

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Saad Dahlab de Blida
Faculté De Technologie
Département De Chimie industrielle



Mémoire de projet de fin d'étude

**Pour l'obtention du diplôme De Master en Matériaux et Produits
Organiques Industriels(MPOI)**

Thème

***Etude de l'effet de l'addition d'un biopolymère
sur le comportement d'une microémulsion type
Winsor III***

Réalisé par :

M^{elle} Hadjeres Samia

Encadré par:

M^{me}: Djedri.S

Promotion : 2012/2013

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier les fruits de ce modeste travail qui n'est qu'un geste de gratitude envers ceux que j'aime, à :

☀ Mes très chères parents qui m'ont couvert de tendresse pour leurs encouragements, sacrifices et leur amour, que dieu me les garde et me les protège.

☀ Mes chers frères Billal, Sofiane et Oussama.

☀ Mes chères sœurs Safia et ramziya.

Et toute ma famille.

☀ Ma copine Meriem et sa famille.

☀ Mes amies Fatiha, Meriem, Hadjer, Imen,

☀ Et en fin pour être sûre de n'oublier personne que tous ceux, qui ont contribué, par leur conseil leurs encouragements leur aide ou leur amitié, à l'aboutissement de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Remerciement

Les années sont déjà écoulées à l'université SAAD DAHLEB de Blida, et notre cursus universitaire touche à sa fin, pour cela je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant qui j'ai donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier ma promotrice M^{me} Djedri.S enseignant à l'université Saad Dahleb de Blida toute reconnaissance et notre gratitude pour son apport à la finalisation de ce modeste travail, pour ses pertinentes critiques, ses conseils, ses corrections et suggestions.

Je tiens à remercier M^r HOUARI.M chef de département de chimie industrielle ainsi que Mr MCULOU.D.K enseignant à l'université Saad Dahleb de Blida.

Je remercie l'entreprise SARL Hayat Bouinane-Blida qui ma accueillir et qui ma permis de réaliser tous les mesures, je remercie infiniment l'ensemble de l'équipe de laboratoire en tête M^{me} Samah.

Je remercier particulièrement les honorables membres de jury qui ont pris la peine de lire et d'évaluer ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des enseignants de l'université SAAD DAHLEB de Blida, sans exception, ainsi que les employés qui en rendu plus confortable notre formation au sein de université.

Enfin je tiens à remercier tous ce qui a contribué à la réalisation et la finition de ce travail de près ou de loin.

Résumé :

Lors de la récupération tertiaire du pétrole (RAP) on a recours à l'utilisation de microémulsion afin de faire baissé la tension interfaciale (eau-huile). Ces microémulsions sont aussi fluide que l'eau d'où les fortes pertes lors de l'injection.

Cette étude nous à permet de localiser des microémulsions de type Winsor III. Par le tracé diagramme de phase des systèmes saumure/SDBS/pentenol-1/n-octane.

Une augmentation de la viscosité des microémulsions et une bonne synergie ont pu être obtenus lors de l'ajout de biopolymères ; l'hydroxyethyl cellulose (HEC) et son précurseur hydroxyethyl cellulose hydrophobiquement modifié (hmHEC).

Abstract:

At the tertiary recovery (EOR) recourse is had to using microemulsion in order to decreased interfacial tension (oil-water). These micromulsions are as fluid as water where heavy losses during the injection.

The study allows us to locating microemulsion type Winsor III by drawing phase diagram of systems brine/SDBS/pentanol-1/n-octane. An increase in the viscosity of the microemulsion and a good synergy were achieved when the addition of biopolymers, hydroxyethyl cellulose (HEC) and its precursor hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose (hmHEC).

ملخص

عند عملية الاستخلاص المعزز للنفط نلجأ إلى استعمال المستحلبات المجهرية وهذا بغية خفض التوتر السطحي زيت ماء هذه المستحلبات تعرض درجة لزوجة قريبة للماء مما ينتج خسائر كبيرة عند الحقن

سمحت لنا هذه الدراسة العثور على مستحلبات مجهرية من نوع Winsor III وذلك برسم مخططات الأنظمة Saumure/SDBS/pentanol-1/n-octane.

قد تحقق ارتفاع في نسبة لزوجة المستحلبات المجهرية مع إظهار تآزر جيد بإضافة البوليميرات المجهرية hydroxyethyl cellulose (HEC); hydrophobiquement modified hydroxyethyl cellulose (hmHEC).

SOMMAIRE

Introduction général.....	1
Chapitre I : Les microémulsions et les tensioactifs :	
Introduction.....	2
I.1. Les tensioactifs.....	2
I.1.1. Généralité.....	2
I.1.2. Classification des tensioactifs.....	3
I.1.2.1. Les tensioactifs anioniques.....	3
I.1.2.2. Les tensioactifs nonioniques.....	5
I.1.2.3. Les tensioactifs cationiques.....	5
I.1.2.4. Les tensioactifs amphotères.....	5
I.1.3. Propriétés des tensioactifs.....	6
I.1.3.2. Adsorption aux interfaces.....	6
I.1.3.4. Micellisation.....	7
I.1.3.5. Solubilité.....	8
I.1.4. Domaines d'application des tensioactifs.....	9
I.1.4.1. Secteur de la détergence.....	10
I.1.4.2. Secteur de la cosmétique.....	10
I.1.4.3. Secteur industriel.....	10
I.1.5. Caractéristiques des tensioactifs.....	10
I.1.5.1. Le pouvoir moussant.....	11
I.1.5.2. Le pouvoir mouillant.....	11
I.1.5.3. Le pouvoir dispersant.....	11
I.1.5.4. Le pouvoir détergent.....	11
I.1.5.5. Le pouvoir émulsifiant.....	12

I.2. Le cotensioactif.....	12
I.2.1. Rôle du cotensioactif.....	12
I.3. Les microémulsions.....	13
I.3.1. Définition.....	13
I.3.2. Types des microémulsions.....	13
I.3.3. Propriétés des microémulsions.....	14
I.3.4. Représentation d'un Diagramme de phase.....	14
I.3.5. Paramètres influençant la formation et la stabilité de la microémulsion.....	16
I.3.6. Les applications des microémulsions.....	18

Chapitre II. Les biopolymères :

Introduction.....	19
II.1. Les polymères naturels ou biopolymères.....	19
II.1.1. Définition.....	19
II.1.2. Différentes familles de biopolymères	19
II.1.3. Les polymères cellulosiques et leurs dérivés.....	20
II.2. Les propriétés des biopolymères.....	22
II.3.1. La biodégradabilité.....	22
II.3.2. La perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères.....	23
II.3.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité	23
II.3.4. Propriétés physico-chimiques	23
II.3. Les interactions polymères-tensioactifs	25
II.3.1. Complexe polymères-tensioactif	25
II.3.2. Concentration d'agrégation critique	26
II.4. Les applications.....	26

Chapitre III : Partie expérimentale :

III.1. Matériels et méthodes.....	28
III.1.1. Produits utilisés	28
III.1.2. Préparation des solutions	30
III.1.3. Préparation de la microémulsion	30
III.2. Caractérisations des microémulsions	31
III.2.1. La conductimétrie	31
III.2.2. La viscosimétrie	32
III.2. Résultats et discussions	33
III.2.1. Détermination de la concentration micellaire critique et la concentration d'agrégation critique.....	33
III.2.2. Etude de la microémulsion.....	35
III.2.2.1. Détermination de déplacement du type de Winsor sur un diagramme de phase	35
III.2.2.2. Etude des paramètres physico-chimiques des microémulsions type Win III.....	41
III.2.2.3. Effet de l'addition de polymères sur la viscosité des microémulsions.....	43
Conclusion	45

Pour plusieurs domaines de l'industrie en utilise des microémulsions, elle est destinée entre autre au domaine pétrolier et plus exactement dans la récupération tertiaire du pétrole.

Lors de la récupération tertiaire du pétrole (RAP) on a recours à l'utilisation de microémulsion afin de faire baissé la tension interfaciale (eau-huile). Ces microémulsions sont aussi fluide que l'eau d'où les fortes pertes lors de l'injection. Notre objectif est de viscosifier ces microémulsions afin de diminuer ces pertes.

III.1. Matériels et méthodes :

III.1.1. Produits utilisés :

- **Le Dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) :**

Le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) est un tensioactif anionique, sa formule brute est $C_{18}H_{29}SO_3Na$, dont la chaîne hydrocarbonée possède une chaîne linière de 12 carbones et un cycle benzénique. La structure chimique du dodécylbenzène de sodium est schématisée sur la Figure.III.1, certaines propriétés physiques sont présentées sur le Tableau.III.1.

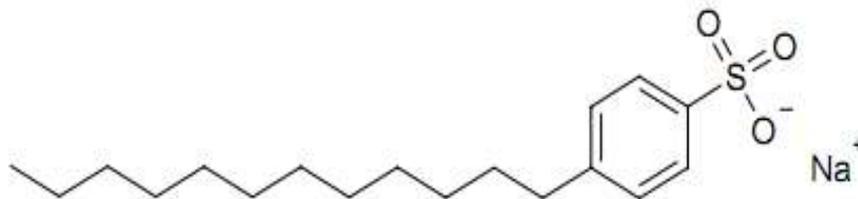


Figure.III.1.Structure chimique de SDBS.

Tableau.III.1.Caractéristiques physiques du SDBS, d'après de [96].

Masse molaire	348.48 g.mol ⁻¹
CMC à 25°C	~1.80.10 ⁻³ mol.l ⁻¹ (0,067 g/l)
Température de Krafft dans l'eau	40-65°C

Toutefois, la température de Krafft bien plus élevée que la température à laquelle les analyses sont couramment réalisées (entre 20 et 30°C typiquement) représente un inconvénient, car le tensioactif y est sous forme cristalline.

- **Le pentanol :**

Le pentanol-1 (C₅H₁₂O) est un alcool, de poids moléculaire égal à 88.15 g/mol (pureté 98%), de Riedel-de Haen.

- **Le n-octane :**

L'octane est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule brute C₈H₁₈. Il a 18 isomères. 8 isomères. L'octane possède une masse moléculaire de 114.3g/mol, une densité de 703 kg/m³, un point d'ébullition de 125°C et un point de fusion de -57°C.

- **Les polymères :**

Les polymères utilisés dans notre travail sont :

L'hydroxyéthyl cellulose (HEC) et son homologue hydrophobiquement modifié (hmHEC), de caractères hydrosolubles et neutres (non ioniques). La masse moléculaire est de l'ordre de 250000 g/mol, la structure de la molécule est représentée par la Figure III.2.

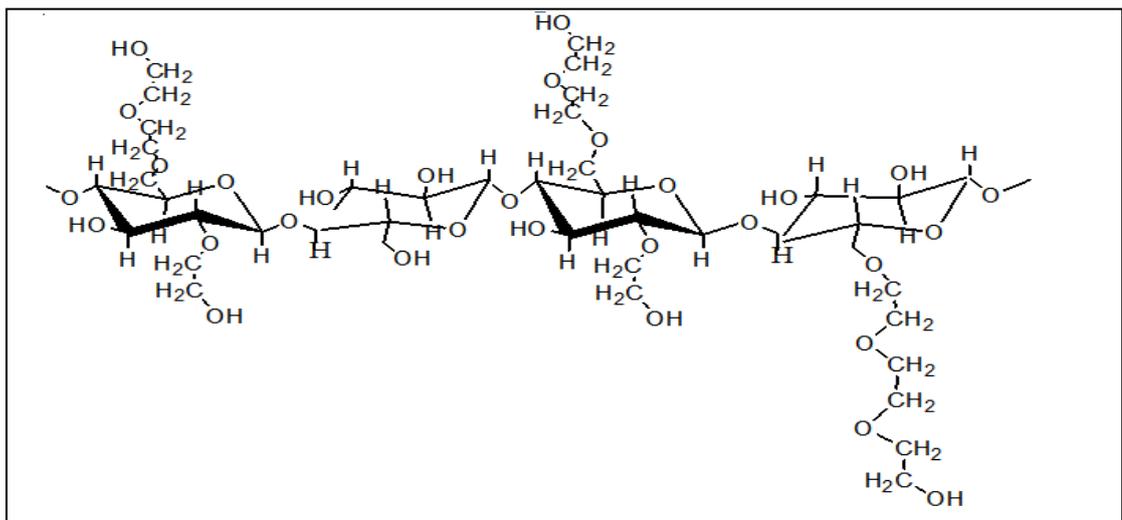


Figure III.2. Illustration de l'hydroxyéthylcellulose (HEC) [50].

III.1.2. Préparation des solutions :

Afin déterminer les concentrations micellaire critique les solutions ont été préparées comme suit :

- Dans un premier temps les solutions ont été préparées dans des bicher de 100 ml ; différentes masse de tensioactif ont été pesées et complété avec l'eau distillé (de la saumure) jusqu'à 100% et sont met en agitation magnétique jusqu'à la dissolution total de TA.
- Dans un deuxième temps, aux solutions déjà préparées on fait un ajout de biopolymère à différentes concentrations de 0.01 ; 0.05 ; 0.1; 0.5 ; 1% en poids est dissout sous agitation magnétique dans des bicher de 100 ml jusqu'à la dissolution total de biopolymère.
-

III.1.3. Préparation de la microémulsion :

La préparation se fait en deux étapes :

La première consiste à préparer la phase aqueuse : la saumure a été préparée avec du NaCl, cette saumure a servit à préparer des solutions tensioactifs à différents concentrations de 3 à 7%. La formulation de microémulsions avec des tensioactifs anioniques ne peut pas être faite qu'en présence d'alcool, pour notre travail le pentanol et le butanol ont été utilisés.

Les deuxièmes étapes consistées à préparer des mélanges en poids de la phase aqueuse et de la phase organique (n-Octane) dans des tubes à essai en verre munis d'un

bouchon. La microémulsion a été obtenue par balancement de ces derniers. Les observations ont été effectuées après avoir laissé chaque système s'équilibrer à température constante ($T=27^{\circ}\text{C}$) durant 48 heures. Le type de comportement de phase d'après Winsor peut être facilement déterminé en colorant la phase aqueuse en bleu à l'aide d'un colorant hydrosoluble et la phase huileuse en jaune à l'aide d'un colorant liposoluble ; ainsi la microémulsion obtenue se colore en vert voir Figure III.3.

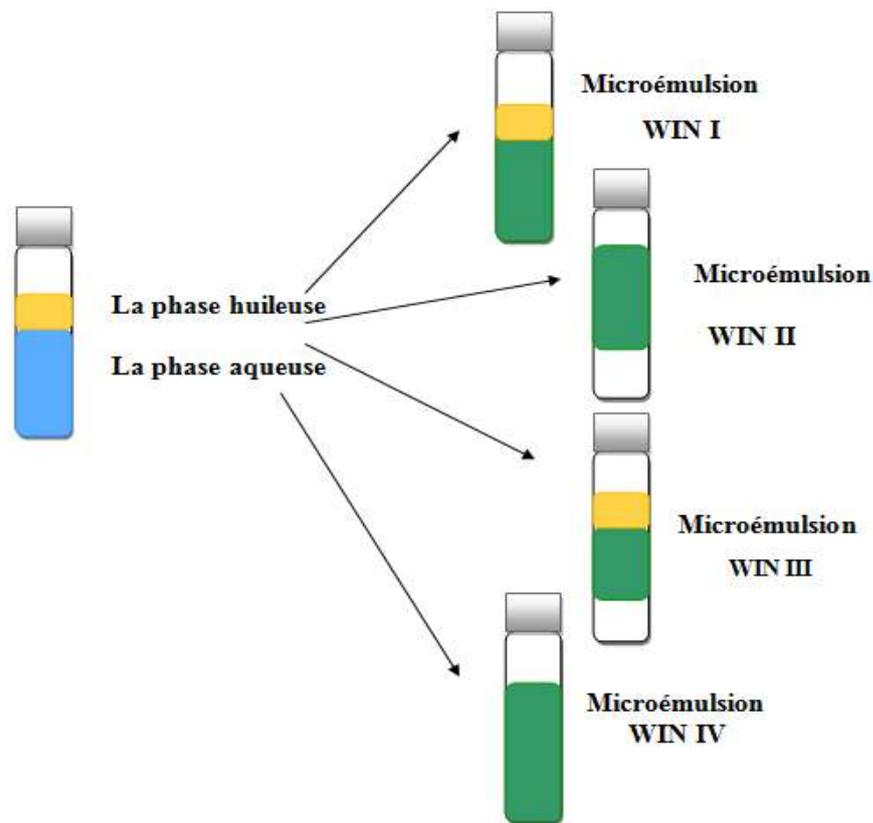


Figure III.3. Représentation des différents types de Winsor.

