

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE BLIDA-1**



**FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

**MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de  
**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Option : Génie Chimique**

Par

**SID Aissa**

**THEME**

**Formulation et caractérisation physicochimique  
des microémulsions de type huile-dans-eau et eau-  
dans -huile**

**Encadré par :**

Pr Moulai-Mostefa N.

Mr. Rahal S.

**2014-2015**

## ملخص:

كان الهدف من هذه الدراسة صياغة المقارنة والمستحلبات المجهرية بناء على خليط محلول ملحي لنسبة مختلفة من الملح / ديكان / السطحي أنيوني و( بنتانول-1) مساعد السطحي السطحي المستخدمة هي الصوديوم دوديسيل كبريتات (SDS)، دوديكل بنزين سولفيت الصوديوم (البعض SDBs) تم إنشاء مخططات المرحلة شبه الثلاثي لرصد وتحديد مناطق وجود الخواص المستحلبات المجهرية . سلوك المستحلبات المجهرية تمت دراسة منهجية عن طريق قياس حجم القطيرات وزيت المحتملة باستخدام nanosizer ZS للتأكد من أنها أقل من 100 نانومتر، مع قياس التوصيل الكهربائي. ولذلك، فإن التحول التدريجي من الزيت -في للماء (W I) في الثنائي المستمر (W III) لمعكوس المستحلبات المجهرية يحدث في الماء في الزيت (W II) خلال الزيادة في جزء من الملح. ونتائج يعطي المستحلبات المجهرية في وجود كميات صغيرة من الملح تتراوح 0.5-8% بإضافة 6% SDS والبعض SDBs. . وتشير القياسات الموصلية زيادة في التوصيل من W I، أي زيادة طفيفة في W III وانخفاض في W II.

## Résumé

L'objectif de cette étude est la formulation et la comparaison des propriétés de microémulsions à base d'un mélange saumure à différents pourcentages de sel/décane/tensioactif anionique/cotensioactif (pentanol-1). Les tensioactifs utilisés sont le sodium dodécyl sulfate (SDS) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Des diagrammes de phase pseudo-ternaires ont été établis afin de contrôler et identifier les régions d'existence des microémulsions isotropes. Le comportement des microémulsions a été systématiquement étudié par la mesure des tailles des gouttelettes à l'aide d'un nanosizer ZS afin de confirmer que leurs tailles sont inférieures à 100nm. Par conséquent, une transformation progressive de type huile-dans-eau (W I) à bicontinue (W III) vers des microémulsions inverses eau-dans-huile (W II) se produit lors de l'augmentation de la fraction de sel. Des microémulsions ont été obtenues en présence de petites quantités de sel variant entre 0.5 à 8 % par apport de 6 % pour le SDS et le SDBS.

**Mots clés :** Microémulsion, SDS, SDBS, Solubilisation, Size distribution.

## **Abstract**

The objective of this study was the formulation and comparison of the properties of microemulsions based on a brine mixture with different percentages of salt/decane/anionic surfactant/cosurfactant (1-pentanol). The used surfactants are sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS). Pseudo-ternary phase diagrams were established to monitor and identify regions of existence of isotropic microemulsion. The behavior of the microemulsions was systematically studied by measuring droplet sizes using a Nanosizer ZS to confirm that their sizes are smaller than 100 nm. Therefore, a gradual transformation of the oil-in-water (W I) in bicontinuous (W III) to inverse microemulsions water-in-oil (W II) occurs during the increase in the fraction of salt. Microemulsions were obtained in the presence of small quantities of salt ranging from 0.5 to 8% by addition of 6% SDS and SDBS.

**Key words** : Microemulsion, SDS, SDBS, Solubilization, Granulometry

### Conclusion Générale

Des microémulsions composées de Décane en tant que phase huileuse, de l'eau, de SDS et SDBS comme agent tensioactifs et le pentanol et butanol en tant que co-tensioactifs ont été préparées avec succès.

Le comportement de phases et les propriétés physico-chimiques de microémulsions contenant le dodécyl sulfate de sodium/saumure/pentanol ou butanol/décane et ses changements structuraux avec la salinité ont été étudiés. Le balayage de la salinité et la structure des tensioactifs ont un rôle important sur les paramètres de solubilisation et sur les domaines d'existence des microémulsions notamment pour le système Winsor III dans les diagrammes de phase pseudo-ternaire.

Les résultats de la présente étude montrent que la transition de phase a lieu à partir de Winsor I vers Winsor III à Winsor II pour une teneur en sel faible à des valeurs élevées.

Ces systèmes formulés peuvent trouver de nombreuses applications, notamment en récupération assistée du pétrole et dans la remédiation environnementale des sols pollués par les hydrocarbures.

Ce modeste travail est loin d'être achevé, d'autres perspectives de recherche peuvent se dégager pour la continuité de ce travail tant appliqué que fondamental :

- utilisation d'autres types de tensioactifs (non ionique, cationique...).
- utilisation d'autres types d'huiles (hexadécane, fractions pétrolières, pétrole brut)
- combinaison des tensioactifs anionique et non ionique pour la formulation des microémulsions.
- comparaison des tensioactifs synthétiques avec des bio-tensioactifs.
- application des systèmes formulés dans la remédiation environnementale.

# Dédicaces

*Je tiens à faire une dédicace exceptionnelle pour une personne qui m'est très chère, ma mère. Tu m'as tellement donné, je n'ai pas assez de mots pour t'exprimer ma reconnaissance et ma plus profonde tendresse.*

*Je dédie aussi ce modeste travail à mon père, je veux dire que tu es l'homme que j'aime le plus au monde. Je prie Dieu le tout puissant de te garder au-près de nous et de te donner la santé et la force pour terminer jusqu'au bout.*

*A mes chers frères*

*A mes chères sœurs*

*A mes amis*

*Abdellah, Hakim, Brahim, Youcef, Soufiane, Omar, Idriss, farid, malha, rabeñ et tout les visiteurs de chambre M50,*

*A tous ceux que j'aime et qui m'aime et toute la promotion de master « GC » 2013 - 2014.*

**Aissa**

## Sommaire

Résumé

Sommaire

Introduction.....	1
I.1. Généralités.....	3
I.1.1. Histoire.....	3
I.1.2. Définition.....	3
I.1.3. Structure.....	4
I.2. Classification des tensioactifs.....	5
I.2.1. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire.....	5
I.2.1.1. Tensioactifs anioniques :.....	5
I.2.1.2. Tensioactifs cationiques.....	6
I.2.1.3. Tensioactifs amphotères.....	6
I.2.1.4. Tensioactifs non ioniques.....	6
I.2.2. Classification des tensioactifs en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe.....	7
I.2.2.1. Détergents.....	7
I.2.2.2. Agents de solubilisation.....	7
I.2.2.3. Agents moussant.....	8
I.2.2.4. Agents mouillants.....	8
I.2.2.5. Agents dispersants.....	9
I.2.2.6. Agents émulsifiants.....	9
I.2.3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs.....	9
I.2.3.1. Tension superficielle.....	9
I.2.3.2. Concentration Micellaire Critique(CMC).....	10
I.2.3.3. Solubilité.....	11
I.2.3.4. Balance lipophile-hydrophile.....	12
I.2.4. Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques de tensioactif.....	13
I.2.4.1. Influence de la nature des molécules Sur les superficielles.....	13

I.2.4.2. Influence de la température .....	14
I.2.5. Domaines d'application des tensioactifs.....	14
I.2.6. Les différentes applications selon le type de tensioactif .....	15
II.1. Les systèmes dispersés .....	17
II.1.1. Introduction .....	17
II.1.2. Les différents types de dispersion .....	17
II.1.2.1. Dispersion solide-liquide ou suspension .....	17
II.1.2.2 Les Mousses : .....	19
II.1.2.2.1 Définitions : .....	19
II.1.2.2.2. Causes de formation de mousses : .....	19
II.1.2.2.3. Causes physiques de formation.....	19
II.1.2.2.4. Causes physico –chimiques. ....	19
II.1.2.2.5. Causes chimiques.....	20
II.1.2.2.6. Différents types de mousses.....	20
II.1.2.3. Dispersion liquide-liquide ou émulsion.....	20
II.1.2.3.1. Les émulsions H/E : .....	22
II.1.2.3.2. Les émulsions E/H : .....	23
III. Les microémulsions .....	25
III.1. Définitions : .....	25
III.2. Propriétés des Microémulsions .....	25
III.2.1. Aspect.....	25
III.2.2. Effet Tyndall .....	26
III.2.3. Conductivité électrique .....	26
III.2.4. Percolation.....	26
III.2.5 Viscosité .....	26
III.2.6. Fluidité .....	27
III.2.7. Dilution.....	27

III.3. Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions :.....	27
III.3.1. Influence de la concentration en tensioactif.....	27
III.3.2. Influence de la salinité.....	28
III.3.3. Influence des composés organiques .....	28
III.3.4. Rôle et influence du cotensioactif .....	28
III.3.5. Pénétration à l'interface .....	29
III.4. Techniques de caractérisation des microémulsions .....	29
III.5. Travaux réalisés dans le domaine des microémulsions .....	30
IV.1. Matériels et Méthodes .....	33
IV .1.1. Produit utilisés.....	33
IV.1.2. Mode opératoire : .....	35
IV.2. Caractérisation des microémulsions .....	35
IV.2.1. Formulations des microémulsions et Diagramme de phase.....	35
IV.2.2. Conductivité.....	35
V.1. Aspect visuel et caractérisation des diagrammes pseudo ternaires.....	36
V.2. Paramètres de solubilisation.....	39
V.5. Conductivité de la microémulsion. ....	42
Conclusion .....	43
Références	



## Sommaire

Résumé

Sommaire

Introduction.....	1
I.1. Généralités.....	3
I.1.1. Histoire.....	3
I.1.2. Définition.....	3
I.1.3. Structure.....	4
I.2. Classification des tensioactifs.....	5
I.2.1. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire.....	5
I.2.1.1. Tensioactifs anioniques :.....	5
I.2.1.2. Tensioactifs cationiques.....	6
I.2.1.3. Tensioactifs amphotères.....	6
I.2.1.4. Tensioactifs non ioniques.....	6
I.2.2. Classification des tensioactifs en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe.....	7
I.2.2.1. Détergents.....	7
I.2.2.2. Agents de solubilisation.....	7
I.2.2.3. Agents moussant.....	8
I.2.2.4. Agents mouillants.....	8
I.2.2.5. Agents dispersants.....	9
I.2.2.6. Agents émulsifiants.....	9
I.2.3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs.....	9
I.2.3.1. Tension superficielle.....	9
I.2.3.2. Concentration Micellaire Critique(CMC).....	10
I.2.3.3. Solubilité.....	11
I.2.3.4. Balance lipophile-hydrophile.....	12
I.2.4. Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques de tensioactif.....	13
I.2.4.1. Influence de la nature des molécules Sur les superficielles.....	13

