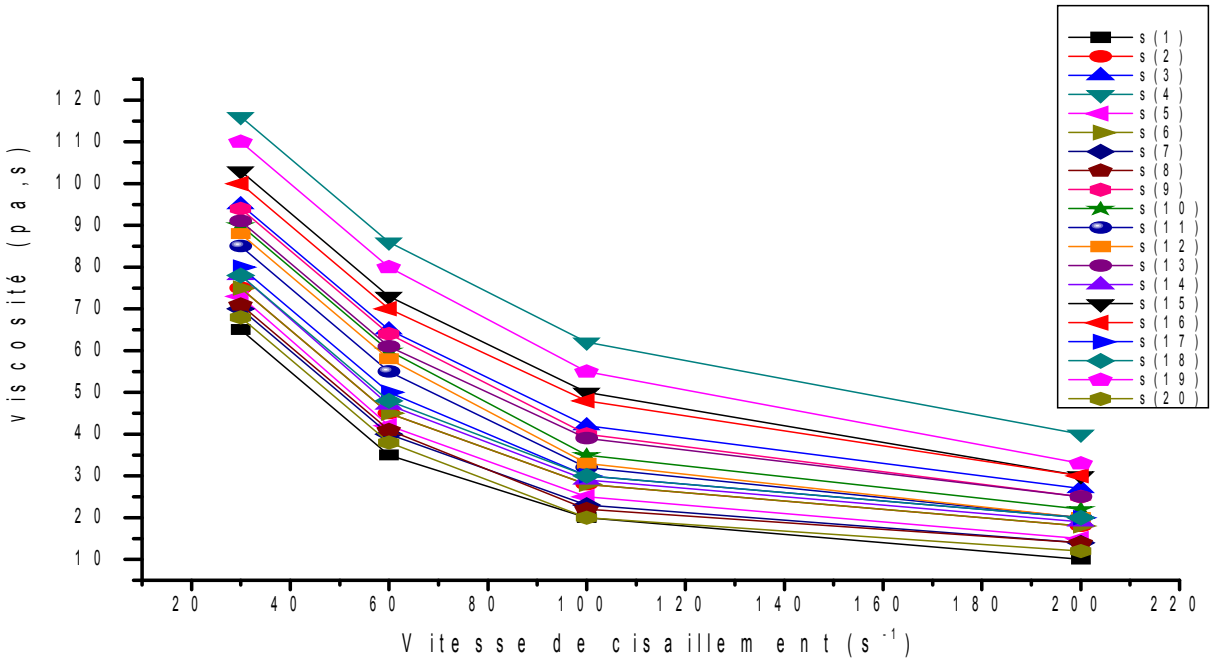


Figure IV.40 : Variation de la viscosité en fonction du la vitesse de cisaillement pour 50% d'huile