III.1.2. caractérisation de la microémulsion :

- La conductimétrie :

La mesure de la conductivité est très utilisée pour définir le type de la microémulsion, si la conductivité est en (ms), la microémulsion est directe, solubilisation huile dans l'eau (H/E), dans ce cas l'huile est la phase discontinue alors que l'eau est la phase continue, si non la conductivité est en (μs), la microémulsion est Microémulsion inverse, solubilisation eau dans l'huile (E/H), et dans ce cas la phase discontinue est l'eau Figure.III.4.

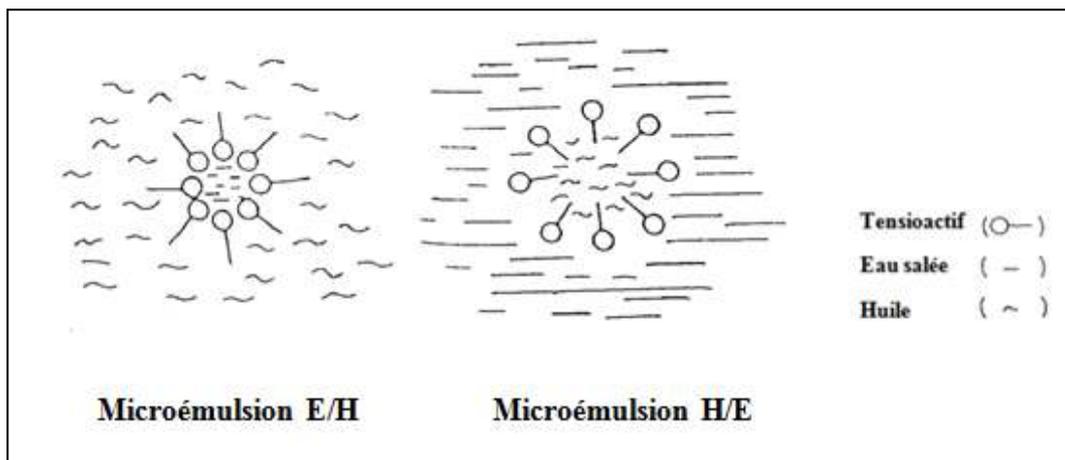


Figure.III.4. Représentation des types de microémulsion E/H et H/E.

- **La viscosité** :

Toutes les mesures de la viscosité ont été effectuées au laboratoire SARL Hayat (Usine de fabrication de détergents poudres, liquides et l'eau de javel à Bouinane-Blida). Ces dernières ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre type BROOKFIELD (Figure III.5), il permet la détermination de la viscosité des fluides Newtoniens, ainsi que celle des fluides non-Newtoniens en régime stationnaire. Le principe de mesure du « BROOKFIELD » est d'appliquer une force de mouvement au liquide en mettant en rotation (cisaillement), à vitesse constante, un mobile de taille fixe « Spindle ». La résistance au mouvement de rotation du mobile est enregistrée à l'aide d'un ressort spiralé interne, les mesures sont lues directement sur l'appareil en centpoise (ou milipascal seconde). Le domaine de mesure du viscosimètre dépend de la vitesse de rotation, des dimensions et de la forme du mobile (cône), du récipient ou la cellule dans lequel s'effectuent les rotations ainsi que du ressort.



Figure III.5. Appareil de mesure de la viscosité.

III.2. Résultats et discussions :

III.2.1. Détermination de la concentration micellaire critique et de concentration d'agrégation critique :

La méthode consiste à la mesure de la conductivité des solutions contenant différentes concentrations en tensioactif (SDBS) en présence et en absence de polymère. Ces mesures nous ont permis de déterminer les concentrations micellaires critiques (CMC) ainsi que la concentration d'agrégation critique (CAC) à différentes concentrations en polymères (HEC, hmHEC).

A partir de la Figure III.6 on remarque que la conductivité de la solution augmente rapidement lorsque la concentration en tensioactif passe de 0,01 à 0,055%. Au-delà de cette concentration, on note un ralentissement de l'augmentation de cette conductivité. La CMC telle que définie dans la théorie, correspond justement à ce net changement de pente que l'on enregistre [49] [96] [97].

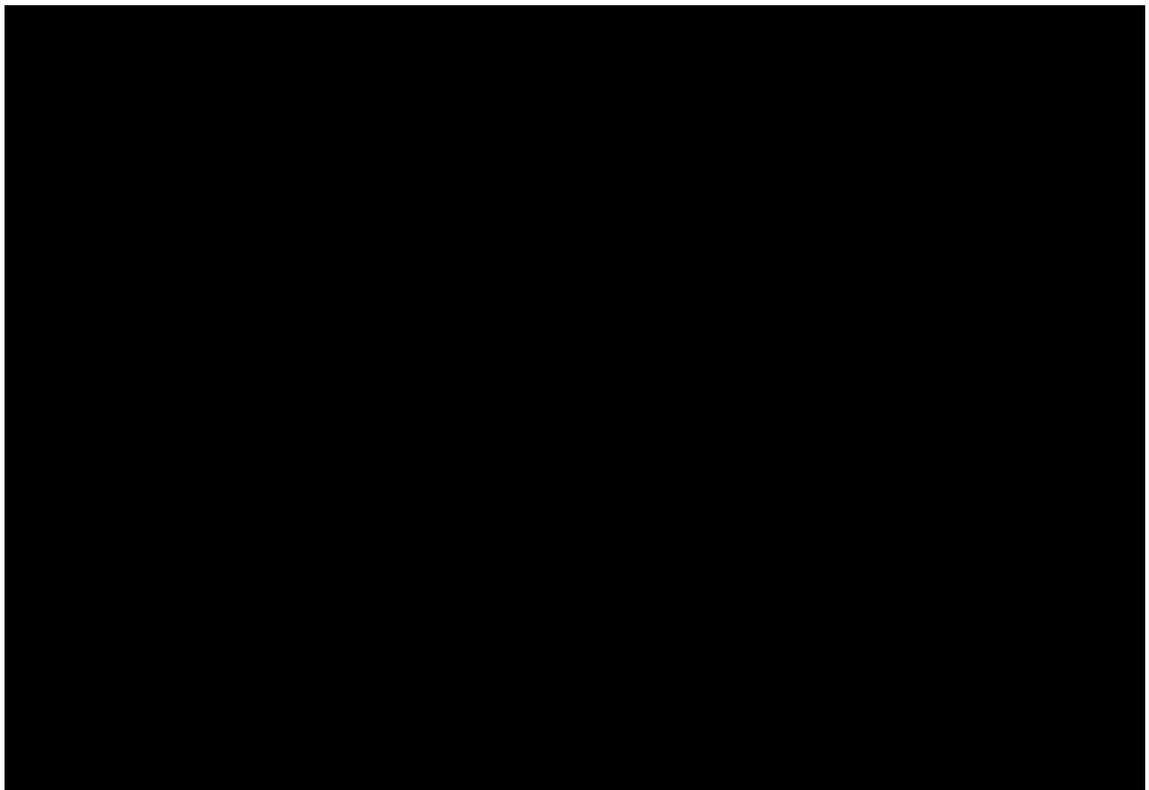


Figure III.6. Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif.

L'ajoute de polymère aux solutions tensioactif nous à permet de retrouver un premier plateau (voir Figure III.7 et Figure III.8), ce dernier correspond à la concentration d'agrégation critique, la déduction de la CMC et de la CAC sont reportés sur le Tableau III.2 et le Tableau III.3. Sur ce dernier on constate que la CAC reste quasi constant alors que la CMC augmente en fonction de la concentration en biopolymères.

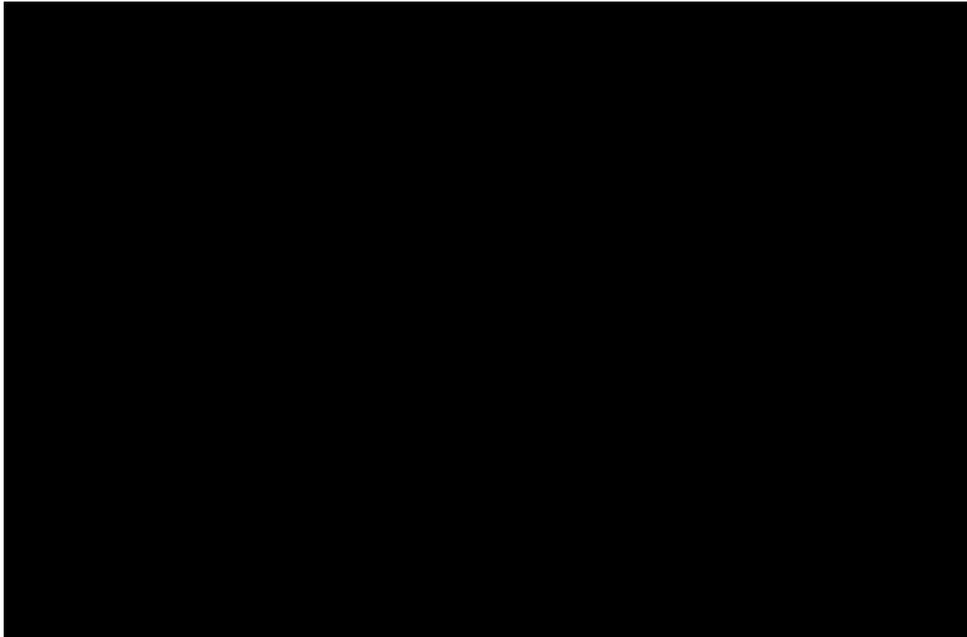


Figure III.7. Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif en présence de polymère (HEC).

Tableau.III.2. Effet du rajout de polymères (HEC) sur la CMC de solution.

HEC(%)	0	0,01	0,05	0,1	0,5	1
CMC(%)	0,055	0,04	0,05	0,07	0,08	0,1
CAC(%)	0	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02

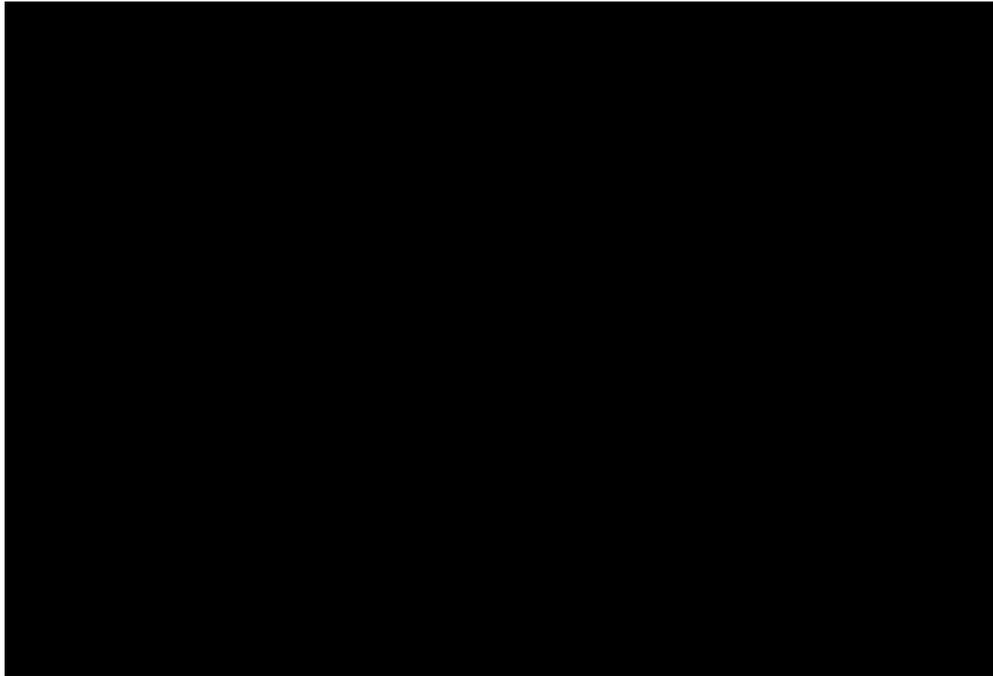


Figure III.8. Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif en présence de polymère (hmHEC).

Tableau.III.3. Effet du rajout de polymères (hmHEC) sur la CMC de solution.

hmHEC(%)	0	0,01	0,05	0,1	0,5	1
CMC(%)	0,055	0,05	0,08	0,09	0,1	0,11
CAC(%)	0	0,03	0,05	0,07	0,06	0,05

III.2. Etude de la microémulsion :

III.2.1. Détermination du déplacement du type de Winsor sur un diagramme de phase :

En fonction de leurs formulations, les systèmes eau/huile/tensioactif/cotensioactif présentent une ou plusieurs phases : soit une microémulsion seule (Winsor IV), soit une microémulsion en équilibre ; avec une phase huileuse (Winsor I) ou avec une phase aqueuse (Winsor II), ou à la fois avec une phase huileuse et une phase aqueuse (Winsor III).

Durant notre travail et afin d'identifier la microémulsion, la phase aqueuse a été coloré avec un colorant hydrophobe bleu et la phase huileuse coloré avec un colorant hydrophile jaune, lorsque une des phases se trouve dans l'autre (le mélange) une coloration verte se forme comme présenté par la Figure III.9.

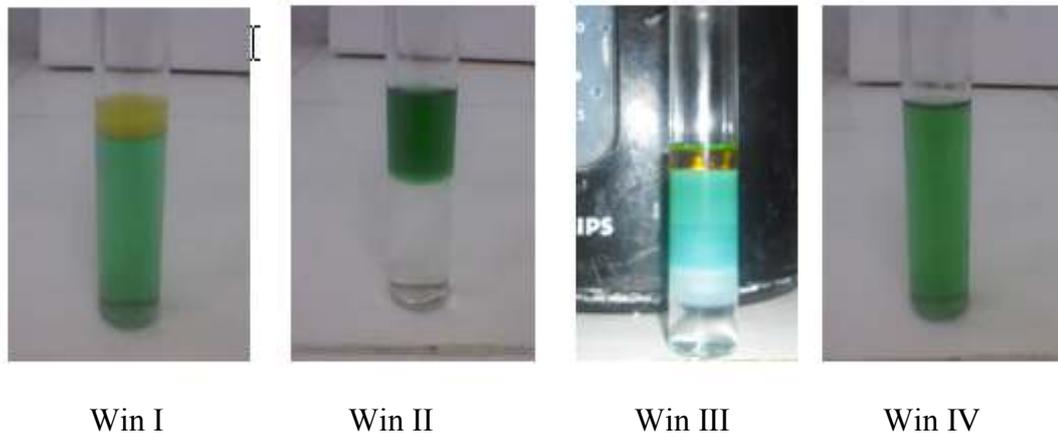


Figure III.9. Comportements d'une microémulsion type saumure/SDBS/pentanol-1/ n-octane.

➤ **En absence de sel**

Les formulations effectuées à 27°C aux conditions précédemment citées pour les systèmes eau/SDBS/pentanol-1/n-octane sont représentés par un diagramme de phase, le type de Winsor obtenus est en fonction des pourcentages en poids du COTA/TA, de la concentration en tensioactif. Sur la Figure III.9, il est a noté que pour de faible rapports en COTA/ TA et ce quelque soit la concentration en tensioactif la miscibilité de l'huile ne peut avoir lieu. Une microémulsion type Win I est obtenue pour des concentrations de 5 et 8% et un rapport en COTA/TA de 1 et 1/2 respectivement, pour un rapport COTA/TA=1 et de concentration de 6 et 7% des microémulsions type Winsor IV on été obtenu (voir annexe C), les microémulsions type Winsor rechercher n'ont pas pu être obtenue pour les rapports COTA/TA et les concentrations en tensioactif choisis.

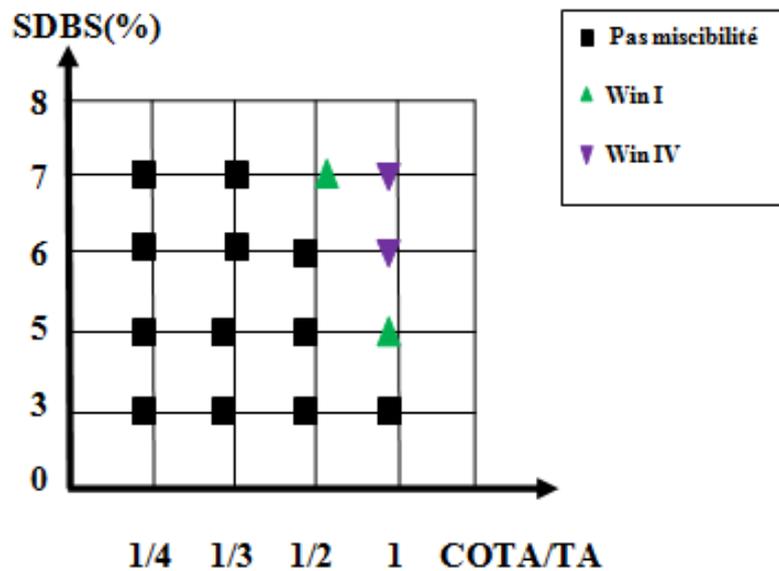


Figure III.10. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion eau/SBDS/pentan-1-ol/ n-octane.