I.2.4.2. Influence de la température .....	14
I.2.5. Domaines d'application des tensioactifs.....	14
I.2.6. Les différentes applications selon le type de tensioactif .....	15
II.1. Les systèmes dispersés .....	17
II.1.1. Introduction .....	17
II.1.2. Les différents types de dispersion .....	17
II.1.2.1. Dispersion solide-liquide ou suspension .....	17
II.1.2.2 Les Mousses : .....	19
II.1.2.2.1 Définitions : .....	19
II.1.2.2.2. Causes de formation de mousses : .....	19
II.1.2.2.3. Causes physiques de formation.....	19
II.1.2.2.4. Causes physico –chimiques. ....	19
II.1.2.2.5. Causes chimiques.....	20
II.1.2.2.6. Différents types de mousses.....	20
II.1.2.3. Dispersion liquide-liquide ou émulsion.....	20
II.1.2.3.1. Les émulsions H/E : .....	22
II.1.2.3.2. Les émulsions E/H : .....	23
III. Les microémulsions .....	25
III.1. Définitions : .....	25
III.2. Propriétés des Microémulsions .....	25
III.2.1. Aspect.....	25
III.2.2. Effet Tyndall .....	26
III.2.3. Conductivité électrique .....	26
III.2.4. Percolation.....	26
III.2.5 Viscosité .....	26
III.2.6. Fluidité .....	27
III.2.7. Dilution.....	27

III.3. Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions :.....	27
III.3.1. Influence de la concentration en tensioactif.....	27
III.3.2. Influence de la salinité.....	28
III.3.3. Influence des composés organiques .....	28
III.3.4. Rôle et influence du cotensioactif .....	28
III.3.5. Pénétration à l'interface .....	29
III.4. Techniques de caractérisation des microémulsions .....	29
III.5. Travaux réalisés dans le domaine des microémulsions .....	30
IV.1. Matériels et Méthodes .....	33
IV .1.1. Produit utilisés.....	33
IV.1.2. Mode opératoire : .....	35
IV.2. Caractérisation des microémulsions .....	35
IV.2.1. Formulations des microémulsions et Diagramme de phase.....	35
IV.2.2. Conductivité.....	35
V.1. Aspect visuel et caractérisation des diagrammes pseudo ternaires.....	36
V.2. Paramètres de solubilisation.....	39
V.5. Conductivité de la microémulsion. ....	42
Conclusion .....	43
Références	

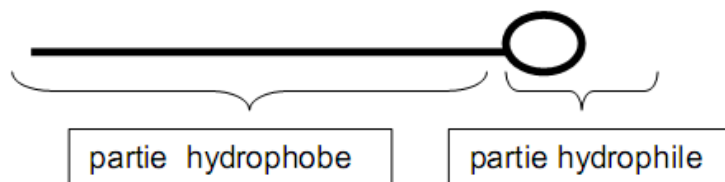
## I.1. Généralités

### I.1.1. Histoire

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Nekal a », fut créé en Allemagne. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes. Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents [3].

### I.1.2. Définitions

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de surface active agents) sont des molécules amphiphiles qui s'adsorbent à la surface ou à l'interface[4]. Les molécules amphiphiles possèdent des propriétés tensioactives. Elles sont constituées de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée apolaire qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile (Figure I.1), l'autre un groupe polaire ayant une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) [4].



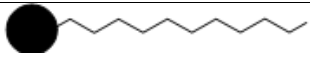
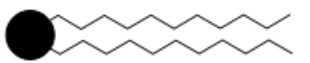
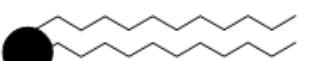
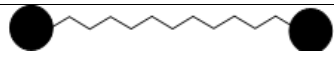
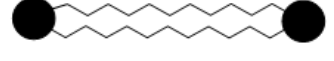
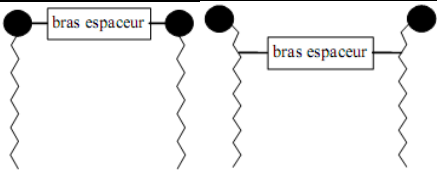
**Figure I.1** Description d'un tensioactif

### I.1.3. Structure

La structure la plus courante concerne les tensioactifs monocaténaires. Il existe également les tensioactifs bicaténaires et tricaténaires.

Les tensioactifs comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile, ou bien plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes comme le montre le Tableau I.1.

**Tableau I.1** Les différents types de tensioactifs

structure du tensioactif	Nom
  	monocaténaire bicaténaire tricaténaire
 	bolaforme simple chaîne bolaforme double chaîne
	géminés

## I.2. Classification des tensioactifs

Il existe différentes façons de classer les tensioactifs :

- Une classification en fonction de la nature de la tête polaire donnera aux tensioactifs le caractère d'anionique, cationique, non-ionique, ou amphotère.
- Une classification en fonction de la longueur de la queue hydrophobe, donnera la propriété aux tensioactifs.
- Une classification en fonction de leur origine, naturelle ou synthétique.

### I.2.1. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles :

- Tensioactifs anioniques chargés négativement.
- Tensioactifs cationiques chargés positivement.

- Tensioactifs zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative.
- Tensioactifs non ioniques, non chargés.

### I.2.1.1. Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont les sels d'acides carboxyliques  $R\text{-COO}^- M^+$ , résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,...) ou animale (suif).

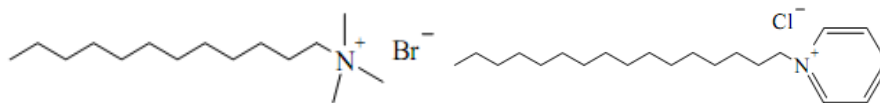
Peu après la première guerre mondiale, les alkyls sulfates  $R\text{-O-SO}_3^- M^+$  et alkyléthers sulfates  $R\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-O-SO}_3^- M^+$  ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol [5].



**Figure .I.2** : Exemple de tensioactif anionique : le dodécylsulfate de sodium (SDS).

### I.2.1.2. Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium [6].



HTAB (bromure d'hexatriméthylammonium).HPCl (chlorure d'hexadécylpyridinium).

**Figure .I.3** : Exemples de tensioactifs cationiques : le HTAB et le HPCl.

### I.2.1.3. Tensioactifs amphotères

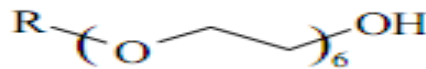
Les tensioactifs amphotères possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique [7].



Sulfobetainecarboxybétaine

**Figure I.4** Exemples de tensioactifs amphotères.**I.2.1.4. Tensioactifs non ioniques**

Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente de surfactants. C'est la société Dupont de Nemours qui a produit dans les années après-guerre les polyoxyéthylènes (POE) issus de la polymérisation d'unités oxyde d'éthylène sur des alcools gras. De faible coût, ils sont rapidement utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration. Peu moussants ils rentrent dans la composition des lessives [8].

**Figure I.5** Exemple de polyoxyéthylène POE.**I.2.2. Classification des tensioactifs en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe**

Les propriétés d'un tensioactif dépendent de sa valeur de HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance, balance hydrophile/hydrophobe) et donc de la composition de ce tensioactifs. Concernant la queue hydrophobe, il est généralement admis que :

- Les chaînes courtes, de 8 et 10 atomes de carbones, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes.
- Les chaînes moyennes, de 12 à 16 atomes de carbone, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes et détergentes.
- Les chaînes longues, de 18 à 22 atomes de carbone, confèrent à la molécule des pouvoirs émulsifiants et adoucissants.

Donc un tensioactif peut avoir différentes fonctions : Détergents, Agents de solubilisation, Agents moussants, Agents mouillants, Agents dispersants, Agents émulsifiants.

### I.2.2.1. Détergents

Une des plus connue est celle de détergent. Un détergent est un composé chimique possédant des propriétés tensioactives qui lui permettent d'enlever les salissures sur un support solide. Très utilisée en cuisine, la détergence permet d'éliminer les bactéries des surfaces à nettoyer.

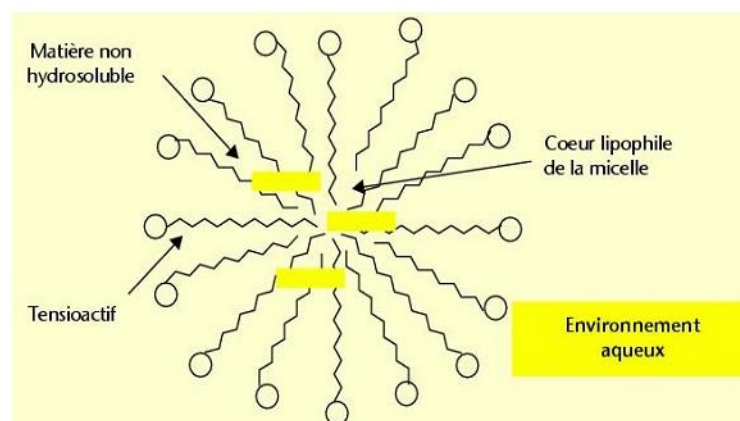
Ils sont aussi bien utilisés en cuisine que pour la peau. L'effet détergent découle essentiellement du pouvoir solubilisant du tensioactif.

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

### I.2.2.2. Agents de solubilisation

Les agents de solubilisation peuvent servir d'agents de solubilisation. En effet, c'est une des propriétés étonnantes des tensioactifs qui permet de faire passer en "solution" des substances normalement insolubles dans le solvant utilisé. La substance insoluble est prise en charge par les micelles et s'y insère. En effet, à très faible concentration, les tensioactifs sont capables de former des solutions vraies dans une phase aqueuse. Lorsque leur concentration dépasse la concentration micellaire critique, les molécules du tensioactif se regroupent en agrégats appelés micelles.

Les tensioactifs peuvent également augmenter la solubilité de certaines matières organiques pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène, appelé solubilisation, est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensioactifs tel qu'illustré sur la figure I.6. La formation de ces micelles n'intervient qu'à partir d'une certaine concentration en tensioactifs, elle est appelée concentration micellaire critique ou CMC. Les agents solubilisants ont souvent une HLB comprise entre 18 et 20.



**Figure I.6** Solubilisation de molécules insolubles dans les micelles.



### **I.2.2.3. Agents moussant**

La formation de mousse, qui correspond à une dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air. Les agents moussants ont souvent une HLB comprise entre 3 et 8.