Des mesures de la conductivité ont été effectuées sur microémulsions type Winsor I et Winsor IV obtenus à partir des systèmes eau/SBDS/ pentanol-1/n-octane, les résultats sont regroupés sur le tableau III.4, Les valeurs de la conductivité sont élevées (de l'ordre de quelques mS), valeurs correspondantes à la conductivité d'une microémulsion de type H/E. En effet, dans la majorité des cas, l'eau, contrairement à l'huile, contient un électrolyte. La conductivité de la phase aqueuse est donc 100 à 1000 fois plus élevée que celle de l'huile. La valeur de la conductivité d'une émulsion dépendant de sa phase externe, il est donc relativement facile de déterminer si l'émulsion est de type E/H ou de type H/E [98]. Ces mesures de la conductivité ont permis de confirmer le type de la microémulsion pour les systèmes Winsor I mais de connaître le type de microémulsion pour les systèmes Winsor IV. Effectivement lorsque le système est du type Winsor IV on ne peut en aucun cas savoir visuellement, quel type de microémulsion a été obtenu.

Tableau III.4. Type de microémulsion en fonction de la conductivité en absence de sel.

C _{SDBS} (%)	COTA/TA	Types de Winsor	Conductivité (mS)	Type de ME
5	1	Win I	4,4	H/E
6	1	Win IV	4,9	H/E
7	1/2	Win I	7,1	H/E
	1	Win IV	3,5	H/E

➤ **En Présence de sel**

Afin de rester dans la même gamme de concentration en tensioactif (c-à-d entre 3 et 8%) et afin d'augmenter la miscibilité de l'huile, il est recommandé de faire varier la salinité. En effet il a déjà été démontré que la variation de la tension superficielle et interfaciale sont liées à la présence de sel (tel que le NaCl) [99], ces dernières diminuent lorsque la concentration en sel augmente. Pour cela des microémulsions ont été préparées avec les systèmes, saumure/SBDS/pentanol-1/n-octane en faisant varier la concentration en sel (NaCl) de 1 à 2,5%. Les résultats des formulations regroupés sur le tableau de l'annexe D sont représentés sur un diagramme de phase (voir Figure.III.11). Avec ces systèmes et en présence de % de sel dans la phase aqueuse, tous les systèmes Winsor ont pu être obtenus, alors que les microémulsions type Winsor I ont pu être obtenues pour faible rapport en COTA/TA (1/4 et 1/3), les systèmes Winsor II ont été obtenus pour des rapports plus élevés de l'ordre (1/2 et 1).

Il a été démontré que pour des applications de la microémulsion dans certains domaines tel que la récupération assistée du pétrole, le système type Winsor III présente le plus intérêt [100], ce dernier permet d'avoir les tensions interfaciales les plus basses. Une inversion de phase (du système Winsor I au système Winsor II) a été localisée pour une faible concentration en tensioactif (3%) et pour des rapports COTA/TA de 1/2 et 1. Une recherche de microémulsion de type Winsor III pour cette même concentration (3%) en tensioactif a été effectuée et localisée pour un rapport COTA/TA=0,6.

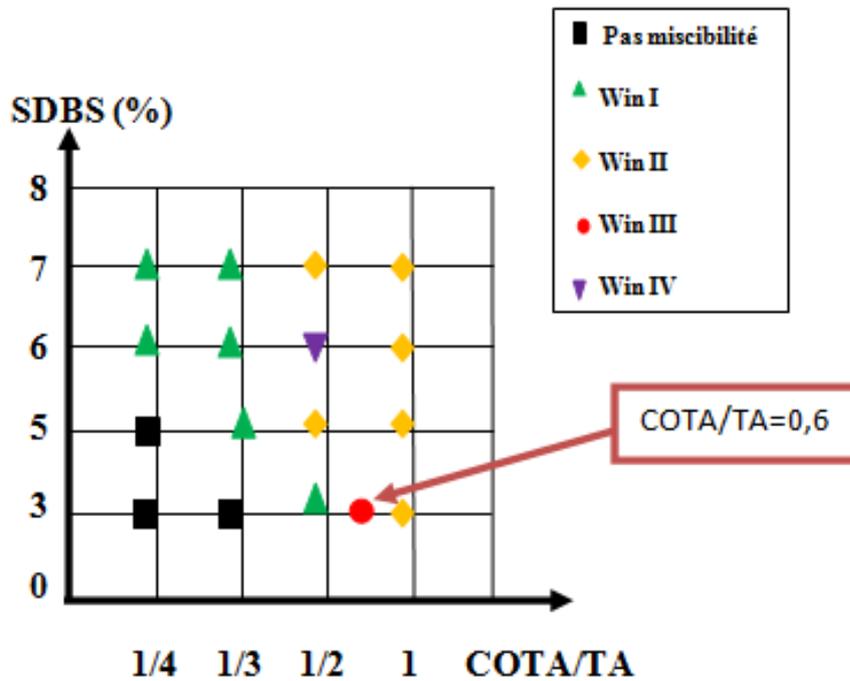


Figure III.11. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion.
saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec 1% de NaCl.

On constate qu'une augmentation de salinité à 1,5% puis à 2% fait augmenter la miscibilité de l'huile en faisant augmenter l'inversion de phase augmentant ainsi la zone microémulsion du type Winsor II sur le diagramme de phase (Figure III.12 et Figure III.13), la microémulsion du type Winsor III a pu être obtenue pour un rapport plus petit en COTA/TA (1/2).

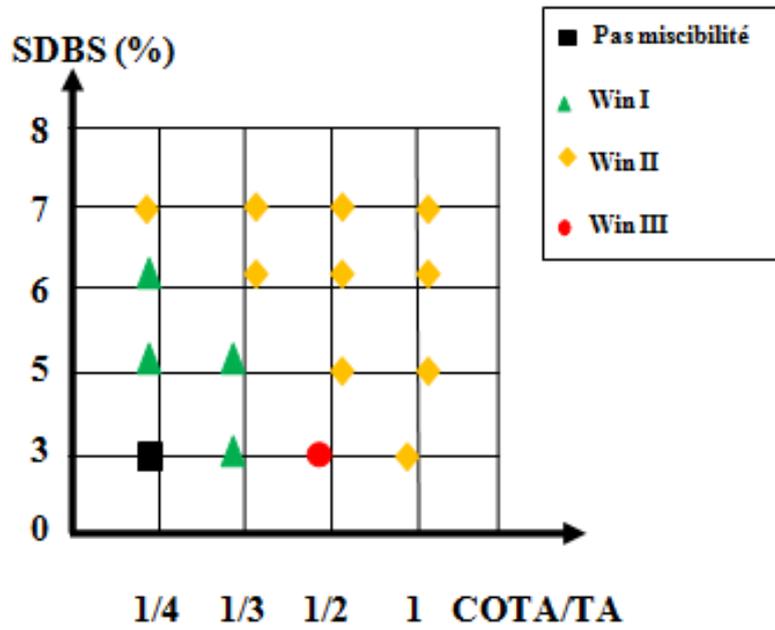


Figure III.12. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec 1.5% de NaCl.

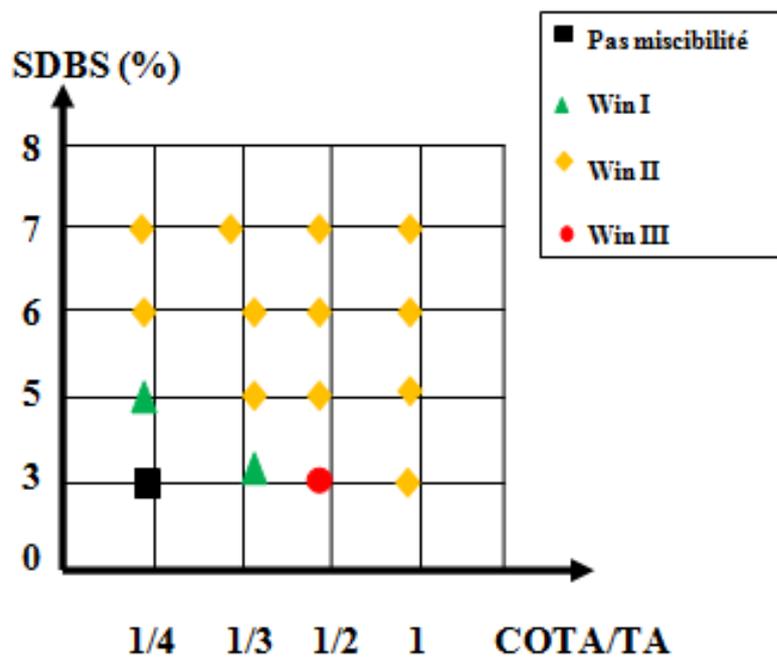


Figure III.13. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec 2% de NaCl.

Le balayage des paramètres de formulation, la concentration en tensioactif et rapport COTA/TA pour une saumure contenant du NaCl à 2,5% a permis d'établir le diagramme de phase représenté sur la Figure.III.14. Sur ce diagramme la microémulsion de type Win II présente une zone très étendue, dans le domaine de l'inversion de phase (concentration en tensioactif entre 5 et 6% et rapport COTA/TA entre 1/3 et 1/2) les microémulsions type Winsor ont été recherchés. Ce type de microémulsion n'a pas pu être localisé pour les systèmes avec une saumure de 1% en NaCl.

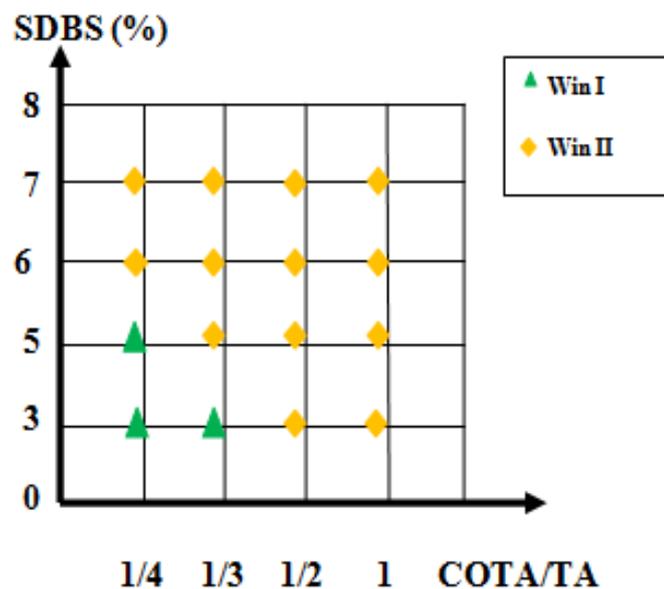


Figure III.14. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec 2.5% de NaCl.

III.2.2. Etude des paramètres physico-chimiques des microémulsion type Win III :

➤ La conductivité

Les valeurs de la conductivité des microémulsions type Winsor III présent des tableaux de l'annexe D sont regroupés sur le Tableau III.5. Sur ce tableau on peut remarquer que la conductivité de la microémulsion croît légèrement lorsque la concentration en sel passe de 1 à 1,5% alors qu'une augmentation considérable de cette conductivité est observée pour une variation de la concentration de 1,5 à 2%. Cette augmentation peut être traduite par une augmentation de la miscibilité de l'huile dans la phase aqueuse [101] En effet Salager [102] montre dans ces travaux que les valeurs de la conductivité d'une émulsion sont directement liées aux valeurs de la tension

interfaciale et que ces deux grandeurs sont inversement proportionnelles. La conductivité augmente lors que la tension interfaciale diminuée.

Tableau III.5 : Variation de la conductivité des microémulsions type Winsor III en fonction de concentration en sel.

N°	C _{NaCl} (%)	COTA/TA	Conductivité (mS)	Types de ME
ME1	1	0.6	8	H/E
ME2	1,5	1/2	7,5	H/E
ME3	2	1/2	46,12	H/E

➤ La viscosité

Afin de confirmer que les systèmes formulés sont réellement des microémulsions, ces derniers doivent avoir une viscosité très faible inférieure à 10 mPa.s, des mesures de la viscosité des microémulsions type Winsor III ont été effectuées. Le tracé de l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en NaCl montre clairement que la viscosité des microémulsions diminue lorsque la concentration en NaCl augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la salinité fait croître la miscibilité de l'huile (**Figure III.15**).

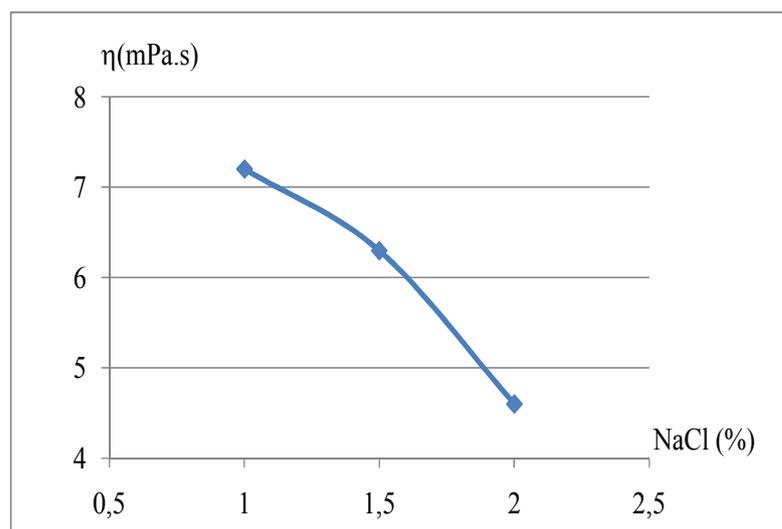


Figure III.15. L'évolution de la viscosité des microémulsions type Winsor III en fonction de la concentration de NaCl.

III.2.3. Effet de l'addition de polymères sur la viscosité des microémulsions :

La viscosité des microémulsions type Winsor III déterminé précédemment sont très faible (aussi fluide que l'eau), présente beaucoup d'inconvénient dans le domaine de la récupération assistée du pétrole du fait des pertes dans les pores de la roche réservoir lors de l'injection. Pour cela l'ajout de biopolymères s'avère indispensable afin d'améliorer cette viscosité. Afin d'augmenter cette viscosité l'ajout de polymère s'est avéré nécessaire, pour des raisons de commodité le HEC et hmHEC ont été choisis.

Différentes concentrations de polymères (0,5, 1, 1,5 2%) ont été présent afin de voir la synergie de ces polymères avec des microémulsions type Winsor III.

Les viscosités des différentes concentrations en HEC additionnées aux microémulsions ME1, ME2, ME3 sont représentées sur la Figure III.16, ou on voit clairement que la viscosité varié beaucoup en fonction de la concentration en polymère et ce quelque soit la microémulsion prise, elle passe d'une viscosité de l'ordre d'une valeur de l'ordre 40 mPa.s pour une concentration de 0,5% en HEC à une viscosité de l'ordre d'une valeur de l'ordre 200 mPa.s pour une concentration de 2%.

L'ajout du biopolymère hmHEC montre une séparation de phase pour la microémulsion ME3 et ce pour toute les concentrations en polymère. Pour les microémulsions ME1 et ME2 aucune séparation de phase n'a eu lieu le tracé de la courbe de viscosité en fonction de la concentration en polymère (hmHEC) montre une bonne synergie entre la microémulsion et le polymère (Figures III.17).

IL est à remarqué que les viscosités des microémulsions en présence de hmHEC sont légèrement plus élevé que celles en présence de HEC, cela peut être expliqué par la présence d'interaction hydrophobe. Guillemet [103] Explique que dans le cas des polymères associatifs, les interactions peuvent être de type hydrophobe entre les chaînons alkyle du polymère modifié et la partie lipophile du tensioactif.