### **I.2.2.4. Agents mouillants**

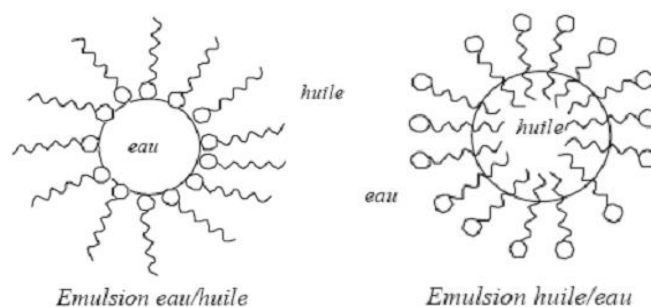
Il existe aussi les agents mouillants. Le mouillage d'un solide par un liquide correspond à l'étalement du liquide sur ce solide. Plus la tension superficielle solide-liquide est basse, plus l'étalement du liquide par les agents mouillant sera important. La mise en suspension de particules solides dans un liquide, dans lequel elles sont insolubles, est permise grâce à ces agents. En effet, ces agents chassent la couche d'air adhérent aux particules qui gêne la dispersion dans la phase liquide. Les agents mouillants ont souvent une HLB comprise entre 6 et 8.

### **I.2.2.5. Agents dispersants**

Les tensioactifs participent également au phénomène de dispersion de particules liquide dans une autre phase liquide non miscible, encore appelé émulsification. En fonction du protocole d'émulsification ainsi que des propriétés physico-chimiques du système tensioactif utilisé, on aura soit des émulsions huile dans eau (H/E), soit des émulsions eau dans huile (E/H).

### **I.2.2.6. Agents émulsifiants**

Un émulsifiant facilite la formation d'une émulsion entre deux liquides non miscibles (par exemple de l'eau et de l'huile). Dans une émulsion, le premier liquide (appelé phase discontinue) est dispersé dans le second liquide (appelé phase continue) sous forme de petites gouttelettes. Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension de surface entre les deux phases liquides, en formant un film autour des gouttelettes dispersées. Pour une émulsion E/H, on utilise plutôt des tensioactifs dont la HLB est inférieure à 6. Pour une émulsion H/E, plutôt des tensioactifs dont la HLB est supérieure à 8.

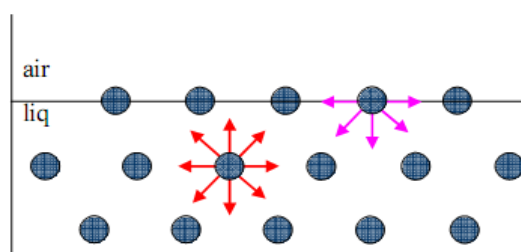


**Figure I.7** Structure des émulsions

### I.2.3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs

#### I.2.3.1. Tension superficielle

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaison hydrogène, forces de van der Waals ou interactions dipole-dipole), et à l'intérieur du liquide (Figure 1.8)



**Figure I.8** Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant

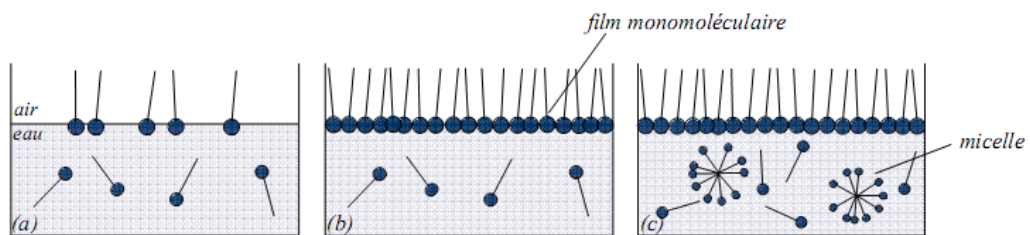
Au sein d'un liquide et à sa surface. Les forces intermoléculaires, d'intensité égale dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules, qui malgré tout se déplacent librement au sein du liquide. En revanche à la surface du liquide, les molécules vont subir l'action d'une force vers l'intérieur du liquide. Afin de conserver un équilibre, l'interface va alors générer une tension élastique tout le long de la surface [16]. La propriété de l'interface qui lui permet d'exercer cette tension est appelée la tension de surface ( $\gamma$ ) (Figure 1.4). On parle de tension de surface ou tension superficielle dans le cas d'une interface liquide-gaz et tension interfaciale dans le cas d'une interface liquide-liquide la surface d'un liquide est la limite entre deux phases, habituellement entre le liquide et l'air ou sa propre vapeur, la stabilité de l'interface, en l'absence de champ gravitationnel, implique que si l'aire interfaciale augmente, l'énergie libre augmente également, cette exigence conduit à la définition de la tension superficielle à la surface du

liquide comme la différentielle de l'énergie libre  $f$  par rapport à l'aire  $A$ , à température, volume et composition constants suivant l'équation [17].

### I.2.3.2. Concentration Micellaire Critique(CMC)

Lorsqu'un composé tensioactif est ajouté à une solution, il s'adsorbe à la surface de manière spontanée et diminue l'énergie de surface. Il se forme une ou plusieurs couches, les parties polaires des molécules de surfactant étant en contact avec l'eau et les parties hydrophobes, en contact avec l'air [9].

Lorsque les interfaces et la solution aqueuse sont saturées en tensioactifs, ceux-ci s'organisent en mettant en commun leur partie hydrophobe de façon à minimiser les contacts avec la solution aqueuse et forment des agrégats. La concentration à laquelle les agrégats sphériques ou micelles apparaissent est appelée concentration micellaire critique (CMC). Donc La concentration micellaire critique CMC est la concentration pour laquelle les molécules de tensioactif forment une couche monomoléculaire d'adsorption aux interfaces et commencent à s'agréger en formant des micelles [10].



**Figure I.9** Comportement des tensioactifs en milieu aqueux– phénomène de micellisation.

### I.2.3.3. Solubilité

L'analyse de la solubilité d'un tensioactif anionique ou de certains tensioactifs non-ioniques montre qu'au-delà d'une certaine température, caractéristique du tensioactif considéré, la solubilité s'accroît fortement. Donc la solubilité des tensioactifs dépend fortement de la température. Cette dépendance se manifeste par deux températures caractéristiques : température de Krafft pour les tensioactifs anioniques et le point de trouble pour les tensioactifs non-ioniques [11,12].

#### ➤ Point de Krafft

La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée température de Krafft ou point de Krafft. A faible concentration, le tensioactif se trouve sous la forme

de monomères en solution dans l'eau. Si on augmente la concentration en tensioactif à une température inférieure à la température de Krafft, il précipite. Par contre, si la température est supérieure à la température de Krafft, les molécules de tensioactifs s'organisent en micelles. La température de Krafft est donc déterminée en observant l'apparition et la disparition d'un trouble dans une solution de tensioactifs de concentration donnée (assez élevée en général) [13,14].

#### ➤ **Le point de trouble**

Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, un autre paramètre, le point de trouble, est à considérer. En augmentant la température d'une solution de tensioactifs non ioniques, celle-ci devient trouble et une phase riche en tensioactifs peut se séparer de la solution à une température déterminée, liée à la concentration en agent de surface. Avec l'augmentation de la température, les micelles s'agrègent en "super micelles" et provoquent ainsi la formation de deux phases [15].

#### **I.2.3.4. Balance lipophile-hydrophile**

La balance hydrophile - lipophile (H.L.B) est une caractéristique des surfactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule. Elle représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est d'autant plus élevée que le surfactif est plus hydrophile. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949. La valeur H.L.B est fonction directe de la partie hydrophile dans la molécule de surfactif, elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante ; elle est faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile.

#### **I.2.4. Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques de tensioactif**

##### **I.2.4.1. Influence de la nature des molécules sur les tensions superficielles**

De nombreuses études ont été réalisées en vue de relier les propriétés physiques, notamment les tensions superficielles, à la constitution chimique des composés tensioactifs.

Pour les anioniques, Traube a montré que, dans une série homologue, chaque radical  $\text{CH}_2$  ajouté à la chaîne grasse réduit au tiers la concentration nécessaire pour obtenir une tension superficielle donnée. En d'autres termes, pour une concentration déterminée, la tension superficielle diminue quand on augmente la longueur de la chaîne carbonée.

Hartley a trouvé que si l'on empêche les micelles de se former, on continue à abaisser fortement la tension superficielle avec des concentrations supérieures à la CMC initiale. Et l'on peut s'opposer à la formation de micelles en diminuant la symétrie de la molécule. Pour cela, il faut ramifier la chaîne hydrophobe ou bien substituer deux chaînes plus courtes à une longue chaîne unique (par exemple en déplaçant le groupement ionique vers l'intérieur, mais non au milieu de la chaîne grasse).

Pour les non- ioniques, pour une chaîne hydrophobe donnée, des mesures ont montré que l'abaissement de la tension superficielle croît avec l'éthoxylation, passe par un maximum, puis décroît. D'autre part, pour un degré d'éthoxylation donné, l'augmentation de la chaîne carbonée produit le même effet.

#### ✓ **Sur l'adsorption**

En général, l'adsorption augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe. Pour les non-ioniques, l'adsorption diminue quand le nombre d'oxydes d'éthylène (partie hydrophile).

#### ✓ **Sur la CMC**

Pour les anioniques, la CMC augmente avec la chaîne carbonée et elle varie peu avec la nature du groupement polaire.

Pour les non ioniques, la CMC diminue quand la chaîne hydrophobe augmente ; augmente avec le nombre d'oxyde d'éthylène, mais l'effet est moins important que celui de la longueur de la chaîne hydrophobe.

### **I.2.4.2. Influence de la température**

#### ✓ **Sur les tensions superficielles**

La température a une faible influence sur les tensions superficielles et .En général, l'augmentation de la température diminue légèrement les tensions superficielles. Pour les non-ioniques, elles ne varient pas beaucoup au-delà du point de trouble.

#### ✓ **Sur l'adsorption**

L'adsorption des non-ioniques augmente avec la température. Elle devient très importante aux alentours du point de trouble.

### ✓ **Sur la CMC**

L'effet de la température sur la CMC des anioniques est faible et assez complexe. Certains travaux ont montré que la courbe de la CMC en fonction de la température présente un minimum. Avec les non ioniques, l'augmentation de la température diminue la CMC. Il y a lieu de, noter que le nombre de micelles ainsi que leur taille augmentent avec la température, surtout aux alentours du point de trouble.

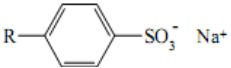
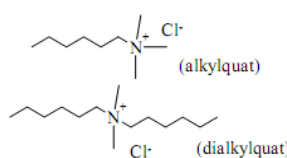
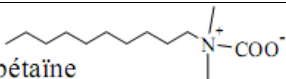
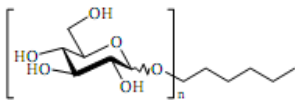
#### **I.2.5. Domaines d'application des tensioactifs**

Le volume mondial de production de tensioactifs était en 2001 de 11 millions de tonne dont 2.4 millions en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la production mondiale annuelle, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonates et sulfates. Les composés cationiques et zwitterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent respectivement que 6% et 1% du marché mondial, loin derrière les anioniques. Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle. 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. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

#### **I.2.6. Les différentes applications selon le type de tensioactif**

Le terme tensioactif se réfère à une propriété physicochimique du composé. Toutefois, suivant leurs applications, on retrouve ces molécules sous les qualificatifs de savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, antistatique, inhibiteur de corrosion. Le Tableau I.2 regroupe les 4 grandes familles de tensioactifs que l'on peut rencontrer, leur nature chimique ainsi que leurs principales applications industrielles.

**Tableau I.2** Récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications.

famille de tensioactifs	principaux caractères	Utilisation
<b>ANIONIQUE</b>		
savons $R-COO^-Na^+$		Détergent
alkylsulfate $R-O-SO_3^-Na^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- les plus courants</li> <li>- peu onéreux</li> <li>- n'irritent pas la peau</li> </ul>	agent moussant (shampooing dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)
alkyl benzene suffocates linéaire (LAS) 	bonne biodégradabilité	agent émulsifiant, dispersant et détergent
<b>CATIONIQUE</b>		
ammonium quaternaire 	charge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement	agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux) bactéricide
<b>Amphotères</b>		
alkylbétaine alkylsulfobétaine dérivés d'acides amines 	peu agressifs pour les tissus vivants compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs	adoucissant pour textile et cheveux additif inhibiteur de corrosion
<b>NON IONIQUE</b>		
alcoolséthoxylés $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ alkylphénolséthoxylés	peu biodégradables	détergent (6 à 10 OE) dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle et linge)
alkylpolyglycosides (APG) 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- très bas niveau de toxicité.</li> <li>- pas sensible au pH.</li> <li>- non irritant.</li> <li>- bonne synergie avec les autres tensioactifs.</li> </ul>	C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie. C12-C16 : Co-tensioactif en détergence soins corporels.

## **II.1. Les systèmes dispersés**

### **II.1.1. Introduction**

Nous allons définir dans ce chapitre, les systèmes dispersés, et nous allons traiter successivement les mousses puis les émulsions et microémulsions. Une dispersion est un mélange hétérogène mais intime de deux ou plusieurs phases nom miscibles, qu'elles soient liquides, solides ou gazeuses. Une dispersion est dite aqueuse si l'une des phases en présence est de l'eau [18].

### **II.1.2. Les différents types de dispersions**

On distingue plusieurs types de dispersion, constitués de deux ou trois phases. Les phénomènes de dispersion sont en général, très importants du point de vue technique au système aqueux dans les deux cas, les phénomènes essentiels, comme le rôle joué par les agents tension –actifs, sont problèmes similaires.

Les peintures à l'eau, les boues de forage, les encres ordinaires, les suspensions de savons calcaires dans le bain de traitement des textiles, sont des exemples importants de dispersions aqueuses. L'examen microscopique permet de reconnaître immédiatement l'état et le degré d'une dispersion, on peut aussi effectuer les mesures de vitesse de sédimentation, de filtration, sur des filtres de porosité graduée et par divers Autre moyens [18].

#### **II.1.2.1. Dispersion Solide-Liquide ou Suspension**

Les dispersions de matières solides en milieu liquide peuvent varier de la taille de grosses particules en suspension, à la taille des molécules entrant en solution.

On peut rencontrer des dispersions de grosses particules, (macromoléculaires), aussi bien que des dispersions de fines particules (microcristallines) .il est nécessaire de faire appel à la définition de l'état colloïdale, selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (I.U.P.A.C).

Le terme colloïdal se rapporte à un état de division de la matière, tel que les molécules ou les particules poly moléculaires , dispersée dans un milieu continue , aient au moins dans une dimension comprise entre 1nm et 1 $\mu$ m environ , ou tel que dans un système on trouve des discontinuités , de cet ordre , il n'est pas nécessaire que les trois dimensions appartiennent à cette gamme [19] , peuvent aussi être rangés parmi les colloïdes.

Il n'est pas non plus nécessaire qu'un système colloïdal soit constitué d'unités discrètes : les structures forment des réseaux continus, et dont les unités de base sont de dimensions

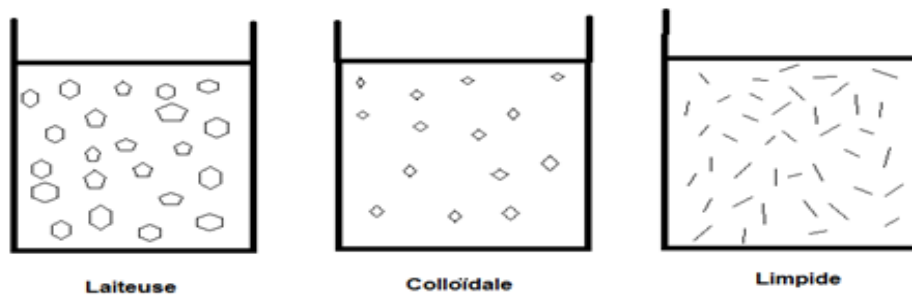


colloïdales, rentrent aussi dans cette catégorie par exemple les solides poreux, les gels et les mousses [19].

**Tableau II.1** Quelques exemples de dispersions

Dispersion	Grosseur des particules	Aspect
Laitieuse	0.1 à 10 micron	Opaque
Colloïdale	0.001 à 0.1 micron	Translucide
Limpide	Inférieure à 0.001 micron	

- Ces dispersions sont présentées dans la figure .II.1 .



**Figure II.1** Représentation de différentes dispersions

Les méthodes employées pour préparer les suspensions sont de différents types (physiques ou chimiques), soit par formation de la phase solide à partir de la dispersion de deux phases liquides par refroidissement (ex : dispersion de paraffine dans l'eau), soit par un mélange de deux solutions ou de produits susceptibles de former un précipité (sels minéraux, colorants), soit par la polymérisation d'un monomères soluble.

Il faut noter que la stabilité de la majorité des dispersions préparées par voie chimique est souvent très faible, et il est possible par simple dilution de provoquer leur rupture.

## II.1.2.2 Les Mousses

### II.1.2.2.1 Définition

La mousse est une dispersion air-liquide constituée par une ensemble de bulles gazeuses séparées par des lames minces de liquide et, formées par la juxtaposition de bulles qui donne un gaz dispersé dans un liquide.

En fait, nous avons affaire à des bulles de gaz emprisonnées au sein du liquide.

#### II.1.2.2.2. Causes de formation de mousses

La formation de mousse ne semble pas être directement liée à la diminution de la tension superficielle des liquides, mais elle est plus généralement produite lorsque des agents abaisseurs de tensions superficielles sont introduits au sein des liquides bien que, dans certains cas des agents de faible activité soient capables de produire des mousses abondantes [20].

#### II.1.2.2.3. les causes physiques de formation

Les plus importantes causes sont énumérées ci-après :

- agitation énergétique de liquide avec de l'air.
- chute de liquide.
- barbotage d'air ou d'un autre gaz au sein d'un liquide.
- pompage, turbulence, etc...

#### II.1.2.2.4. Causes physico-chimiques

Elles font appel à des mécanismes plus complexes, nous pouvons citer notamment :

- la nature de l'eau : alors qu'une eau douce donne par agitation avec une solution de savon une mousse importante et persistante, une eau dure ne mousse dans les mêmes conditions, qu'après précipitation, de sels de Ca et Mg sous forme de savons insolubles [18].
  - la composition du milieu à traiter.
  - la présence d'impuretés organiques et leur concentration, l'effet spectaculaire des mousses dans certains cours d'eau indique la présence de déchets organiques.
- le PH, la température

#### II.1.2.2.5. Causes chimiques

Parmi ces causes, on peut citer le développement de gaz et son dégagement à la suite d'une réaction chimique ou biochimique .ces gaz peuvent être du CO, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>..., citons les mousses de bière ou des autres boissons gazeuses, se formant à la suite du dégagement du gaz dissous.

### II.1.2.2.6. Les différents types de mousses

Il est d'usage de distinguer deux sortes de mousses, les mousses occluses ou sphériques, et les mousses superficielles ou polyédriques.

- Les mousses occluses ou sphériques :

Dans ce cas, il n'y a qu'une goutte, comme par exemple, la présence d'une goutte d'huile dans l'eau dispersée au sein d'une émulsion. Les pressions interne et externe étant égales, si on ne considère pas la pression hydrostatique, le système sera alors en équilibre.

- Les mousses superficielles ou polyédriques :

Elles peuvent être considérées comme le résultat de l'écoulement d'un liquide à travers une mousse sphérique. La mousse polyédrique est formée de cellules de gaz séparées, les unes des autres par de fines lamelles liquides. En examinant la structure propre des deux types de mousse et en représentant les interfaces gaz-liquide, on forme la double couche de GIBBS dans la mousse polyédrique [20].

### II.1.2.3. Dispersion liquide-liquide ou émulsion

L'émulsion consiste à mélanger de manière stable deux phases non miscibles. Dans notre cas, il s'agit de l'eau et de l'huile. Lorsqu'on mélange ces deux phases par simple battage mécanique, assez énergiquement, l'émulsion semble se réaliser mais elle se sépare au bout de quelques temps (comme une vinaigrette). Pour stabiliser l'émulsion, on doit introduire un émulsifiant.

Un émulsifiant est une molécule dite amphiphile, parce qu'elle possède une partie hydrophile (qui aime l'eau) et une partie lipophile (=hydrophobe, qui aime l'huile). On peut la schématiser ainsi (Figure II.1).

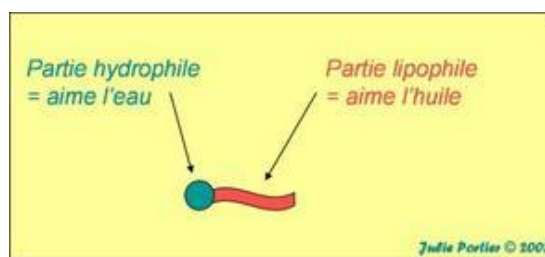
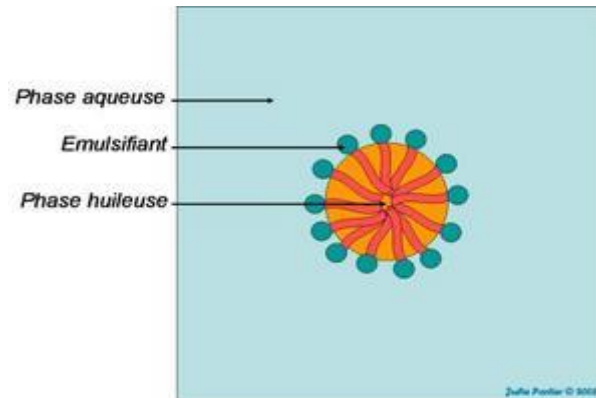


Figure II.2 Schéma d'un émulsifiant

Quand on introduit un émulsifiant dans un mélange d'eau et d'huile, il va réorganiser la matière de manière à ce que sa partie hydrophile soit en contact avec l'eau et sa partie lipophile en contact avec l'huile. Pour cela, une seule solution : former des gouttelettes.