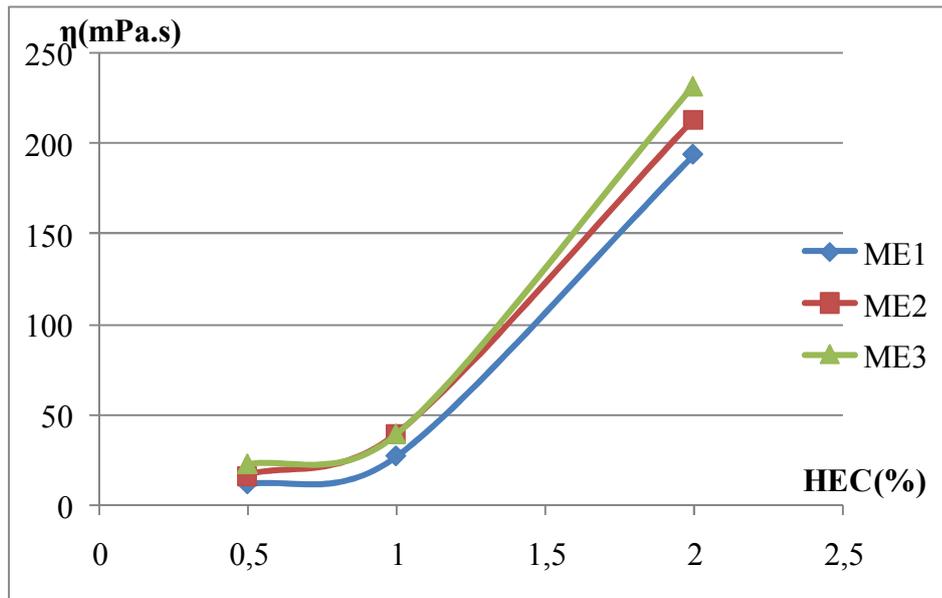


Figure III.16. L'évolution de la viscosité des microémulsions en fonction de la concentration de HEC

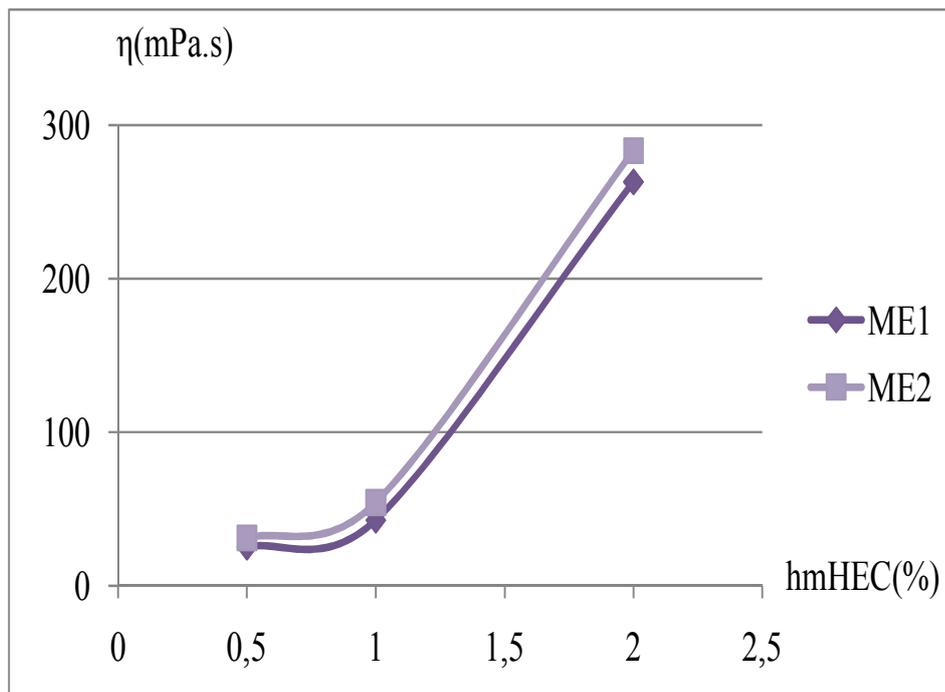


Figure III. 17. L'évolution de la viscosité des microémulsions en fonction de la concentration de hmHEC.

Conclusion :

Cette étude nous a permis de déterminer la concentration micellaire critique (CMC) des solutions tensioactifs et la concentration d'agrégation critique (CAC) du polymère à différentes concentrations dans l'eau distillée à la température ambiante, la variation de la valeur de la CMC croît avec le rajout de polymère, alors que la CAC ne subit aucun changement et reste quasi constante.

La formulation de microémulsion a permis de voir le déplacement des types de Winsor (I, II, III, IV) par le tracé de diagramme, la localisation de microémulsion de type Winsor III recherché a été possible sur des systèmes saumure /SDBS/pentanol-1/n-octane en présence de NaCl entre 1 et 2%, ce même type de Winsor n'a pu être localisé dans systèmes en absence de NaCl.

La caractérisation des microémulsions par les mesures de la conductivité a mis en évidence l'importance des interactions dans les propriétés de transport des microémulsions du fait de processus d'agrégation transitoire entre gouttelettes.

Une étude de la viscosité d'une microémulsion Winsor III au quelle on a ajouté le biopolymère HEC et hmHEC précédemment choisis a été réalisé. L'ajout de biopolymère aux microémulsions a montré une bonne synergie et une augmentation appréciable de la viscosité a été constaté sauf pour la microémulsion ME3 et en présence de hmHEC ou une séparation a été observé et ce pour toutes les concentrations.

Les abréviations

ME : La microémulsion.

TA : Tensioactif.

COTA : Le cotensioactif.

SDBS : Le dodecyl benzène sulfonate.

CMC : La concentration micellaire critique.

CAC : La concentration d'agrégation critique.

H/E : L'huile dans l'eau.

E/H : L'eau dans l'huile.

HEC : L'hydroxyéthyl cellulose.

hmHEC : l'hydroxyethyl cellulose hydrophobiquement modifié.

η : La viscosité.

\mathbf{K} : La conductivité.

Liste des figures

- Figure I.1.** Schéma simplifié d'un tensioactif.
- Figure I.2 :** Structure de la molécule de dodecyl sulfate de sodium (SDS)
- Figure I.3 :** Structure d'octyle phénol polyéthoxylé
- Figure I.4 :** Structure du chlorure de N-dodécyl pyridinium
- Figure I.5 :** Structure de dodécylbétaïne.
- Figure I.6 :** Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs.
- Figure I.7 :** Adsorption de tensioactifs cationiques à l'interface eau-air.
- Figure I.8 :** Représentation simple de microémulsion, a) microémulsion direct huile dans l'eau, b) microémulsion inverse eau dans l'huile.
- Figure I.9 :** Structure des agrégats (a) micelles sphériques ; (b) micelles cylindriques ; (c) bicouche plane ; (d) structure cubique ;(e) micelles inverses ; (f) vésicules sphériques selon Evans et Wennerstrom, (1994).
- Figure I.10 :** Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau en fonction de la température.
- Figure I.9.** Types de microémulsion.
- Figure I.10.** Diagramme de phase pseudoternaire
- Figure I.11.** Représentation des différents Winsor selon l'équilibre entre les phases.
- Figure I.12.** Schéma représentant l'action du cotensioactif sur le rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion.
- Figure II.1.** Organigramme des différentes familles de biopolymères.
- Figure II.2.** Structure de la cellulose.
- Figure II.3.** Structure des polymères hmHEC et HEC.
- Figure II.4. :** Représentation schématique de la structure de chapelets.
- Figure.III.1.**Structure chimique de SDBS.
- Figure III.2.** Illustration de l'hydroxyéthylcellulose (HEC).
- Figure III.3.** Représentation des différents types de Winsor.
- Figure.III.4.** Représentation des types de microémulsion E/H et H/E.
- Figure III.5.** Appareil de mesure de la viscosité.
- Figure III.6.** Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif.

Figure III.7. Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif en présence de polymère (HEC).

Figure III.8. Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif en présence de polymère (hmHEC).

Figure III.9. Comportements d'une microémulsion type saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane.

Figure III.10. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec l'absence de NaCl

Figure III.11. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec 1% de NaCl.

Figure III.12. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec 1.5% de NaCl

Figure III.14. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec 2% de NaCl.

Figure III.15. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/pentanol-1/ n-octane, avec 2.5% de NaCl.

Figure III.16. L'évolution de la viscosité des microémulsions en fonction de la concentration de NaCl.

Figure III.17. L'évolution de la viscosité des microémulsions en fonction de la concentration de HEC

Figure III.18. L'évolution de la viscosité des microémulsions en fonction de la concentration de hmHEC.

Liste des tableaux

Tableau II.1. Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères.

Tableau.III.1. Caractéristiques physiques du SDBS.

Tableau.III.2. Effet du rajout de polymères (HEC) sur la CMC de solution.

Tableau.III.3. Effet du rajout de polymères (hmHEC) sur la CMC de solution.

Tableau III.4. Type de microémulsion en fonction de la conductivité en absence de sel.

Tableau III.5. Variation de la conductivité des microémulsions type Winsor III en fonction de concentration en sel.

Introduction :

Les microémulsions sont formulées pour la première fois en 1928 par Georges Rodwald [1]. Les premiers travaux de recherche ne furent réalisés qu'en 1943 par J.Schulman et Col qui mis en évidence l'intérêt de ces « mélanges particuliers ».

Ces auteurs ont proposé une structure de micro gouttelettes pour de telles dispersions [2].

En 1959, L.Prince et J.Schulman introduisirent le terme de microémulsion. A la suite du grand choc pétrolier, c'est-à-dire après 1974, des études intensives dans le domaine des microémulsions ont été réalisées pour augmenter le rendement de l'exploitation des gisements.

Les microémulsions sont des systèmes fluides, peu visqueux, transparents, homogènes et stables, leur formation est spontanée et ne nécessite que peu d'apport d'énergie.

Elles se présentent lorsque les molécules dispersées se confondent avec les molécules d'eaux, stabilisées par un film interfaciale composé de tensioactif, et/ou de cotensioactif (s) [3] [4].

I.1. Les tensioactifs :

I.1.1. Généralités :

Les tensioactifs communément appelés détergents par les biologistes sont des composés amphiphiles comportant des domaines polaires et apolaires bien distincts présentant une solubilité marquée dans l'eau. Les tensioactifs ou « surfactants » en terme anglo-saxon sont des agents de surface capables de réduire la tension interfaciale de mélanges (ex, huile et eau) en s'adsorbant aux interfaces [5].

Les tensioactifs ont une grande variété d'applications qui incluent la perméabilisation et la dissolution des membranes, la solubilisation de corps d'inclusion, ainsi que la solubilisation, la biochimie, la cristallisation et la manipulation des protéines membranaires.

La capacité d'un tensioactif à participer à une fonction spécifique dans les techniques de biologie structurale ou de biochimie est entièrement reliée à sa structure. La partie hydrophile polaire de la molécule de détergent est désignée comme « tête polaire » tandis que la partie hydrophobe apolaire est appelée « queue apolaire ». La partie hydrophobe est constituée d'une ou plusieurs chaînes carbonées aliphatiques pouvant être linéaires ou ramifiées et comportant généralement entre 8 et 18 atomes de carbone (Figure I.1).

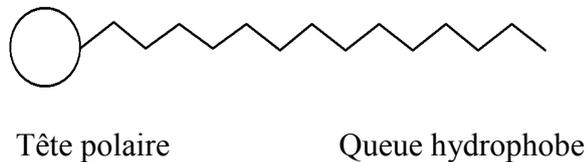


Figure I.1. Schéma simplifié d'un tensioactif.

En milieu aqueux et à faible concentration, les tensioactifs s'adsorbent à l'interface air-eau d'un liquide pour former un film monomoléculaire compact et diminuent l'énergie libre interfaciale. Les molécules s'organisent à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air. Ce phénomène provoque une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration en tensioactifs selon la loi de Gibbs [6] [7].

I.1.2. Classification des tensioactifs :

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les nonioniques, les cationiques et les amphotères.

I.1.2.1. Tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion amphiphile, et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les sels de

sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectants du type sulfosuccinate, et les dispersants du type lignosulfonate, etc.....

Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) est un tensioactif anionique, sa molécule est constituée d'une chaîne aliphatique hydrocarbonée avec 12 atomes de carbone, et d'une tête polaire formée d'un groupement sulfate. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion Na^+ est libéré en solution. Cette molécule a une masse molaire de 288,38 g/mole et une concentration micellaire critique (CMC) de $8 \cdot 10^{-3}$ mole/l (concentration au-dessus de laquelle on forme des micelles). La structure du SDS est représentée sur la figure I.2.

Ce surfactant est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive. [8] [9].

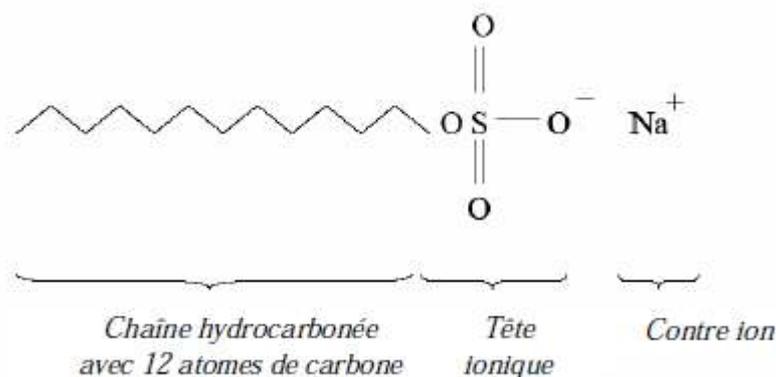


Figure I.2 : Formule de la molécule de dodécyl sulfate de sodium (SDS)

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

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

I.1.2.2. Tensioactifs nonioniques :

En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces tensioactifs est rendue relativement hydrophile grâce à la présence d'une chaîne

polyéther de type poly-oxyde d'éthylène. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyl ou alkylbenzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable.

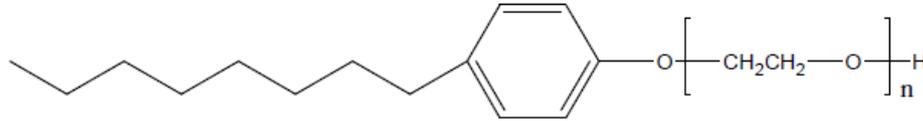


Figure I.3 : Structure d'octyle phénol polyéthoxylé.

I.1.2.3. Tensioactifs cationiques :

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

Un des tensioactifs cationiques de référence est le (DPC) chlorure de N-dodécyl pyridinium (figure I.4).

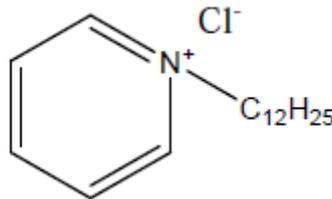


Figure I.4 : Structure du chlorure de N-dodécyl pyridinium

I.1.2.4. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères :

Ils possèdent 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, lotions et gels dermatologiques.

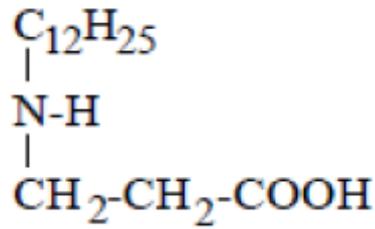


Figure I.5 : Structure de dodécylbétaïne.

I.1.3. 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.1.3.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile/phase hydrophobe). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée comme le montre la figure I.6.

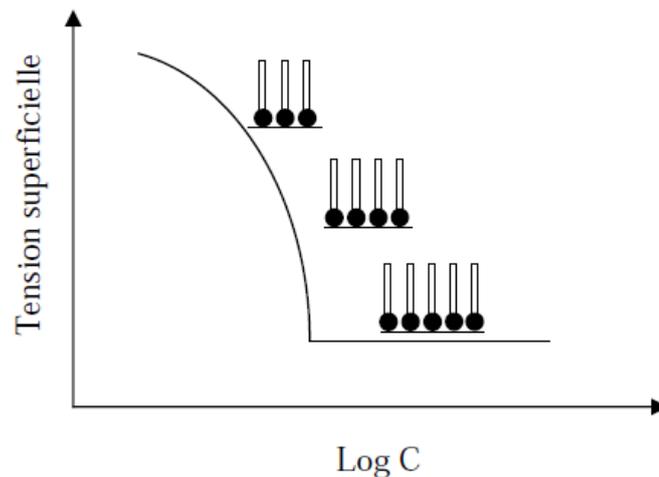


Figure I.6 : Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs.

L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux (figure I.7). Les tensioactifs ioniques se repoussent entre eux, défavorisant leurs proximités.

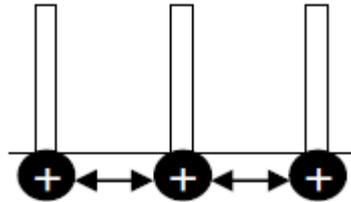


Figure I.7 : Adsorption de tensioactifs cationiques à l'interface eau-air.

I.1.3.2. Micellisation :

D'après Cabane et Hénon 2003, la plupart des propriétés des tensioactifs se comprennent bien, de manière qualitative, à partir de caractère amphiphile des molécules. En revanche, il existe une propriété qui n'est pas explicable simplement à ce stade : c'est la capacité des liquides comme l'eau ou l'huile à solubiliser et à transporter des quantités importantes des molécules amphiphiles. Cette solubilité ne se comprend que par la formation, en solution, de petits agrégats qu'on appelle micelles.

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

On note la formation de micelle dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécule dissoute dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions. Il existe deux types de micelles (figure I.8) : 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.

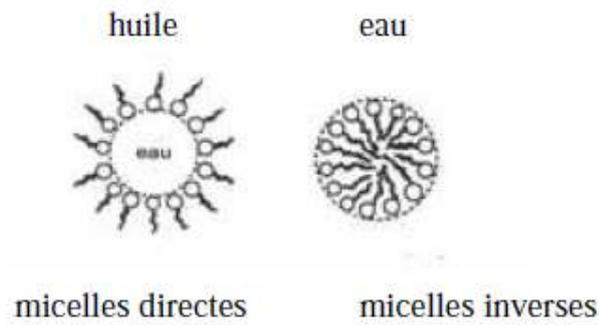


Figure I.8 : Types de micelles.

Selon la géométrie des molécules amphiphiles et les propriétés physicochimiques de la solution, les micelles peuvent adopter différentes formes (figure I.9).

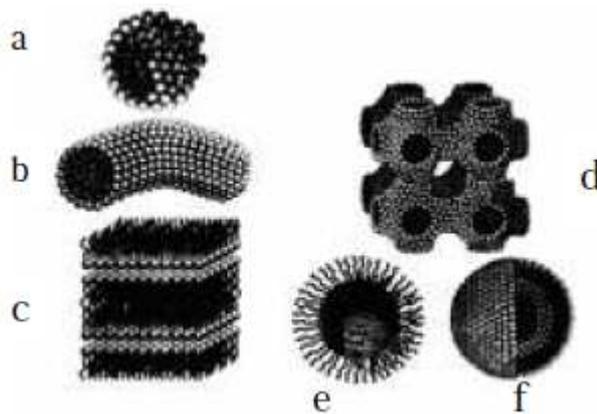


Figure I.9 : Structure des agrégats (a) micelles sphériques ; (b) micelles cylindriques ; (c) bicouche plane ; (d) structure cubique ; (e) micelles inverses ; (f) vésicules sphériques selon Evans et Wennerstrom, (1994).

Les structures les plus adéquates sont ceux qui rejoignent le modèle initial proposé par Hartley [10] qui suggère un modèle de micelle sphérique au voisinage de la CMC.

1.3.3. Solubilité :

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

La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Krafft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Krafft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Krafft est inférieur à la température d'utilisation.

La courbe de cette solubilité augmente d'une manière quasi-exponentielle et seulement à partir du point de Krafft, le procédé de micellisation est alors initié, il correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de CMC.

En dessous du point de Krafft et à faible concentration en tensioactif, nous pouvons trouver des solutions de monomères, aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme des cristaux hydratés et dès lors, il n'y a pas formation de micelles. Au-dessus du point de Krafft et à faible concentration en tensioactif, on peut trouver des solutions de monomères mais à une concentration plus élevée, il y aura formation de micelles, [11] comme le montre la figure I.10.

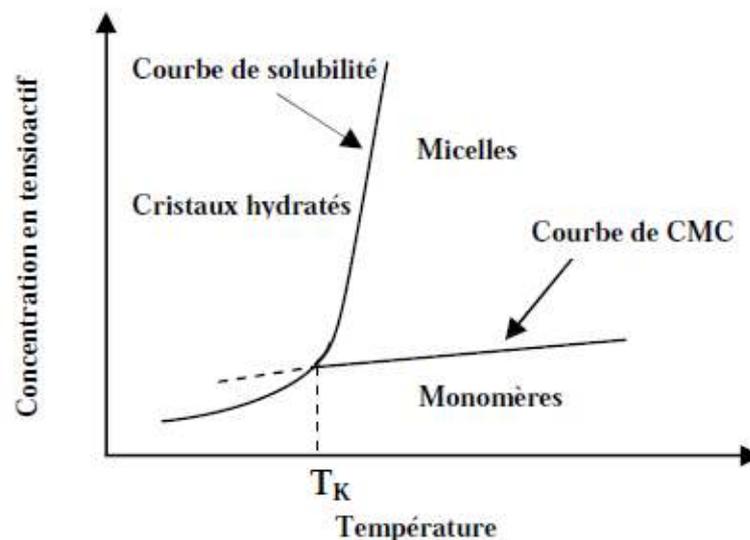


Figure I.10 : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau en fonction de la température.

CMC : concentration micellaire critique ; T_K : température de Krafft.

I.1.4. Domaines d'application des tensioactifs :

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des

métaux, du cuir ou du pétrole [12]. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique, et des usages industriels.

I.1.4.1. Secteur de la détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition [13]. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien.

I.1.4.2. Secteur de la cosmétique :

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavant 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 utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant.

I.1.4.3. Secteur industriel :

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile. Le tableau I.1. Énumère de manière non exhaustive les secteurs visés et l'usage qu'il en est fait.

I.1.5. Caractéristiques des tensioactifs :

Grâce d'une part, à leur adsorption aux interfaces, la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les tensioactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés traduisent différents pouvoirs :

I.1.5.1. Le pouvoir moussant :

La principale propriété de l'interface solution-air est le pouvoir moussant. La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, formée par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

Le pouvoir moussant ou le degré d'aptitude à former une mousse est caractéristique des solutions possédant une surface organisée, les liquides purs ne moussent pas. La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité sont directement dépendantes des caractéristiques mécaniques du film superficiel [14].

I.1.5.2. Le pouvoir mouillant :

Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude d'un produit à favoriser la mouillabilité, cette dernière étant la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface. Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillabilité ; l'étalement et le mouillage correspondent à un angle de raccordement nul.

Ce pouvoir mouillant est lié à la tension d'adhésion, mais également à la tension superficielle, la viscosité de la solution, la vitesse de formation des couches d'adsorption, la mobilité des molécules en solution [14].

I.1.5.3. Le pouvoir dispersant :

Le pouvoir dispersant est utilisé pour désigner propriété que possèdent certains agents de surface de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. En fait ces produits, étant adsorbés à la surface des grains du solide grâce à leur tension d'adhésion, empêchent l'agglomération de celles-ci. La tendance à la floculation est d'autant plus grande que le caractère hydrophile ou hydrophobe des particules solides est opposé à celui du liquide.

Les agents de surface sont utilisés pour modifier ce caractère hydrophobe ou hydrophile des particules en s'y adsorbant [14].

I.1.5.4. Le pouvoir détergent :

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence; processus selon lequel des salissures (ou souillures) sont enlevée et mises en solution ou en dispersion. La détergence a pour effet le nettoyage ou lavage des surfaces solides [14].

I.1.5.5. Le pouvoir émulsifiant :

L'émulsification est la dispersion d'un liquide dans un autre liquide dans lequel il n'est pas soluble. En présence d'émulsifiant ce dernier se solubilise pour former de fines gouttelettes de diamètre de l'ordre du micromètre. L'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion, mais celle-ci ne peut être stable dans le temps que sous l'action de tensioactifs [15].

Lorsque la taille des gouttelettes devient très petite de l'ordre de 10-100nm, on a alors des miniémulsions qui sont différentes des microémulsions du fait que ces derniers ont les obtiennent spontanément et sans aucun apport énergétique.

I.2. Le cotensioactif :

Le cotensioactif est une molécule non ionique à courte chaîne hydrocarbonée (C₄ à C₆) associée à un tensioactif ionique. Il peut être un alcool, une amine ou un acide [16]. Il doit être un peu soluble dans l'huile, très peu soluble dans l'eau et ne doit dissoudre qu'une très faible proportion de tensioactif.

L'étude du partage du COTA dans les trois phases : eau, huile, et interface, laisse apparaître que 30 à 50% de COTA sont présents dans l'interface.

Les meilleures microémulsions sont obtenues lorsque la longueur de chaîne du tensioactif est égale à la somme des longueurs de chaîne de l'huile et de COTA.

I.2.1. Rôle du cotensioactif :

Le cotensioactif joue trois rôles :

- Il permet d'obtenir des tensions interfaciales très basses, donc augmenter la solubilité de l'huile.
- Les deux groupements hydrophile et hydrophobe du tensioactif occupent rarement le même volume dans la phase organique et dans la phase aqueuse. L'addition du cotensioactif permet de modifier le rapport de volume de ces groupements et d'obtenir ainsi des micelles plus petites qu'en l'absence du cotensioactif (le cas d'une émulsion). La micelle d'une microémulsion a un rayon de l'ordre de 100Å, cent fois plus petite que celui des gouttelettes d'une émulsion.

- Il améliore la fluidité du film interfaciale formé par le tensioactif, contribuant ainsi au caractère dynamique des micelles, celle-ci s'ouvrent et se ferment en permanence avec une durée de vie de l'ordre de 10^{-6} secondes [17].

I.3. Les microémulsions :

I.3.1. Définition :

Les microémulsions sont des systèmes thermodynamiquement stables, transparents isotropes et peu visqueux [18]. La vraie propriété de la microémulsion est sa tension interfaciale ultrabasse, elle est de l'ordre 10^{-3} à 10^{-4} mN/m [19].

Une propriété remarquable des phases microémulsions est leur possibilité de solubiliser de l'eau et de l'huile dans très larges proportions [20].

I.3.2. Types des microémulsions :

On peut avoir deux types de microémulsion :

- ✓ Microémulsion directe, solubilisation huile dans l'eau (H/E), dans ce cas l'huile est la phase discontinue alors que l'eau est la phase continue (figure I.11.a).
- ✓ Microémulsion inverse, solubilisation eau dans l'huile (E/H), et dans ce cas la phase discontinue est l'eau (figure I.11.b).

On reconnaît une microémulsion directe d'une microémulsion inverse par la mesure de la conductivité, ce dernier est mille fois plus grand que dans le cas d'une microémulsion (H/E).



Figure I.11. Types de microémulsion [21].

I.3.3. Propriétés des microémulsions :

A part leur formation spontanée et l'apport d'énergie faible, l'intérêt porté aux microémulsions est expliqué par les propriétés principales [22] [23] :

➤ **Aspect :**

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

➤ **Viscosité :**

La viscosité des microémulsions peut varier dans un large domaine, et ceci en fonction de nombreux paramètres, Exemple : la nature des constituants, en particulier la concentration du tensioactif et cotensioactif qui influe sur la taille des gouttelettes.

➤ **Conductivité électrique :**

Elle croît en fonction de la fraction volumique d'eau présente, et varie selon le type des microémulsions, dans les systèmes bicontinues, qui sont le siège d'une « Percolation », on note une modification rapide de la conductivité, au-dessus de la limite de percolation.

➤ **Miscibilité :**

Les microémulsions sont miscibles aux hydrocarbures et l'eau, il s'agit d'une miscibilité apparente et non d'une miscibilité classique, c'est à dire miscibilité moléculaire.

➤ **Effet TYNDALL :**

La transparence plus ou moins accentuée d'une microémulsion est due à la proportion de lumière réfléchie transmise par un faisceau lumineux, la lumière réfléchie est plus riche en radiation bleue et violette et moins riche en radiation jaune et rouge, d'où l'aspect bleuté que prennent les microémulsions finement dispersées.

I.3.4. Représentation d'un Diagramme de phase :

L'étude du domaine d'existence d'une microémulsion se représente souvent sous forme d'un diagramme de phase [24]. Si le système est constitué d'un mélange

quaternaire à température constante il sera présenté par un diagramme pseudoternaire (figure I.12).

En fonction de leur formulation, les systèmes eau/huile/tensioactif/ cotensioactif présentent, à l'équilibre, une ou plusieurs phases.

WINSOR [25] a défini trois cas d'équilibres schématisé par la figure I.12 :

1 - équilibre entre microémulsion huile dans l'eau et une phase huile en excès. (Win I)

2 - équilibre entre microémulsion eau dans l'huile et une phase aqueuse en excès. (Win II)

3 - équilibre entre une phase huile, une phase eau et entre les deux une phase microémulsion de structure bicontinue. (Win III).

Il existe par ailleurs un équilibre (Win IV) qui correspond à un système monophasique ne comprenant que la microémulsion.

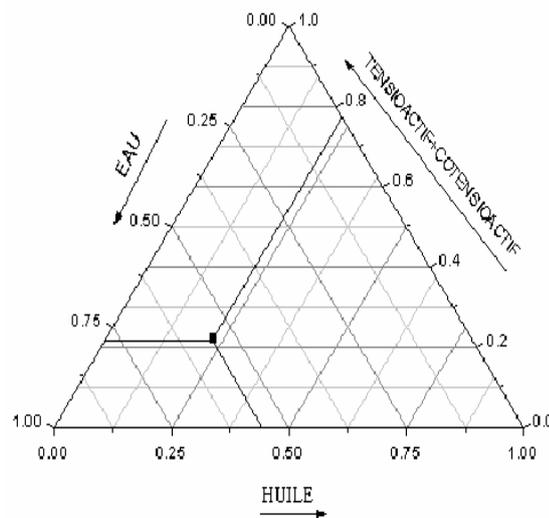


Figure I.12. Diagramme de phase pseudoternaire [26].

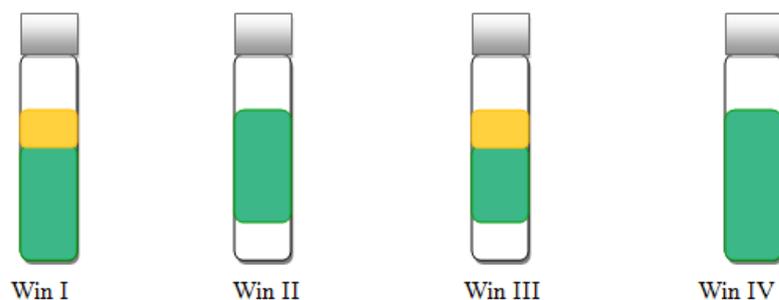


Figure I.13. Représentation des différents Winsor selon l'équilibre entre les phases.

I.3.5. Paramètres influençant la formation et la stabilité de la microémulsion :

Plusieurs paramètres influencent l'allure de la zone polyphasique du diagramme et peuvent donc favoriser l'un ou l'autre des équilibres.

L'affinité relative du tensioactif pour l'eau ou pour l'huile joue un rôle prépondérant pour ces équilibres. S'il est très hydrophile, la formation du Win II est favorisée, alors que qu'un Win III est favorisée lorsque l'affinité par rapport à l'eau est voisine à celle de l'huile. Cette affinité peut être influencée par plusieurs facteurs comme la présence de sel, d'un cotensioactif ou la variation de la température [27].

❖ Influence de la concentration en surfactant :

Lorsque le système eau-huile-surfactif est un ternaire, la zone triphasique (Win III) est localisée à l'intérieur de la zone polyphasique, pour laquelle la microémulsion contient un volume égal d'eau et d'huile et présente une courbure interfaciale moyenne nulle. Si l'on augmente progressivement la quantité de surfactif en maintenant constantes les variables de formulation et le rapport eau /huile, on reste dans la formulation optimale mais la microémulsion absorbe de plus en plus d'eau et d'huile jusqu'à atteindre le point critique où le système devient monophasique (Win IV). Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroît jusqu'à disparaître complètement lorsque la concentration du surfactif devient inférieure à sa CMC [28] [29].

❖ Influence de la température :

La température influence la formation des microémulsions puisque la solubilité plus ou moins grande des agents émulsifiants en dépend. Dans le cas des agents actifs ioniques, la formulation est généralement bonne dans une large plage de concentration et de température [30].

❖ Influence de la salinité :

Les sels minéraux solubles interviennent essentiellement sur les interactions électrostatiques, en réduisant la rigidité de l'interface à rapport de tensioactif /cotensioactif constant [31].

WADE [32] [33], ont observé que la tension interfacial, le varie avec la salinité et quelle est minimale pour une valeur donnée de la salinité, appelée salinité optimale. En étudiant des systèmes à forte concentration en tensioactifs dans des zones où ils sont triphasiques, ils observent que la tension interfaciale est minimale mais avec des paramètres de solubilisation qui varie selon la salinité.