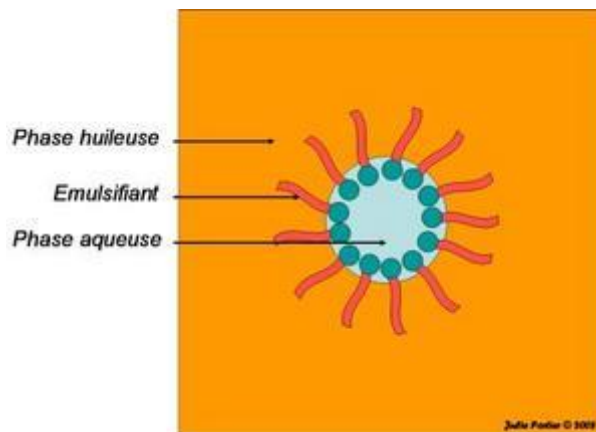
En fonction de la nature de l'émulsifiant, des proportions Huile/Eau (et certainement d'autres paramètres dont je n'ai pas encore connaissance) on obtiendra :

- Soit des gouttelettes d'huiles dans l'eau [21] :
- 



**Figure II.3** Schéma d'une gouttelette H/E

- Soit des gouttelettes d'eau dans l'huile :



**Figure II.4:** Schéma d'une gouttelette E/H

Selon les deux cas, on obtiendra alors une émulsion « huile dans eau » H/E ou « eau dans huile » E/H.

### II.1.2.3.1. Les émulsions H/E

L'huile est sous forme de gouttelettes entourées par l'émulsifiant (Figure II.5). L'eau constitue la phase continue. Ce type d'émulsion a un fort pouvoir hydratant et pénètre rapidement. Quand on l'étale sur la peau, l'émulsion se rince facilement à l'eau, sans savon.

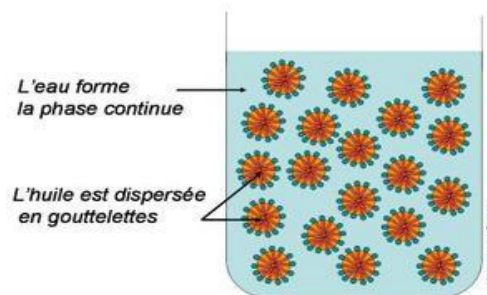


Figure II.5: représentent émulsions H/E

### II.1.2.3.2. Les émulsions E/H

L'eau est sous forme de gouttelettes stabilisées par l'émulsifiant et dispersées dans la phase huileuse qui est continue (Figure II.6). Ce type d'émulsion donne des crèmes nourrissantes et riches, qui laissent un film gras sur la peau. Elles ne se rincent pas à l'eau. Les émulsions E/H se conservent plus longtemps car les gouttelettes d'eau sont « protégées » par l'huile. Les proportions Huile/Eau ne déterminent pas le sens de l'émulsion.

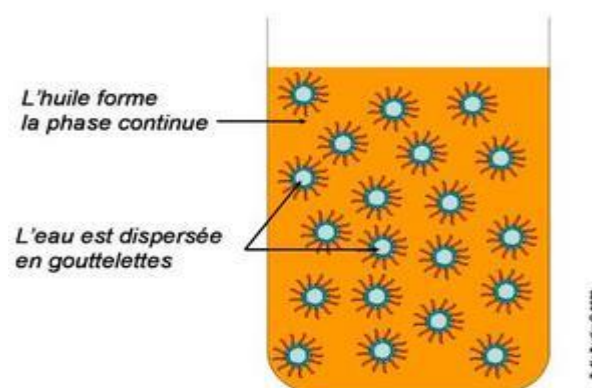
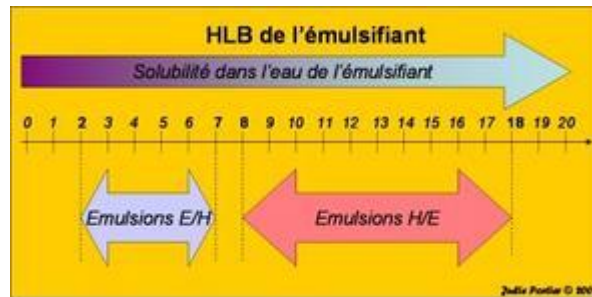


Figure II.6: représentent émulsions E/H.

La phase continue n'est pas forcément la phase majoritaire. On peut avoir une émulsion Huile dans Eau même en introduisant 60% d'huile et 40% d'eau par exemple. Il y aura alors un grand nombre de gouttelettes d'huile [21].

Le sens de l'émulsion (H/E ou E/H) dépend en premier lieu de l'émulsifiant choisi. Pour faire simple, un émulsifiant très lipophile (qui se dissout facilement dans l'huile) donnera des émulsions E/H. Au contraire, un émulsifiant qui se dissout facilement dans l'eau donnera des émulsions H/E.

Pour caractériser les émulsifiants, on peut utiliser l'échelle HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance). Plus l'émulsifiant est hydrophile, plus l'HLB est élevé (Figure II.7).



**Figure II.7** : HLB de l'émulsifiant

Les émulsifiants qui ont un HLB autour de 7/8 (certaines lécithines par exemple) peuvent donner des émulsions H/E et E/H. Dans ce cas, c'est la phase introduite majoritairement qui sera la phase continue.

### **III. Les microémulsions**

#### **III.1. Définitions**

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

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

Si l'on examine par exemple les différentes zones qui forment un diagramme isotherme, pour un mélange en proportion variables : hydrocarbure /tensioactif/Co-tensioactif et eau, on voit apparaître les zones: Winsor I, II, III, et IV, en fonction des rapports des différents composés en présence.

Les microémulsions se forment, si un équilibre existe entre les différents éléments qui la constituent. De ce fait, sur le diagramme isotherme qui définit la nature des phases liquide-liquide présentes selon la variation des rapports respectifs des éléments constitutifs, la ou les surfaces représentant les microémulsions peuvent être relativement restreintes [22].

#### **III.2. Propriétés des microémulsions**

##### **III.2.1. Aspect**

Selon les finesses des particules dispersées, les microémulsions se présentent sous la forme de liquide bleutés (100 nm), opalescents 50nm ou transparents, possédant des propriétés particulières de réflexion à la lumière [23].

##### **III.2.2. Effet Tyndall**

La transparence plus ou moins accentuée d'une microémulsion est due à la proportion de lumière réfléchi transmise par un faisceau lumineux ; l'intensité lumineuse du faisceau ayant traversé, étant inférieure à celle du faisceau incident.

Une partie du faisceau absorbé par les particules dispersées dans tout l'espace environnant. La lumière réfléchi 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. C'est l'effet Tyndall [23,25].

### III.2.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique des microémulsions varie suivant leurs types. Dans les systèmes bicontinus, qui sont le siège d'une « percolation », on note une modification rapide de la conductivité, au-dessus d'une valeur critique dite limite de percolation. La conductivité croît en fonction de la fraction volumique d'eau présente [25].

### III.2.4. Percolation

La percolation est le déplacement de la phase hydrophile à travers les agglomérations hydrophobes de l'émulsion. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau et des autres éléments présents dans le système est élevé, sans séparation franche entre les domaines hydrophile et hydrophobe. L'interface est flexible et facilement déformable (la variation pour le système bicontinu est de  $10^2$  fois supérieure à celle de systèmes à séparation).

En absence de percolation, la conductance est faible ; c'est le cas des structures statiques avec des noyaux aqueux possédant des interfaces bien définis. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau est faible [26].

### III.2.5 Viscosité

Les viscosités présentées par les microémulsions bicontinues et les microémulsions qui ne sont pas le siège de phénomènes de percolation sont très différentes. Les microémulsions bicontinues ont des viscosités plus basses. La viscosité est en fonction de la critique de percolation. Mais il n'est pas possible de relier directement les valeurs présentées à la viscosité intrinsèque.

Il faut noter que, dans la microémulsion, la taille des gouttelettes est en fonction de tensioactif et de cotensioactif et que plus la proportion d'émulsifiant et de coémulsifiant augmente, plus le rayon des gouttelettes diminue, ce qui n'est pas sans incidence sur la viscosité [23,27].

### III.2.6. Fluidité

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



Les diagrammes aux rayons X révèlent que les films interfaciaux fluides ont une organisation plus désordonnée qu'un solide, mais beaucoup plus ordonnée qu'un liquide ou qu'une microémulsion. la rigidité doit être suffisamment faible pour permettre la formation de la microémulsion dont l'interface est extrêmement fluide [28].

### **III.2.7. Dilution**

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

Cette transition est observée dès que l'on atteint des variations volumiques d'eau de 10% à 40% suivant la composition du mélange [23,29].

## **III.3. Paramètres influençant sur la formation et la stabilité des microémulsions :**

### **III.3.1. Influence de la concentration en tensioactif**

Lorsque le système eau-huile-tensioactif est un ternaire, la zone tri-phasique (WINSOR III) est localisée à l'intérieur de la zone polyphasique, pour laquelle la microémulsion contient un volume égale 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 ou le système devient monophasique (Winsor IV). Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroît jusqu'à disparition complète lorsque la concentration du surfactif devient inférieur à sa CMC [30].

### **III.3.2. Influence de la salinité**

Le principal intérêt des microémulsions est d'associer deux milieux de polarités très différentes.il faut donc déterminer le rôle de la force ionique sur la structure des microémulsions .il a été établi que les sels et le cotensioactif jouaient un rôle similaire : ils diminuent les force coulombiennes entre les têtes polaires du tensioactif [31].

### **III.3.3. influence des composés organiques**

L'addition de liquides non polaires augmente le point de trouble ; c'est le cas des tensioactifs anioniques qui, souvent, sont ajoutés aux composés non ioniques pour améliorer les propriétés (détergence, mouillage, etc.) [32].

### III.3.4. Rôle et influence du cotensioactif

Le cotensioactif est une molécule non ionique associée au tensioactif ionique. Dans la plupart des cas, on utilise un alcool, mais les amines ou des acides organiques peuvent jouer le même rôle. Le cotensioactif doit être un peu soluble dans l'eau et ne doit dessouder qu'une faible proportion de tensioactif. Les alcools, du butanol à l'éthanol remplissent ces conditions.

Les cotensioactifs (alcools, acides organiques) sont composés d'un groupement hydrophobe (chaîne carbonée ou moins ramifiée) et d'un groupement polaire hydrophile. En pratique, plus l'hydrophilie est importante par rapport à l'hydrophobie du cotensioactif, plus on obtient facilement la dispersion de gouttelettes d'huile dans l'eau. Le cotensioactif doit être peu soluble dans la phase organique, peu soluble dans l'eau et ne doit pas être un bon solvant du tensioactif [32,33].

### III.3.5. Pénétration à l'interface

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

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

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

Les plus grandes difficultés apparaissent pour les formulations complexes dans lesquelles le nombre des éléments présents réduit généralement l'éventail de cotensioactifs capables de donner satisfaction à la fois du point de vue de la stabilité.

### III.4. Technique de caractérisation des microémulsions

La caractéristique d'une structure microémulsion c'est d'offrir une aire interfaciale microscopique (typiquement  $10^5 \text{ m}^2$ ), avec une vitesse d'échange élevée entre la phase continue (phase d'alimentation classique) et la phase aqueuse dispersée (phase aqueuse se trouvant dans le cœur des microgouttelettes).

Néanmoins, malgré un tel échange, ces deux phases aqueuses n'ont pas exactement la même composition. De plus, certains auteurs pensent que les molécules d'extractant présentes dans la coquille des microgouttelettes possèdent une pré-orientation et un excès

de concentration, favorables à leur réaction avec les ions Métalliques se trouvant dans le cœur aqueux des microgouttelettes en question.

Les microémulsions ont été étudiées par de nombreux auteurs avec une grande variété de techniques que l'on peut diviser en trois grandes parties :

➤ **les méthodes permettant l'étude de l'interface séparant deux fluides**

- la mesure de l'épaisseur de l'interface et sa structure (réflexibilité, mesure de la fluorescence de sondes placées dans une onde évanescente).
- la méthode optique permettant la mesure des paramètres dynamiques (viscosité de volume ou de surface, tension superficielle) : mesure d'intensité diffusée par les fluctuations thermiques de surface.

### **III.5. Travaux réalisés dans le domaine de la microémulsion**

De nombreuses microémulsions ont été mises au point dans une perspective d'application industrielle. De façon générale, on cherche à exploiter l'une des trois propriétés originales des microémulsions : l'existence de tensions interfaciales ultrabasses entre les microémulsions bicontinues et les phases aqueuses et huileuses en équilibre, le pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles, la présence de microgouttelettes aqueuses de taille nanométrique dans les microémulsions E/H pouvant servir de microréacteurs [34,39].

C'est l'application pétrolière des systèmes de basse tension interfaciale qui a été à l'origine des recherches réalisées depuis trois décades en matière de microémulsions. Une autre application de microémulsion est leur utilisation comme milieux réactionnels. Les microémulsions constituent des milieux macromoléculaires. Ce sont les seuls systèmes capables de dissoudre simultanément des concentrations élevées de composés hydrophiles et de composés hydrophobes [36,37].

L'étude scientifique des microémulsions a permis d'envisager de nombreuses applications. Les microémulsions ont été préparées et commercialisées quinze ans avant leur découverte scientifique. Il s'agissait des produits « briller sans frotter ». L'effort des chercheurs a conduit au dépôt de plusieurs brevets sur l'utilisation des microémulsions dans des domaines très variés.

Dans la littérature, de nombreux travaux de recherche ont été rapportés concernant l'utilisation des systèmes de microémulsions dans la récupération assistée du pétrole. Cette

méthode utilise un fluide pousseur, constitué d'une microémulsion, à base de tensioactif capable de se mélanger avec le pétrole (pétrole) imprégnée dans la roche, et non récupérée par l'eau de balayage initial (le pétrole restant peut s'élever à 70% du gisement initial) [38,40]. La microémulsion provoque un abaissement de la tension interfaciale entre l'eau et les gouttes de pétrole restées piégées dans les pores de la roche, et permet ainsi leur arrachement.

Les derniers développements concernent l'amélioration de la vitesse des réactions chimiques en milieu hétérogène et aussi l'augmentation des rendements : c'est le cas de l'estérification, l'interstérification et de l'alcoololyse avec les polyols, de même qu'avec les mono-alcools. Les alcools et les polyols sont généralement insolubles ou très peu solubles à froid dans les acides gras et les esters. De plus le rendement de ce type de réaction est limité par les réactions inverses et les vitesses de la réaction lentes. La formation d'une microémulsion augmentant considérablement les surfaces de contact, en accroît de façon sensible la vitesse de réaction. [1-2,40-42]

Les microémulsions sont également utilisées dans le domaine de la cosmétologie et le nettoyage des textiles. D'autres applications de la microémulsion concernant la production d'énergie chimique par clivage de l'eau sont retrouvées dans la littérature.

Les microémulsions ont également des applications dans la décontamination des solides, et en particulier le nettoyage des sols (extraction solide-liquide). Durant le processus d'extraction, on peut obtenir une phase aqueuse riche en tensioactif et pauvre en contaminant, et une phase organique riche en contaminant. Les applications des microémulsions n'ont pas fini de se diversifier et présentent un grand intérêt industriel.

### **III.6. Techniques de tracé des diagrammes**

Il existe au moins trois techniques pour délimiter les différentes régions d'un diagramme ternaire.

#### **- Techniques d'analyse des phases**

Elle consiste à analyser des mélanges diphasiques, ceci permet d'obtenir les conoïdales et d'avoir de démixtion. Elle n'est valable que pour les systèmes ternaires.

#### **- Technique de quadrillage**

Celle-ci consiste à préparer une série de mélanges en tubes, celles et les placer dans un bain ou dans une étuve à une température et pression données. Après un certain temps, on peut observer l'aspect du contenu de chaque tube. Cette méthode est relativement rapide et l'on peut changer la température d'expérience à volonté. L'inconvénient qu'elle présente

est le manque de précision car les points expérimentaux n'appartiennent pas en général aux courbes limites.

- **Technique de titrage**

Elle consiste à prendre deux constituants (ou pseudo-constituants) dans des proportions choisies et à ajouter lentement (agitation) le troisième tout en observant et en notant les passages d'une région à une autre (apparition d'un trouble, d'une clarification, d'un gel). Le constituant (ou pseudo-constituant) ajouté doit être homogène, qu'il s'agisse d'un corps pur, ou d'un mélange (nécessairement liquide).

Cette technique présente une sensibilité et précision suffisantes et ne nécessite pas une consommation de tensioactif trop importante. Cette méthode a été adoptée dans notre travail.

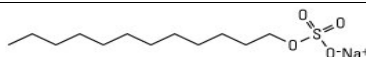
## IV.1. Produits et matériels

### IV.1.1. Produit utilisés

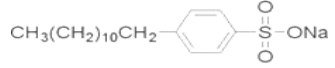
Dans cette étude nous avons utilisé les produits suivants :

- **Eau distillée** (Conductivité =  $7 \text{ us cm}^{-1}$ ; Viscosité :  $\nu = 0.94 \text{ mm}^2/\text{s}$  à  $T = 22^{\circ}\text{C}$  ou  $22.5^{\circ}\text{C}$  ; pH = 6.57 à  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ).
- **Tensioactifs**
  - **SDS** dont les propriétés sont données dans le Tableau IV.1.

**Tableau 1:**Caractérisation de sodium dodécyl sulfate (SDS).

tensioactif	Formule de molécule	Structure	La masse molaire	CMC	Temperature de Krafft
SDS	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$		288.38	8.3 [37]	16 [37]

➤ **dodécylbenzènesulfate de sodium (SDBS) :**

tensioactif	Formule de molécule	Structure	La masse molaire	CMC	Temperature de Krafft
SDS	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$		348.48	3 [37]	12 [37]

Nous avons choisi ces tensioactifs car d'une part ils sont chargés négativement (anionique) donc, ils présentent des interactions dans les milieux existants. Par ailleurs, ces tensioactifs, largement étudiés, peuvent être considérés comme des tensioactifs modèles.

- **L'alcool :**

On a utilisé le Butanol dont la formule brute est  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Le butanol-1 est utilisé comme solvant et le butanol-2, intermédiaire industriel entre les butènes et la butanone. Les propriétés du butanol-1 sont données dans le Tableau IV.3.

**Tableau IV.3.** Caractéristiques physiques du butanol-1

<b>Densité</b>	810.00 kg/m <sup>3</sup>
<b>Point de fusion</b>	-90 °C
<b>Classification</b>	Alcool
<b>Masse moléculaire</b>	74.1

➤ **Pentanol**

Le pentan-1-ol prend de nombreuses autres appellations dont pentanol, alcool amylique (ou alcool amylique primaire normal ou encore alcool n-amylique) et alcool n-pentylique. Il s'agit d'un alcool incolore et inflammable de catégorie 3 dont la toxicité est aiguë. Il est irritant pour la peau et les muqueuses. Le pentan-1-ol fait partie des composés organiques volatils et est utilisé aussi bien dans l'industrie pharmaceutique (médicaments et produits pharmaceutiques de base) que dans la fabrication de parfums, d'arômes, de peintures, de vernis et d'encres.

- **Huile Décane**

Le décane est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule brute C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> qui possède 75 isomères. Les propriétés du décane sont données dans le Tableau IV.4.

**Tableau IV.4.** Caractéristiques physiques du décane

<b>Formule</b>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
<b>Point d'ébullition</b>	174.1 °C
<b>Densité</b>	730.00 kg/m <sup>3</sup>
<b>Masse molaire</b>	142.29 g/mol

- **Sel :**

Le sel utilisé est le chlorure de sodium pur (NaCl).

- **Blue de méthylène**

## IV.2. Mode opératoire

Pour l'obtention d'un diagramme de phases pseudo ternaire et délimiter le domaine d'existence des microémulsions, nous avons préparé plusieurs solutions dans des tubes à

essai contenant des différents pourcentages de mélanges de tensioactif-contentioactif-eau-décane.

Chaque solution est représentée par un point dans le diagramme de phase. Pour la délimitation de la courbe de démixtion inférieure du diagramme, nous avons procédé à la solubilisation des quantités connues de mélanges (SDBS ou SDS, 1-butanol) dans l'eau.

La délimitation de cette courbe de démixtion est obtenue par l'ajout de cotensioactifs avec des quantités croissantes dans les tubes à essai qui contiennent de saumure (tensioactif+NaCl+Eau) et de l'huile. Les mélanges obtenus ont été observés visuellement, des phases de microémulsion obtenues sont représentées dans un diagramme de phase.

### **IV.3. Formulations des microémulsions et Diagrammes de phase**

La formation des microémulsions est obtenue par la méthode de titrage par l'ajout d'un composé à un mélange à différentes compositions et à température ambiante. Lorsqu'on mélange le système saumure/décane/tensioactif, on obtient un aspect trouble de mélange après l'ajout de cotensioactif plus le colorant bleu de méthylène le mélange devient bleu transparent qui prouve la formation de microémulsions. Les diagrammes de phase pseudo-ternaires triangulaires a été établi par la méthode de conventionnel dans un diagramme pseudoternaire on pourcentage massique de saumure, de décan et pourcentage massique de tensioactif plus cotensioactif.