❖ **L'effet de la concentration en cotensioactif :**

C'est souvent la présence du cotensioactif qui permet d'atteindre le domaine de la microémulsion. Pour obtenir un rayon de courbure propice à la formation de gouttelettes huileuses dans une phase externe de nature hydrophile, l'alcool doit s'insérer à l'interface. De cette façon, la rigidité du film interfaciale se trouve réduite ce qui favorise la courbure (figure I .14).

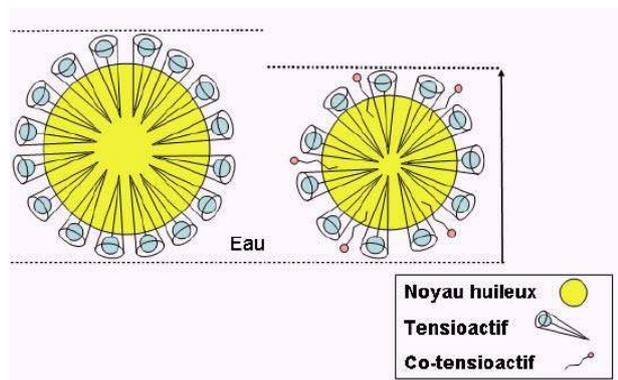


Figure I.14. Schéma représentant l'action du cotensioactif sur le rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion.

La différence d'efficacité entre plusieurs cotensioactifs dépend de la longueur de la chaîne carbonée. RUTH et al [34] montrent que le butanol est sept fois plus efficace que l'éthanol à quantité égale pour former une microémulsion.

La convenance du cosurfactant dépend de l'application. Pour des produits de beauté par exemple, des alcools gras à longue chaîne de 12-18 atomes de carbone, peuvent être employés [35].

EL-NOKALY et al [36] en 1991 récapitule le rôle spécifique du cotensioactif dans la formulation de microémulsion comme suit:

- ✓ Diminue la tension interfaciale.
- ✓ Augmente la fluidité de l'interface.

- ✓ Détruit les structures liquides cristallines et/ou de gel qui empêcheraient la formation des microémulsions.
- ✓ Ajuste la valeur de HLB et la courbure spontanée de l'interface en changeant des caractéristiques de division d'agent tensioactif.
- ✓ Améliore la fluidité du film interfaciale.

❖ **L'effet de la phase huileuse :**

La quantité d'hydrocarbure à émulsionner influe sur le développement de l'aire de la microémulsion qui peut croître avec l'augmentation de la concentration de la phase organique [37].

I.3.6. Les applications des microémulsions :

Les premières microémulsions ont été brevetées pour les produits d'entretien dans les années trente, elles furent ensuite appliquées aux huiles de coupe, et après la crise pétrolière à l'extraction assistée du pétrole [38].

De nos jours, elles envahissent de nombreuses industries : produits détergents, produits cosmétiques, industrie alimentaire, industrie chimique, biochimie, etc.

Dans le domaine biotechnologique, certains médicaments sont conditionnés en microémulsions contre l'effet du PH ou de la température [39], la recherche nouvelle substituts de sang à l'aide de microémulsions fluorées est aussi un axe important d'investigation [40].

Les derniers développements concernent l'amélioration de la vitesse des réactions chimiques et aussi l'augmentation des rendements, car la formation d'une microémulsion augmente considérablement les surfaces de contact.

En chimie, l'utilisation des microémulsions comme milieux réactionnels organisées devient de plus en plus grande, contribuant à promouvoir les réactions entre composés de polarité différentes, De tels modèles peuvent également servir pour la récupération des solvants de dégraissage appliqués en milieu aqueux [41].

Les applications des microémulsions n'ont pas fini de se diversifier et présentent un grand intérêt industriel.

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères modifiés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs applications dans le domaine industriel prennent de plus en plus de place. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

II.1. Les polymères naturels ou biopolymères :

II.1.1. Définition :

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides, les protéines et la lignine. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Seulement, très souvent, on assimile aux biopolymères leur caractère dégradé. Avec ce point de vue, la lignine d'origine naturelle (mais pourtant un polyphénol), non biodégradable ne peut donc apparaître [42].

II.1.2. Différentes familles de biopolymères :

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes [43] (**Figure II.1**) :

- Polymères de synthèse : ce sont des polymères d'origine fossile.
- Polymères biodégradables : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- Bio-based polymers: ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes :

- Biopolymères issus de la faune et de la flore : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
- Biopolymères produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée des PLA (acide polylactique).
- Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (PHA, PHV, PHBV).

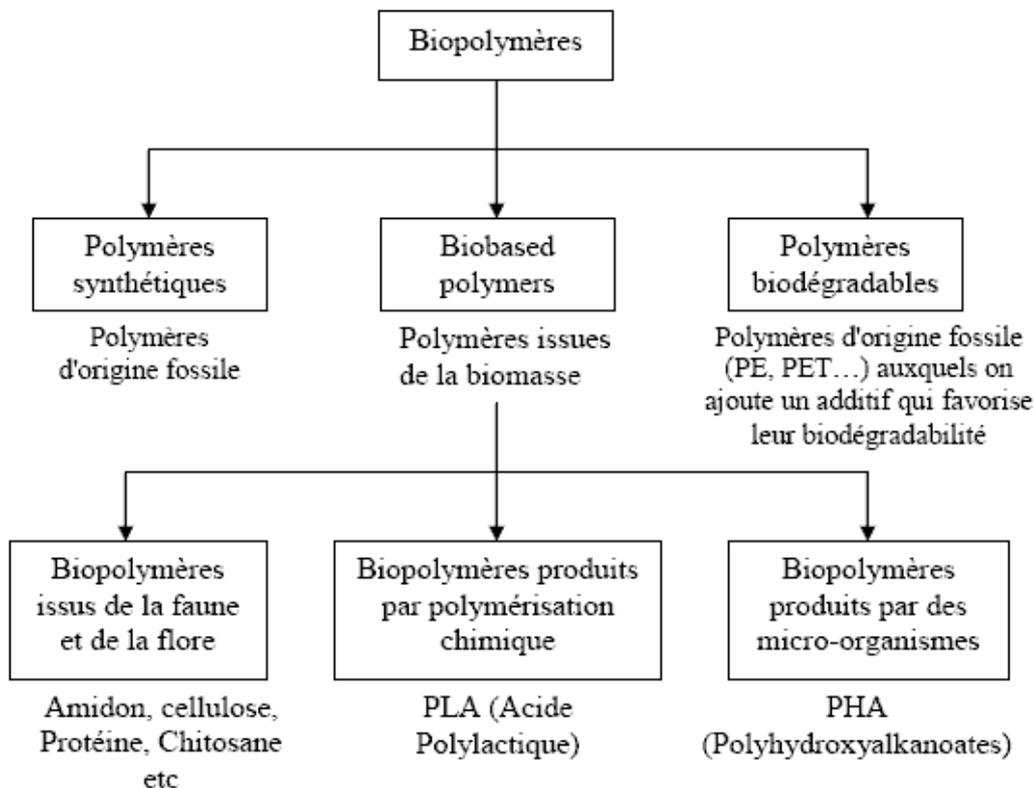


Figure II.1. Organigramme des différentes familles de biopolymères.

II.1.3. Les polymères cellulosiques et leurs dérivés :

La cellulose est l'un des nombreux polymères que l'on trouve dans la nature. Le bois, le papier et le coton contiennent de la cellulose. La cellulose est faite de la répétition du monomère glucose. C'est le même glucose que notre corps métabolise pour vivre, mais vous ne pouvez pas le digérer sous la forme cellulose. Parce que la cellulose est construite à partir d'un monomère qui est un sucre, c'est des polysaccharides. D'un point de vue chimique, elle correspond à l'enchaînement de motifs de D-glucopyranose et, au plan cristallographie, elle contient deux unités monomères par période de fibre, on la considère donc comme résultant de la répétition d'unité cellulose [44], (**figure II.2**).

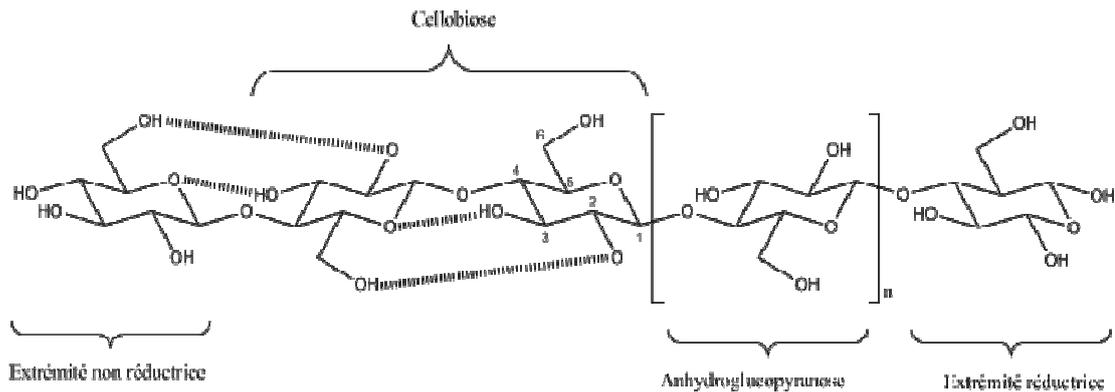


Figure II.2. Structure de la cellulose [44].

Dans l'eau, les polysaccharides s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent au cours du temps [45]. La cellulose n'est donc pas hydrosoluble mais est fortement hydrophobe, propriété qui est à l'origine, pour les fibres qui en sont tirées [46] [47].

Les dérivés cellulosiques sont des polymères artificiels qui ont conservé le squelette de la cellulose et dont les fonctions hydroxyle ont été transformées sous l'influence de différents réactifs.

L'HEC est un éther de cellulose dans lequel une partie des groupes hydroxyle dans les unités répétitives de glucose ont été hydroxyéthylés en utilisant l'oxyde de éthylène. C'est une poudre grisâtre, inodore et insipide.

L'HEC a une structure hydrophile qui lui confère une grande solubilité dans l'eau. Elle est soluble dans beaucoup de solvants organiques polaires tels que l'éthanol. Notons que HEC est utilisée essentiellement comme épaississant.

Le hmHEC est un hydroxyéthylcellulose modifiée hydro-phobiquement, des grandes masses moléculaire, peut atteindre 25000 g/mol ou (voir **figure II.3**) cet agent offre plusieurs avantages par rapport à la gamme de HEC standard. Il combine les avantages des éthers cellulosiques standards (efficacité d'épaississement, compatibilité avec les colorants) avec les performances rhéologiques des épaississants associatifs synthétiques (viscosité plus élevée, tendu et meilleure résistance aux éclaboussures) tels que les épaississants à base d'uréthane éthoxylée hydro phobiquement [48] [49].

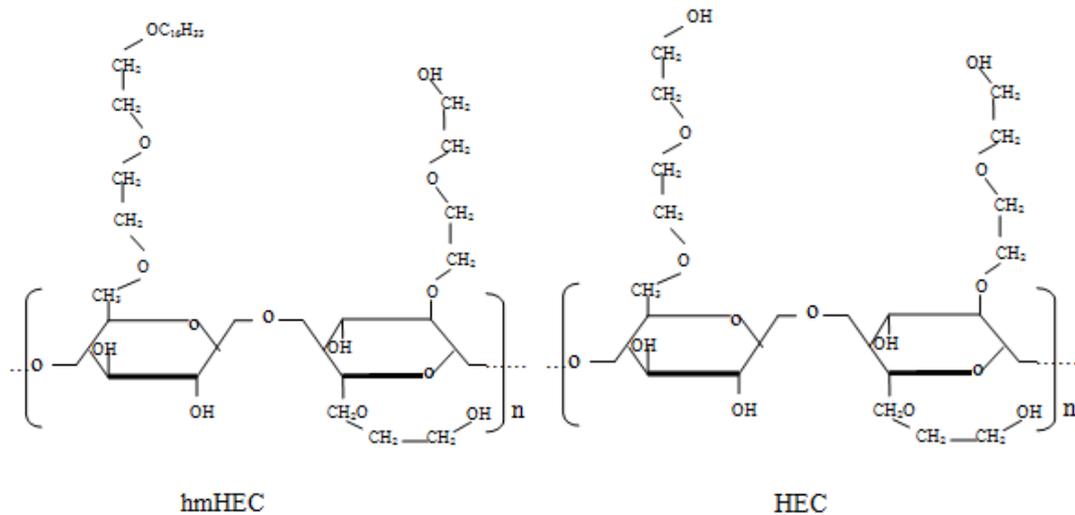


Figure II.3. Structure des polymères hmHEC et HEC.

II.2. Les propriétés des biopolymères :

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante.

II.2.1. La biodégradabilité :

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l' H_2O [50].

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussions. La définition de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues [51] [52] [53]. Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes.

Les polysaccharides, par exemple les amidons, sont dégradés enzymatiquement pour libérer des sucres [54] [55] [56]. Les cellulases, les endo- et exo-glucanases dégradent les celluloses [57].

La biodégradabilité des matériaux seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation [58] [59].

II.2.2. La perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères :

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes [60].

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse.

Quelques exemples des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères sont donnés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1. Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères [61].

Polymères	Exemples	Perméabilité à la vapeur d'eau ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$)
A base d'amidon	MATER-BI™	250-1000
D'acides lactiques	NATUREWORKS	325
A base de cellulose	NATUREFLEX™	30-600

II.2.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de trois facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau [62] [63].

En pharmacie, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important [64] [65].

II.2.4. Propriétés physico-chimiques :

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile [66] [67] [68].

➤ Solubilité :

La solubilité d'un polymère dans l'eau est déterminée par la balance des interactions entre les segments hydrophiles et hydrophobes du polymère et la balance des interactions de ces segments avec le solvant [69] [70].

Elle se lie à l'état d'ionisation des groupes carboxyles mais aussi au degré de polymérisation et à leur distribution. En effet, l'ionisation des fonctions carboxyliques permet l'individualisation des chaînes grâce aux répulsions électrostatiques entre les charges et donc la solubilisation du polymère. Dans un milieu aqueux, il se produit d'abord un gonflement des chaînes, puis celles-ci s'individualisent et la solubilisation proprement dite a lieu. Ce processus se traduit par une augmentation de la viscosité du milieu [71].

➤ Flexibilité :

La flexibilité des biopolymères peut être évaluée sur la base de mesures de la viscosité intrinsèque (η) en fonction de la force ionique du milieu. En effet (η) diminue quand la force ionique augmente, du fait de l'écrantage des interactions électrostatiques entre les chaînes du biopolymère.

La flexibilité ainsi définie est donc dépendante principalement de la contribution électrostatique des chaînes à la viscosité. La nature des substituants et le nombre de charges portées par les chaînes peuvent l'influencer [72].

➤ Adsorption de polymères sur une surface :

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des constituants d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide [72] [73].

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [74]. Si les monomères présentent une affinité pour la surface et abaissent la tension superficielle, alors le polymère va s'adsorber fortement et bien souvent de façon irréversible.

L'adsorption dépend de la flexibilité et des dimensions des chaînes de polymère qui sont étroitement liées à la structure chimique moléculaire, aux répulsions entre les groupes chargés sur la chaîne, à la densité de charge du polymère, et à la concentration ionique du milieu.

Les interactions pendant l'adsorption ne sont qu'un résultat d'une concurrence entre les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogéniques et les forces électrostatiques d'attractions ou de répulsion [75].

II.3. Les interactions polymères-tensioactifs :

Les interactions entre polymères et tensioactifs ont été assez largement étudiées [76]. Etant donnée l'importance considérable des mousses et des émulsions dans le monde industriel, il est essentiel de comprendre, pour pouvoir maîtriser, les paramètres interfaciaux qui affectent la stabilité de ces systèmes, comme la structure et la composition des couches adsorbées, la tension superficielle, les interactions moléculaires et les forces attractives ou répulsives dans les films minces.

Différentes études ont été menées sur l'interaction polymère-tensioactif à l'interface eau-air, qu'il s'agisse de système polyélectrolyte-tensioactif de charge opposée [77] [78], polymère hydrophobe modifié-tensioactif [79] ou polymère neutre-tensioactif anionique [80] [81] [82][83].

En fonction des caractéristiques du polymère, celui-ci pourra ou non être un bon candidat pour être associé avec des tensioactifs pour des applications industrielles. [82].