## **IV.4. Caractérisation des microémulsions**

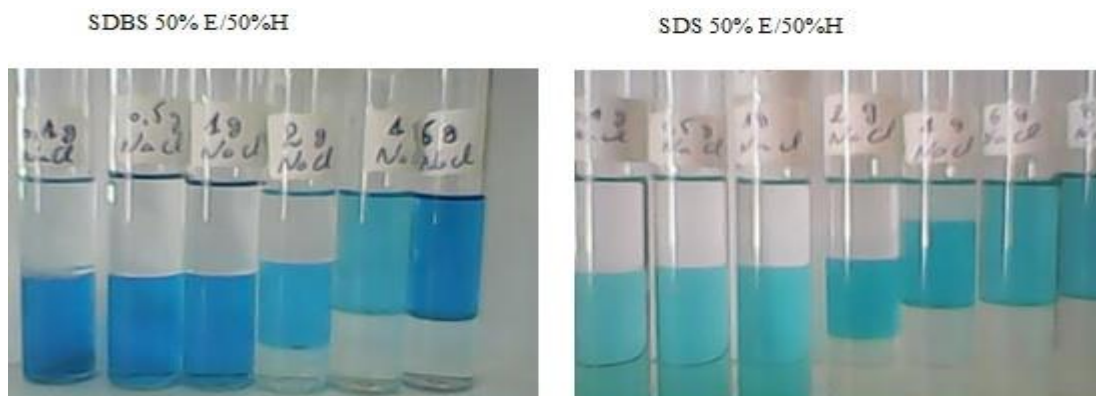
### **IV.4.1. Mesure conductimétrique**

Les mesures conductimétriques ont été réalisés à l'aide d'un conductimètre de type TACCUSSEL. Il est muni d'une cellule de mesure de conductivité d'une constante égale à  $0.9 \text{ cm}^{-1}$ . La conductivité électrique a été calculée en microSiemens [ $\mu\text{S}$ ].



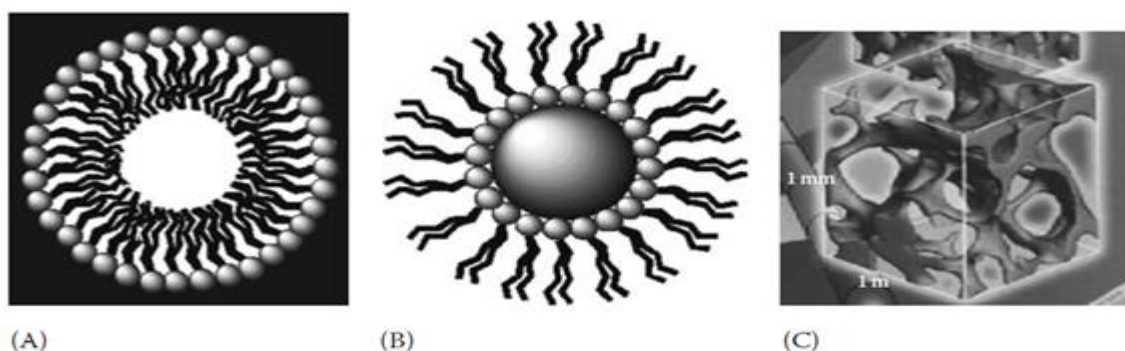
### V.1. Aspect visuel et caractérisation des diagrammes pseudo ternaires

L'observation visuelle pour les formulations préparées a été réalisée par les paramètres de transparence et séparation de phase ; les formulations qui ont une meilleure clarté et sans séparation de phase ont été sélectionnées pour cette étude (Figure V.1).



**Figure V.1** Formulations des microémulsions en présences de SDS et SDBS à différentes teneurs en sel

La structure des microémulsions pour les trois types (WI, WII et WIII) est illustrée dans la figure V.2.



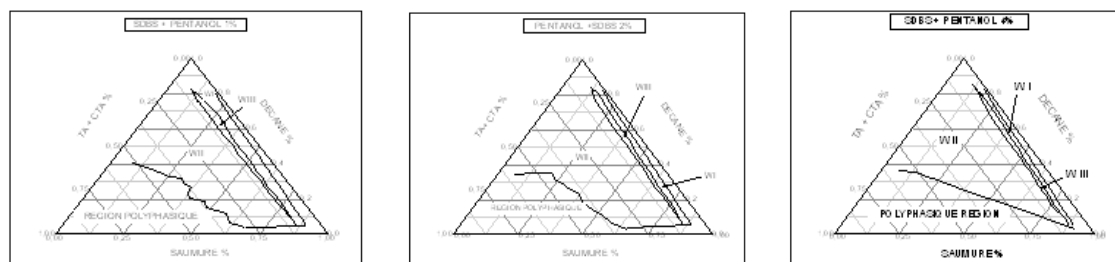
**Figure V.2** Structure des microémulsions :  
(A) huile dans l'eau, (B) eau dans l'huile, (C) bi-continue

Afin d'étudier une éventuelle influence de la salinité, la nature de tensioactif et l'effet de l'alcool sur la nature du système, les diagrammes ont été réalisés à la température ambiante. La méthode de titrage massique a été utilisée pour construire les courbes de comportement des systèmes eau/tensioactif/cotensioactif/huile. Cette méthode consiste à

titrer, avec un constituant ou un mélange de constituants, un mélange biphasique ou une solution de départ pour obtenir respectivement un mélange biphasique.

Le diagramme pseudo-ternaire de phase des systèmes (SDS ou SDBS+saumure+butanol+décane) et (SDS ou SDBS+saumure+pentanol+décane) a été construit comme le montre la Figure V.3 (a ,b et c) à différentes teneur en sel, où l'eau et le sel considéré comme un seul pseudo-composant et même pour le tensioactif et le co-tensioactif (S+CS) est un autre composant unique de sorte que les sommets représentent huile, saumure et (S +CS). La construction des diagrammes de phase pseudo-ternaires est très importante afin d'évaluer le comportement de phase des systèmes et de déterminer les régions d'existence et la composition des microémulsions de type WI, WII via W III et de sélectionner des systèmes figurant dans la région des microémulsions. Dans la Figure V.3 (a,b et c), les zones limites représentent la région de microémulsion en deux phases et en trois phases. Le sel a un effet significatif sur les zones de microémulsion pour différents structures. A partir de la figures V.4-c, il est clair que lorsque la salinité est faible (inférieure à 1%), on trouve pratiquement deux régions de type WI et WII où la majorité du diagramme est de WI.

Dans les figures V.3-(a, b et c), lorsque la teneur en sel augmente on trouve les trois structure WI, WIII et WII pour des teneurs en sel élevées (supérieur à 2%) où les régions de type WI et WIII diminuent ou disparaissent pour former uniquement deux structures WI et WII avec une région dominante de WII. Cela est dû peut être au fait que le sel interagit avec le tensioactif pour réduire son activité et modifie le diagramme de phases des systèmes par le changement de courbure et modifie le rapport de Winsor R.



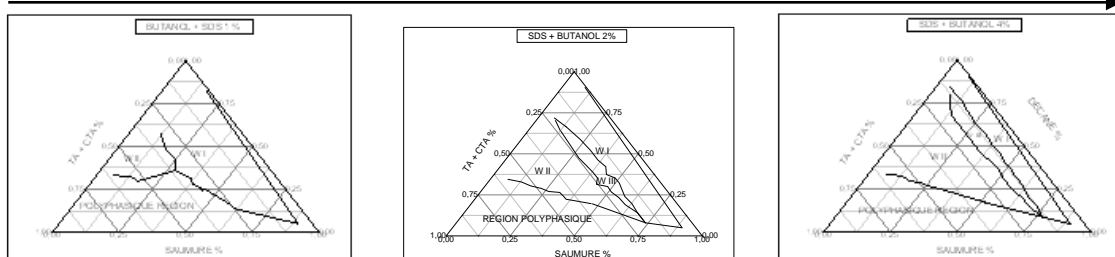
A

Augmentation de sel



B

Effet de l'alcool avec l'augmentation de sel



C

**Figure V. 3 :** Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDS et SDBS à différents concentration de sel et en présence de pentanol et butanol.



En comparant les diagrammes de phase de la figure V.3-b et V.3-c en présence de SDS et de deux types d'alcool (pentanol 3b et butanol 3c), on remarque qu'en présence de pentanol avec un teneur en sel très faible, on obtient les trois types de WINSOR (I, II et III). La région de microémulsion de type WIII en présence de pentanol est beaucoup plus grande que la région indiquée pour le butanol. Donc, il est évident que l'efficacité de l'alcool augmente avec l'augmentation de la longueur de chaîne, un effet qui est typiquement observé pour la formation de microémulsions.

## V.2. Paramètres de solubilisation

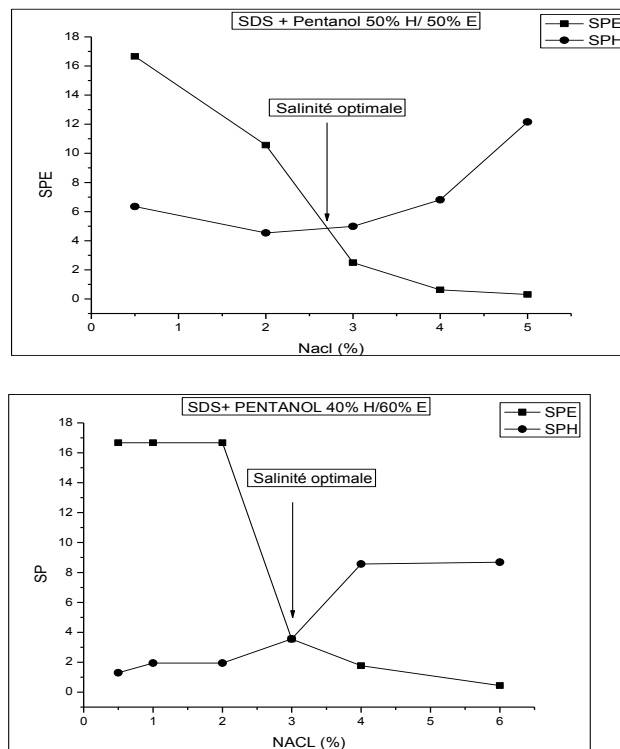
Pour la caractérisation de la capacité de solubilisation des tensioactifs dans des solutions de NaCl de 0.5 à 8% en fraction massique, les paramètres de solubilisation sont couramment utilisés. Healy et Reed [40] ont d'abord introduit les termes de paramètres de solubilisation volumique,  $SP=V_i/V_S$  où  $i$  désigne l'eau ou l'huile et  $s$  se réfère aux tensioactif. Dans notre étude, on utilise le paramètre de solubilisation massique. Le paramètre de solubilisation de l'huile est défini comme la masse de l'huile solubilisée divisé par la masse de tensioactif dans la microémulsion  $m_o/m_s$ . Dans toutes les formulations, le tensioactif est supposé être totalement dans la phase de microémulsion. De même, le paramètre de solubilisation de l'eau est défini comme étant la masse d'eau solubilisée divisée par la masse de tensioactif dans la microémulsion  $m_w/m_s$ .