II.3.1. Complexe polymères-tensioactif :

On distingue trois grands types de couple polymère-tensioactif où les deux espèces interagissent entre elles en solution aqueuse :

- polymère neutre hydrosoluble-tensioactif ionique
- polyélectrolyte-tensioactif de charge opposée
- polymère modifié hydrophobe (polymère associatif)-tensioactif.

La structure d'un chapelet permet d'envisager le complexe polymère neutre-tensioactif anionique décrit par différents auteurs [84] [85] comme c'est illustré dans la **figure II.4.**

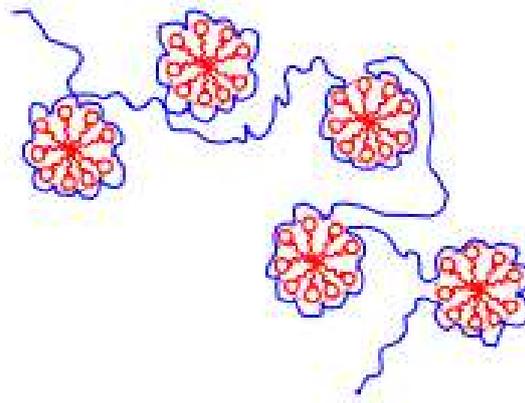


Figure II.4. : Représentation schématique de la structure de chapelets.

La formation de chapelets, c'est-à-dire de micelles de tensioactifs liées à la chaîne de polymère est énergétiquement plus favorable que l'autoassociation des molécules amphiphiles ce qui se manifeste dans une concentration d'agrégation critique (CAC) plus basse que la concentration micellaire critique (CMC).

Il a été montré par des travaux expérimentaux [86], que l'interaction entre le polymère neutre et le tensioactif ionique est particulièrement forte. Cette grande capacité du polymère à interagir avec le tensioactif ionique se manifeste à travers d'une valeur de CAC particulièrement basse et par un nombre de micelle par chaîne élevé.

II.3.2. Concentration d'agrégation critique :

La CAC, est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit. L'agrégation a ici le sens de formation d'agrégats de tensioactifs, c'est-à-dire de micelles liées au polymère. La CAC est toujours plus faible que la CMC [87].

Plusieurs méthodes ont été utilisées afin de déterminer la concentration d'agrégation critique, telles que la tensiométrie, la calorimétrie et la conductimétrie.

II.4. Les applications :

Les premières applications des biopolymères sont médicales, leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [88 [89].

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [90]. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puis qu'ils se dégradent. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus.

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits [91] [92] [93].

L'industrie pétrolière est une grande consommatrice de fluide « intelligents » ou stimulables, c'est-à-dire dont les propriétés macroscopiques (rhéologiques, aux interfaces, etc...) peuvent être modulées réversiblement via des paramètres externes (température, pression, cisaillement...). La plupart de la production d'hydrocarbure est assurée en balayant le réservoir avec de l'eau pour déplacer ou « pousser » l'hydrocarbure vers le puits de production. Toutefois, avec sa faible viscosité, l'eau passe préférentiellement à travers les chemins de forte perméabilité et une grande quantité d'hydrocarbure est ainsi laissée dans la formation rocheuse. Un des enjeux de la récupération du pétrole est alors de pouvoir bloquer ces zones de forte perméabilité pour permettre une production accrue de pétrole en provenance des zones de plus faible perméabilité [94].

Introduction :

L'application de la microémulsion dans différent domaine ne cesse d'accroître, l'optimisation de cas de bien étanchéité des fins de stockage (matériaux cimentaires), ou le forage de puits (boues de forage), stimulation opérations (fracturation des fluides), la récupération assistée du pétrole processus (polymères, des microémulsions), la production d'effluents (émulsions, de l'eau de production), tous ces opérations ont besoin de contrôler les propriétés d'écoulement de ces fluides complexes, dans diverses conditions.

Les microémulsions étant des solutions micellaires qui présentent de nombreuses propriétés intéressantes tel qu'une tension interfaciale très basse ($<10^{-3}$ mN/m) ni au moins certains propriétés présentent quelques inconvénients liés à leurs viscosités. Les microémulsions étant très fluides (aussi fluide que l'eau), l'ajout d'agent viscosifiant c'est avéré très utile.

Les Polymères solubles dans l'eau, comme les polyacrylamides, les polysaccharides sont efficaces quant alors présence dans des fluides complexes, leurs propriétés macroscopiques (rhéologiques, aux interfaces, etc....) peuvent être modulées réversiblement via des paramètres externes (température, pression, cisaillement...).

Ce manuscrit se décompose en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous rappellerons, quelques généralités sur les tensioactifs et les microémulsions et leurs applications dans différentes domaines.

Le deuxième chapitre, regroupe quelques notions sur les biopolymères et les interactions polymères-tensioactifs.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus suivis par des interprétations, notamment la détermination de la concentration micellaire critique ainsi que celle de la concentration d'agrégation critique des solutions tensioactifs anioniques (SBDS) et de biopolymères (HEC, hmHEC).

La localisation de microémulsions type Winsor III (huile /eau) et la variation de la viscosité de ces microémulsions en présence de biopolymères (HEC, hmHEC) ont fait l'objet de notre travail.

- [1] “L’actualité chimique”, mai, 23, (1985).
- [2] A.DENOEL, “pharmacie galénique”, Tome 2, Ed. A.S.B.L, (1981).
- [3] D.LANGEVINE, J.MIER et A.M.CAZABAT, « La recherche », (1985).
- [4] G.I.SMITH, *J.colloid.interface.science*, vol.60, 488, (1977).
- [5] M. Rosen, « Surfactants and Interfacial Phenomena », 3rd Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., (2004).
- [6] L.M.HJELMELAND,A.CHRAMBACH, *methods enzymol.*1984, 104, 305-308, T.F.Tadros, “Surfactants”; Ed., Acadimie press,NEW YORK, (1984).
- [7] C.A.Miller, P.NEOGI, “Interfacial phenomena”, Dekker Inc. NEW YOURK, 1985.
- [8] k. Bekkour, M. Lounis, *Rhéologie* 6, 38–44 (2004).
- [9] K. Bekkour, and O. Scrivener, *Mech. Time-Dependent Mat.* 2, 73–76 (1998).
- [10] G. Hartely, *Micellisation Solublisation and Microemulsion* 2, 23 (1977).
- [11] F. Krafft, H. Wiglow, *Ber. Otsch. Chem. Ces.*, 28, 2566-2573, (1895).
- [12] V. NETO; «Nouvelles méthodes d’élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisées et cycloaddition 1, 3-dipolaire», thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (2007).
- [13] B. Parant; « Etude exploratoire des voies permettant d’augmenter la pénétration des tensioactifs d’origine végétale», ADEME, (1999).
- [14] C. E.Chitour; «Physico-chimie des surfaces, les interfaces liquide-liquide et gaz-liquide »; opu, (1992).
- [15] G. Broze; «Mechanisms of Soil Removal. In: Detergents and Cleaners: A handbook for formulators», pp.29-43. R.K. Lange, Ed. Hanser Gardner Publications Inc., Munich, (1994).
- [16] A.BERTHOD, *J. chim. Phys.*, Vol. 80, 417 n° 5, (1983).
- [17] DILL, *Proc. Nath. Acad. Sci, USA*, Vol. 78,676, (1981).
- [18] JC. Miller, JN. Miller; «Statistics for analytic chemistry», 3rd Ed., Ellis Horword, Chichester, (1993).

- [19] Pecher; «Emulsion,theoryandpractice»,2ndED,NewYork:Reinhold,440p, (1965).
- [20] P.H.GUERING; «Etude structurale des microémulsion par effet keer et resonance magnetique nucléaire », thèse de doctorat de l'université paris-sud, (1985).
- [21] R. Strey, «Coloid Polym Sci» , 272,1005,1019, (1994).
- [22] R.ZANA, Heterogenous.chem.rev, Vol.1,145-157, (1994).
- [23] J.PORE, « Emulsions, microémulsions, émulsions multiples » multiple, Ed. Tech des industries des corps gras, Neuilly, (1992).
- [24] R.G. Laughlin; «The aqueous phase behaviour», Edit Academic press, London, (1994).
- [25] P.A. Winsor; Trans Faraday Soc, (1948).
- [26] E. Ruckenstein, chem.Phys. lett. 57, 517, (1987).
- [27] R. Ober, C. Taupin, j.Phys.Chem., 84 ,2418p, (1980).
- [28] M. Bourrel, et R.S. Schecheter; «Microemulsions and related systems Ed M.Dekker, (1988).
- [29] M. Bourrel, et C. Chambu; «The rules for achieving high solubilization of oil andbrine by amphiphilic molecules», Soc. Pet. Eng. J., 23, p. 327-338, (1983).
- [30] K. Shinoda, and H. Kunieda ; «Phase properties of emulsions : PIT and HLB. Dans Encyclopedia of emulsion technology», Becher (P) (éd.). V. 1, M. Dekker, NewYork, (1983).
- [31] W.H. Wade, J. Morgan, J. Jacobsön, J.L. Salager. & R.S. Schecheter; «InterfalTension ande Phase Behavior of surfactant Systems», Paper SPE6844, Second Annual Fall Meeting, Denver, Octobre (1977).
- [32] R.N. Healy, R.L. reed. & D.G. Stenmark.; «Multiphase Microémulsions Systems», J.soc.pet. Engr, 147p, juin (1976).
- [33] H. Ruth, D. Attwood, D. Ktisis. and C. J.Taylor; « Phase studies ansd particle size analysis of oil-in-water phospholipid microemulsions», Int J Pharm 116 253-261, (1995).
- [34] J. R. Zecchino, N. Krishnaswamy, P. A. Clement, A.Vargas; «Oil-in-Water Emulsions Containing Polyethylene», U.S. Patent 5,008,100, Elizabeth Arden Co., April (1991).

- [35] M.El-Nokaly, G. Hiler, J. McGrath; «Solubilization of Water and Water- Soluble Compounds in Triglycerides, in Microemulsions and Emulsions in Foods», (M. El-Nokaly, D. Cornell, Eds.), ACS Press, Washington, DC, (1991).
- [36] S. Friberg, et J.Prog, Coll.Polym.Sci, 63, 1, (1978).
- [37] D.ATTOUT, Projet de fin d'études à l'E.N.I.T.A, (1982).
- [38] G.COTE, « Basses physico-chimiques des procédés », Ed. Tech. de l'ingénieur, Vol.J2721, 9, (1998).
- [39] MASSE, « L'actualité chimique », juin, 7, (1978).
- [30] CECUTTI, J. DISP.SCI.Tech, 7, 307, (1986).
- [41] A.LATTES, j. chim. Phys, 84 N° 9, 1063, (1987).
- [42] Nathalie JARROUX, « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications », AM3580, 10 oct. (2008).
- [43] DOUENE Shopie “Les emballages biodegradables”. Fiche Technique Emballage. CCL Emballage, 4 p, mars (2004).
- [44] M. Fontanille, Y. Gnanou; « chimie et physico-chimie des polymères, 2^{ème} et 3^e cycles». Ecoles d'ingénieurs, Bordeaux1, (2002).
- [45] J. R. Mitchell; «Rheology of polysaccharides solutions and gels» In Polysaccharides in foods, J.M.V. Blanshard and J.R. Mitchell, eds, 51-72, Butterworth, London ,(1979).
- [46] F.Markh, M.Biklesn, C.G .Overberger, Menges. (ED.); «divers articles dans Encyclopedia of polymer science and Technology », 2ème édition, Wiley, New Yourk, (1989).
- [47] Groupe Français Des Polymères, « Initiation à la chimie et à la physico-chimie des polymères », VOL.13 : les polymères Naturels : structure, modification, application, GEP ED., Strasbourg (2000).
- [48] Wenbin Sun, Yunping Wei, Shangyin Liu, Shuiyan Zhaang, “Oil-in-water emulsions stabilized by hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose: Adsorption and thickening effect”, Journal of Colloid and Interface Science, Shangdong University, (2007).

[49] Santipharp panmai, Robert K. Prud'homme, Dennis G. Peiffer, « Rheology of hydrophobically modified polymers with spherical and rod-like surfactant micelles », *Colloids and Surfaces*. Princeton University, (1999).

[50] JD. Gu; « Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances», *Int. Biodeter. Biodegr.* 52, p. 69–91, (2003).

[51] B. De Wilde; « Plastiques biodégradables : emballages compostables, point de la situation». *Pack News* 154, (2003).

[52] W.Xiu-LI, K.Yang, YZ. Wang; « Properties of Starch blends with biodegradable Polymers». *J. Macromol. Sci., Part C – Polymer Reviews* 43 (3), p. 385–409, (2003).

[53] D. Rutot, P. Dubois ; «Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain Chim», *Nouv.* 86, p. 66–75, (2004).

[54] S. Dierckx, K. Dewettinck ; Seed gums. EJ.In Vandamme, S.De Baets , A. Steinbüchel (eds.); *Biopolymers*, vol. 6. Polysaccharides II. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 321–343, (2002).

[55] R. Gattin, A. Copinet, C. Bertrand, Y. Couturier;«Comparative biodegradable on study of starch-and polylactic acid-based materials», *J. Polym. Environ.* 9 (1), p. 11–17, (2001).

[56] MC. Ralet, E. Bonnin, JF. Thibault; Pectins. In Vandamme EJ., S.De Baets , A. Steinbüchel (eds.); *Biopolymers*, vol. 6. Polysaccharides II. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 345–380, (2002).

[57] D. Klemm, HP. Schmauder, T. Heinze; Cellulose. EJ.In Vandamme, S.De Baets, Steinbüchel A. (Ed.), *Biopolymers*, vol. 6. Polysaccharides II. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 275–319, (2002).

[58] J. Schroeter; «Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (standardization, labelling, legislation, biowaste management) », *Polym. Degrad. Stab.* 59, p. 377–381, (1997).

[59] M. Klauss, W. Bidlingmaier; «Pilot scale field test for compostable packaging materials in the city of Kassel», Germany. *Waste Manage.* 24, p. 43–51, (2004).

[60] R. Auras, B.Harte, S. Selke; «An overview of polylactides as Packaging Materials». *Macromol. Biosci.* 4, p. 835–864, (2004).

[61] HN. Rabetafika, M. Paquot et P. Dubois, «Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » , *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 10 (3), 185 – 196 (2006).

[62] JC. Middleton, AJ. Tipton; «Synthetic biodegradable polymers as medical devices». *Med. Plast. Biomater. Mag.* march 1998, p. 30–39, (1998).

[63] JW. Liu, Q.Zhao, CX. Wan; « Research progresses on degradation mechanism in vivo and medical applications of polylactic acid», *Space Med. Eng.* 14 (4), p. 308–312, (2001).

[64] V. Hasirci, K. Lewandrowski, JD. Gresser, DL. Wise, DJ. Trantolo; « Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an in vivo application». *J. Biotechnol.* 86, p. 135–150, (2001).

[65] SC. Chen, Y. Lu; « Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery ». *Adv. Drug Delivery Rev.* 56, p. 1621–1633, (2004).

[66] R. Kumar, V. Choudhary, S. Mishra, IK. Varma, B. Mattiason; « Adhesives and plastics based on soy protein products». *Ind. Crop Prod.* 16, p. 155–172, (2004).

[67] M. Okada; «Chemical syntheses of biodegradable polymers». *Prog. Polym. Sci.* 27, p. 87–133,(2002).

[68] JEG. Van Dam, B. de Klerk-Engels, Struik PC, R. Rabbinge; «Securing renewable resource supplies for changing market demands in a bio-based economy». *Ind. Crop Prod.* 21, p. 129–144, (2005).

[69] E.D.Goddard, K.P..Ananthapadmanabhan; «Interactions of surfactants with polymers and proteins», C. R. C. Press (1993).

[70] J. C. T. Kwak, " Polymer - Surfactant systems", Dekker 1998.

[71] B.R. Thakur, K.S. Rakesh & K.H. Handa; «Chemistry and uses of pectin-A review. » *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37(1): 47-73 (1997).

[72] M.A.V. Axelos & J.F. Thibault; «Influence of the substituents of the carboxyls groups and the rhamnose content on the properties and flexibility of pectins ». *International Journal of Biological Macromolecules* 13: 77-82, (1991).

[73] P. G. De Gennes; «Polymers at an interface; a simplified view » *Advances in Colloid and Interface Science* 27, 189-209 (1987).

[74] T. Tadros; «Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers» *Adv. Coll. Int. Sci.* 104, 191-226 (2003).

[75] O. M'bodj, N. Kbir Ariguib, M. Trabelsi Ayadi and A. Magnin; «Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay–water–electrolyte–xanthan», *J. Colloid Interface Sci.*, 273, 675–684 (2004).

[76] P.Chevalier et coll. Turbidité. Fiche synthèse sur l'eau potable et la santé humaine. Institut national de santé publique du Québec. p1, Juin (2003).

[77] E.D. Goddard. Interactions of surfactants with polymers and proteins. CRC Press, Boca Raton,(1993).

[78] V.Bergeron. *Langmuir*, 12,1336, (1996).

[79] S.T.A. Regismound et coll. Polymer-surfactant complexes at the air-water interface detected by a simple measure of surface viscoelasticity. *Langmuir*, 13.5558-5562., (1997).

[80] Chari K. Hossain T.Z. *J. Phys. Chem.*, 95, 8, 3303,(1991).

[81] Lioni-Addad S., di Meglio J.-M. *Langmuir* 1992, 8, 324, (1992).

[82] Cooke D.J., Dong C.C., Lu J.R., Thomas R.K., Simister E.A., Penfold J., *J. Phys. Chem.*, 102, 4912, (1998).

[83] R.M.Richardson. *Macromolécules*, 33,6269, (2000).

[84] Shirahama K., Tsuji K., Takagi T., *J. Biochem*, 75, 309, (1974).

[85] Cabane B. *J. Phys. Chem.*, 81, 1639, (1977).

[86] B.Jean «un polymère thermosensible à l'interface eau-air: interaction avec les tensioactives stabilisations de films minces », Université PARIS6, (2000).

[87] J.C.T. Kwak, editor. Polymer–surfactant systems, *Surfactant Science Series* 77, Marcel Dekker (1998).

- [88] DP. Martin, SF. Williams; «Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial». *Biochem. Eng. J.* 16, p. 97–105, **(2003)**.
- [89] IL. Shih, MH. Shen, YT. Van; «Microbial synthesis of poly-e-lysine and its various applications». *Bioresour. Technol.* 97 (9), p. 1148–1159, **(2006)**.
- [90] E. Chiellini, F. Chiellini, P. Cinelli, VI. Ilieva; «Bio-based polymeric materials for agriculture applications». E.In Chiellini, R.Solaro; «Biodegradable polymers and plastics». New-York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 185–220, **(2003)**.
- [91] G. Davis; «Characterization and characteristics of degradable polymer sacks». *Mater. Charact.* 51, p. 147–157, **(2003)**.
- [92] Klaus M., Bidlingmaier W. Pilot scale field test for compostable packaging materials in the city of Kassel, Germany. *Waste Manage.* 24, p. 43–51. **(2004)**.
- [93] Davis G., Song JH. Biodegradable packaging based on raw materials from crop and their impact on waste management. *Ind. Crop Prod.* 23 (2), p. 147–161. **(2006)**.
- [94] Tan, J., K.M. Schroeder, and D.A. Delaina, Method of dispersing water insoluble photographically useful compounds: U.S. 6,472,136. **(October 29, 2002)**.
- [95] Petersen K., Vaeggemose Nielsen P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen MB., Nilsson NH., Mortensen G. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Sci. Technol.* 10, p. 52–68. **(1999)**.
- [96] OS, N.M. HAAK, J.R. RURERT, L.A.M. «Phsico-chemical properties of selected anionic , cationic and nonionic surfactants, Chapitre I.1 : Alkylsulfonates, Ed. Elsevier, p83, **(1993)**.
- [97] PI: William A. Goddard III Co-PI: Yongchun Tang Senior Staff: Patrick Shuler, Mario; «Lower cost methods for improved oil recovery (IOR) VLA surfactant flooding» CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DOE Project: DE-FC26-01BC15362, Blanco, **(septembre 2004)**.
- [98] Salager, J. L. “Pharmaceutical Emulsions and Suspension.” Ed. By F. Nielloud, G. Mari-Mestre; Marcel Dekker, Inc; New York-Basel. **(2000)**.
- [99]: Jean L. Salager, Lirio Quintero, Ennodio Ramos, José M. Anderez,. *Journal of Colloid and Interface Science*, Properties of Surfactant/Oil/Water Emulsified Systems in the Neighborhood of the Three-Phase Transition77(1), **(1980)**.

[100]: PI: William A. Goddard III Co-PI: Yongchun Tang Senior Staff: Patrick Shuler, Mario; «Lower cost methods for improved oil recovery (IOR) VLA surfactant flooding» CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DOE Project: DE-FC26-01BC15362, Blanco, **(septembre 2004)**.

[101]: Djedri, S., Issaadi. R., Le Cerf, D., Picton, L., Moulai-Mostefa, N.,. Surfactants synthesis using petroleum fractions and crude oil: Application in microemulsion formulation. *J. Dispersion Sci. Technol.* 31(7) 877-882 **(2010)**.

[102] : J.L.Salager, R. E. Antón, D. A. Sabatini, J. H. Harwell, E. J. Acosta, and L.I. Tolosa, Enhancing Solubilization in Microemulsions—State of the Art and Current Trends. *Journal Of Surfactants And Detergents*, 8(1), **(2005)**.

[103]: F. Guillemet and L. Piculell, "Interactions in aqueous mixtures of hydrophobically modified polyelectrolyte and oppositely charged surfactant. Mixed micelles formation and associative phase separation", *J. Phys. Chem.*, 99: 9201-9209 **(1995)**.

Annexe A

Tableau.1. variation de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif.

C_{SDBS}(%)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2
K (mS)	0.23	0.42	0.55	0.7	0.79	0.98	1.12	1.25	1.3	1.34	1.37	1.38

Tableau. 2. Variation de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif en présence de polymère (HEC).

C_{SDBS} (%)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2
K_{0,01%} HEC (mS)	0,2	0,35	0,47	0,6	0,7	0,83	0,96	1,05	1,15	1,27	1,41	1,45
K_{0,05%} HEC (mS)	0,26	0,42	0,53	0,66	0,78	0,9	1,02	1,14	1,23	1,35	1,43	1,46
K_{0,1%} HEC (mS)	0,23	0,39	0,5	0,62	0,74	0,86	0,98	1,1	1,23	1,33	1,48	1,58
K_{0,5%} HEC (mS)	0,29	0,42	0,6	0,64	0,74	0,87	0,99	1,15	1,24	1,35	1,55	1,64
K_{1% HEC} (mS)	0,39	0,51	0,61	0,76	0,86	0,97	1,1	1,15	1,35	1,45	1,67	1,75

Tableau.3. variation de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif en présence de polymère (hmHEC).

C_{SDBS} (%)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2
K _{0,01%} hmHEC (mS)	0,24	0,37	0,54	0,64	0,82	0,86	0,99	1,18	1,23	1,43	1,45	1,48
K _{0,05%} hmHEC (mS)	0,26	0,4	0,55	0,7	0,96	1,01	1,11	1,23	1,26	1,5	1,64	1,68
K _{0,1%} hmHEC (mS)	0,32	0,42	0,6	0,76	1,01	0,96	1,15	1,24	1,41	1,65	1,77	1,81
K _{0,5%} hmHEC (mS)	0,67	0,75	0,85	0,98	1,15	1,36	1,43	1,61	1,72	2,01	2,17	2,25
K _{1%} hmHEC (mS)	1,18	1,22	1,29	1,46	1,62	1,72	1,76	1,87	2,05	2,17	2,33	2,4

Annexe B

Tableau. 1. Variation de la viscosité de la microémulsion en fonction de la concentration en NaCl.

($C_{SDBS}=3\%$).

NaCl(%)	1	1.5	2
η (mPa.s)	4.6	6.3	7,2

Tableau. 2. Variation de la viscosité des microémulsions en fonction de la concentration de HEC

HEC(%)	0,5	1	2
η ME1	11,3	26,9	194,2
η ME2	16,4	39,2	213,6
η ME3	22,4	39,1	232,3

Tableau. 3. Variation de la viscosité des microémulsions en fonction de la concentration de hmHEC.

hmHEC(%)	0,5	1	2
η ME1	25,3	42,8	263,2
η ME2	31,2	54,3	283,4
η ME3	46,7	62,9	312,2

Annexe C

Tableau .1. Déplacement du Winsor en fonction des variables physico-chimiques (NaCl=0%). Avec le rapport $\Phi_{\text{huileuse}}/\Phi_{\text{aqueuse}}=1/4$

TA (%)	COTA/TA	COTA(%)	STA(%)	Types de Winsor
3	1/4	0,75	79,25	/
	1/3	1	79	/
	1/2	1,5	78,5	/
	1	0,3	7,7	/
5	1/4	0,125	7,875	/
	1/3	0,166	7,834	/
	1/2	0,25	7,75	/
	1	0,5	7,5	Win I
6	1/4	0,15	7,85	/
	1/3	0,2	7,8	/
	1/2	0,3	7,7	/
	1	0,6	7,4	Win IV
7	1/4	0,175	7,825	/
	1/3	0,233	7,767	/
	1/2	0,35	7,65	Win I
	1	0,7	7,3	Win IV

Tableau. 2. Déplacement du Winsor en fonction des variables physico-chimiques (NaCl=1%). Avec le rapport $\Phi_{\text{huileuse}}/\Phi_{\text{aqueuse}} = 1/4$

TA (%)	COTA/TA	COTA(%)	STA(%)	Types de Winsor
3	1/4	0,075	7,925	/
	1/3	0,1	7,9	/
	1/2	0,15	7,85	Win I
	1	0,3	7,7	Win III
5	1/4	0,125	7,875	Win II
	1/3	0,166	7,834	/
	1/2	0,25	7,75	Win I
	1	0,5	7,5	Win II
6	1/4	0,15	7,85	Win II
	1/3	0,2	7,8	Win I
	1/2	0,3	7,7	Win I
	1	0,6	7,4	Win IV
7	1/4	0,175	7,825	Win II
	1/3	0,233	7,767	Win I
	1/2	0,35	7,65	Win I
	1	0,7	7,3	Win II

Tableau. 3. Déplacement du Winsor en fonction des variables physicochimiques

(NaCl=1.5%). Avec le rapport $\Phi_{\text{huileuse}}/\Phi_{\text{aqueuse}} = 1/4$

TA (%)	COTA/TA	COTA(%)	STA(%)	Types de Winsor
3	1/4	0,075	7,925	/
	1/3	0,1	7,9	Win I
	1/2	0,15	7,85	Win III
	1	0,3	7,7	Win II
5	1/4	0,125	7,875	Win I
	1/3	0,166	7,834	Win II
	1/2	0,25	7,75	Win II
	1	0,5	7,5	Win II
6	1/4	0,15	7,85	Win I
	1/3	0,2	7,8	Win II
	1/2	0,3	7,7	Win II
	1	0,6	7,4	Win II
7	1/4	0,175	7,825	Win II
	1/3	0,233	7,767	Win II
	1/2	0,35	7,65	Win II
	1	0,7	7,3	Win II

Tableau. 4. Déplacement du Winsor en fonction des variables physico-chimiques (NaCl=2%). Avec le rapport $\Phi_{\text{huileuse}}/\Phi_{\text{aqueuse}} = 1/4$

TA (%)	COTA/TA	COTA(%)	STA(%)	Types de Winsor
3	1/4	0,075	7,925	/
	1/3	0,1	7,9	Win I
	1/2	0,15	7,85	Win III
	1	0,3	7,7	Win II
5	1/4	0,125	7,875	Win I
	1/3	0,166	7,834	Win II
	1/2	0,25	7,75	Win II
	1	0,5	7,5	Win II
6	1/4	0,15	7,85	Win I
	1/3	0,2	7,8	Win II
	1/2	0,3	7,7	Win II
	1	0,6	7,4	Win II
7	1/4	0,175	7,825	Win II
	1/3	0,233	7,767	Win II
	1/2	0,35	7,65	Win II
	1	0,7	7,3	Win II

Tableau. 5. Déplacement du Winsor en fonction des variables physico-chimiques (NaCl=2.5%). Avec le rapport $\Phi_{\text{huileuse}}/\Phi_{\text{aqueuse}} = 1/4$

TA (%)	COTA/TA	COTA(%)	STA(%)	Types de Winsor
3	1/4	0,075	7,925	Win I
	1/3	0,1	7,9	Win I
	1/2	0,15	7,85	Win II
	1	0,3	7,7	Win II
5	1/4	0,125	7,875	Win I
	1/3	0,166	7,834	Win II
	1/2	0,25	7,75	Win II
	1	0,5	7,5	Win II
6	1/4	0,15	7,85	Win II
	1/3	0,2	7,8	Win II
	1/2	0,3	7,7	Win II
	1	0,6	7,4	Win II
7	1/4	0,175	7,825	Win II
	1/3	0,233	7,767	Win II
	1/2	0,35	7,65	Win II
	1	0,7	7,3	Win II

Annexe D

Tableau.1. Variation de la conductivité en fonction type de microémulsion pour une salinité de 1% en NaCl.

TA(%)	COTA/TA	Types de Winsor	Conductivité	Type de ME
3	1/2	Win I	11,8(ms)	H/E
	0.6	Win III	8(ms)	H/E
	1	Win II	14 ,5(μs)	E/H
5	1/3	Win I	13(ms)	H/E
	1/2	Win II	3,3(μs)	E/H
	1	Win II	1,2(μs)	E/H
6	1/4	Win I	13,7(ms)	H/E
	1/3	Win I	11,3(ms)	H/E
	1/2	Win IV	1,24(ms)	H/E
	1	Win II	3,82(μs)	E/H
7	1/4	Win I	14,3(ms)	H/E
	1/3	Win IV	11,1(ms)	H/E
	1/2	Win II	5,9 (μs)	E/H
	1	Win I	4,3 (μm)	E/H

Tableau.2. Variation de la conductivité en fonction type de microémulsion pour une salinité de 1,5% en NaCl.

TA (%)	COTA/TA	Types de Winsor	Conductivité	Types de ME
3	1/3	Win I	18,87 (ms)	H/E
	1/2	Win III	7,5 (ms)	H/E
	1	Win II	43,7 (μs)	E/H
5	1/4	Win I	14 ,34 (ms)	H/E
	1/3	Win II	41,84 (μs)	E/H
	1/2	Win II	37,21 (μs)	E/H
	1	Win II	31,53 (μs)	E/H
6	1/4	Win I	16,71(ms)	H/E
	1/3	Win II	26,92(μs)	E/H
	1/2	Win II	25,6(μs)	E/H
	1	Win II	22,7(μs)	E/H
7	1/4	Win II	21,2(μs)	E/H
	1/3	Win II	19,7(μs)	E/H
	1/2	Win II	16,31(μs)	E/H
	1	Win II	13,42(μs)	E/H

Tableau.3. Variation de la conductivité en fonction type de microémulsion pour une salinité de 2% en NaCl.

TA (%)	COTA/TA	Type de Winsor	Conductivité	Types de ME
3	1/3	Win I	20,62 (ms)	H/E
	1/2	Win III	46,12 (ms)	H/E
	1	Win II	43,7 (μs)	E/H
5	1/4	Win I	15,32 (ms)	H/E
	1/3	Win II	40 ,43 (μs)	E/H
	1/2	Win II	36,98 (μs)	E/H
	1	Win II	33,38 (μs)	E/H
6	1/4	Win I	18,35(ms)	H/E
	1/3	Win II	28,36(μs)	E/H
	1/2	Win II	25,6(μs)	E/H
	1	Win II	24,9(μs)	E/H
7	1/4	Win II	22,74(μs)	E/H
	1/3	Win II	21,13(μs)	E/H
	1/2	Win II	19,5(μs)	E/H
	1	Win II	16,71(μs)	E/H

Tableau.4. Variation de la conductivité en fonction type de microémulsion pour une salinité de 2,5% en NaCl.

TA (%)	COTA/TA	Types de Winsor	Conductivité	Types de ME
3	1/4	Win I	24,52(ms)	H/E
	1/3	Win I	22,87 (ms)	H/E
	1/2	Win II	47,5 (μs)	E/H
	1	Win II	45,73 (μs)	E/H
5	1/4	Win I	17,32 (ms)	H/E
	1/3	Win II	41,84 (μs)	E/H
	1/2	Win II	37,21 (μs)	E/H
	1	Win II	33,53 (μs)	E/H
6	1/4	Win II	32,36(μs)	E/H
	1/3	Win II	28,92(μs)	E/H
	1/2	Win II	25,6(μs)	E/H
	1	Win II	22,71(μs)	E/H
7	1/4	Win II	21,2(μs)	E/H
	1/3	Win II	19,7(μs)	E/H
	1/2	Win II	16,31(μs)	E/H
	1	Win II	13,42(μs)	E/H