Les Figures V.4 et V.5 illustrent le comportement de phase des systèmes en fonction de la salinité en présence de NaCl en utilisant du SDBS et SDS afin de caractériser les capacités de solubilisation des deux tensioactifs à température ambiante.

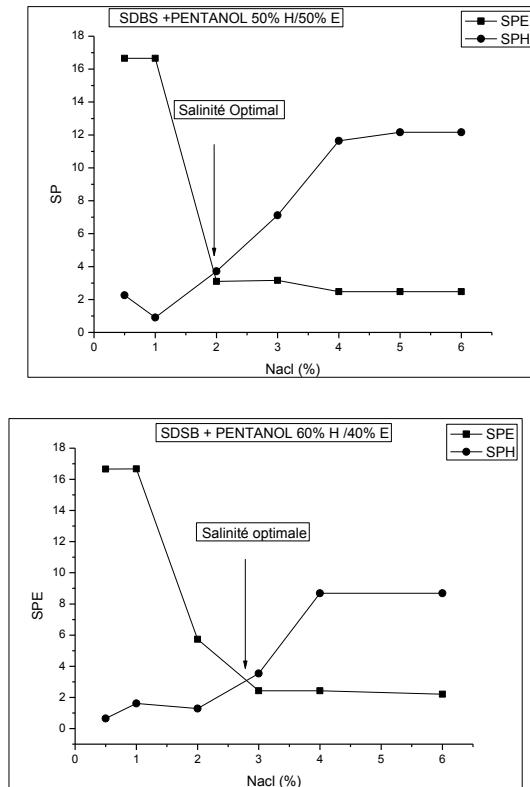
Les résultats expérimentaux montrent que le changement de la salinité de faible à une valeur plus élevée conduit à la transition de la phase de microémulsion à partir de WI, WII via WIII. Pendant la transition, le paramètre de solubilisation de l'huile ( $SP_H$ ) augmente, tandis que le paramètre de solubilisation de l'eau ( $SP_E$ ) diminue, comme montré dans les Figure V.4 et V.5. La concentration en sel correspondant à la situation dans laquelle les deux paramètres de solubilisation de l'huile et de l'eau sont les mêmes est appelée la concentration optimale en sel où la salinité optimale est obtenue par l'intersection de ces deux fonctions. Le point de la salinité optimale a une immense importance parce que plusieurs propriétés physiques (par exemple, les paramètres de solubilisation, IFT, etc) atteignent un maximum ou un minimum ou à proximité de ce point. D'après les résultats de Bera et al. [41-42], la tension interfaciale est minimale à la salinité optimale. Donc,

l'estimation de ces deux propriétés est un excellent outil économique dans la conception des compositions des microémulsions.

Les figures montrent que le SDBS possède la salinité optimale la plus petite par rapport au SDS, ceci peut être dû au grand pouvoir solubilisant de SDBS due à sa structure (voir Tableau 1). On constate également qu'avec une augmentation de la teneur en eau, une augmentation de la salinité optimale. Les paramètres de solubilisation dont la salinité optimale sont sensibles à l'augmentation de la teneur en eau et par conséquent la tension interfaciale.



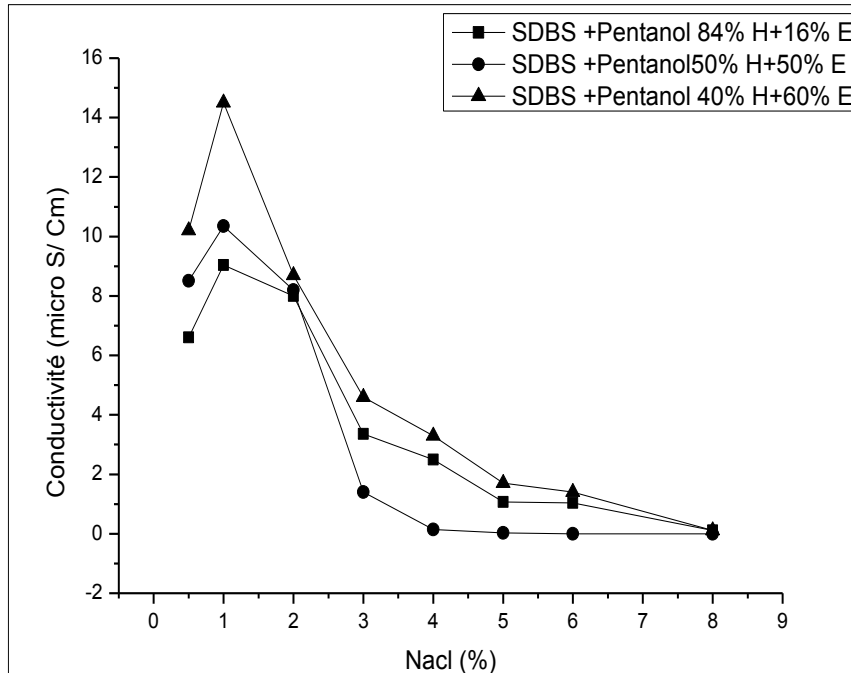
**Figure V.4** Variation de paramètre de solubilisation en fonction de salinité en présence SDS a différente teneur en eau



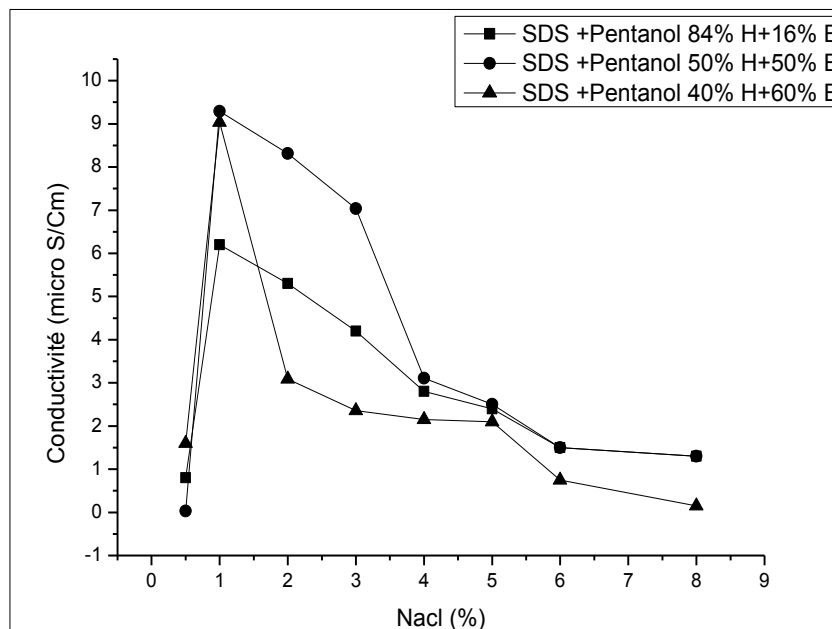
**Figure V.5** Variation de paramètre de solubilisation en fonction de salinité en présence SDSB à différentes teneurs en eau

### V.3. Conductivité de microémulsion.

La mesure de la conductivité électrique fournit des informations structurales principalement sur les transitions possibles sur les microémulsions. La Figure V. 6 et 7 montrent la variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité. La conductivité électrique des microémulsions montre un résultat intéressant avec la variation de la salinité. Avec l'augmentation de la salinité, la conductivité électrique change en fonction des trois structures de Winsor (I, II, III).



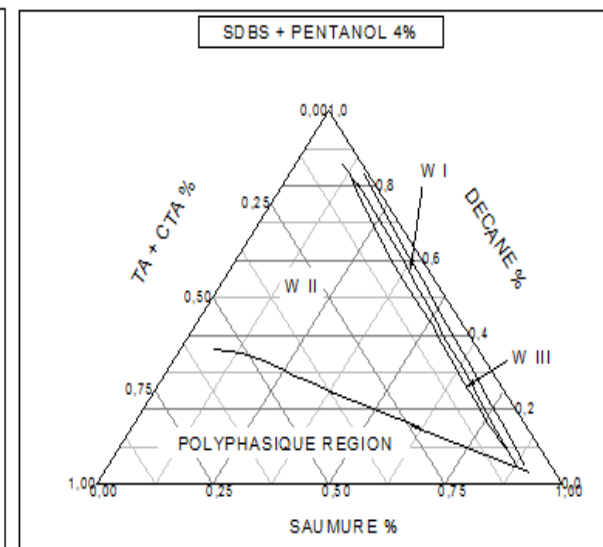
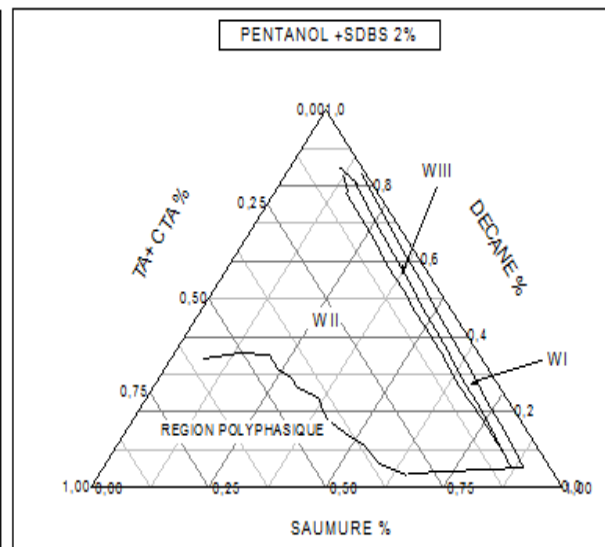
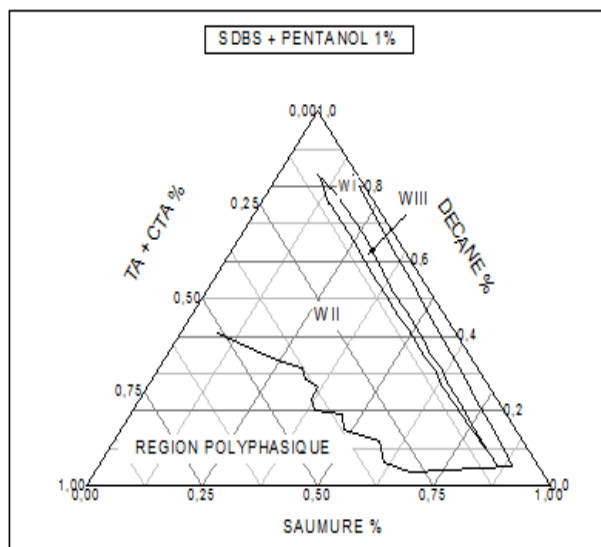
**Figure V. 6 :** Variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité en présence de SDBS.



**Figure V. 7 :** Variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité en présence de SDS.

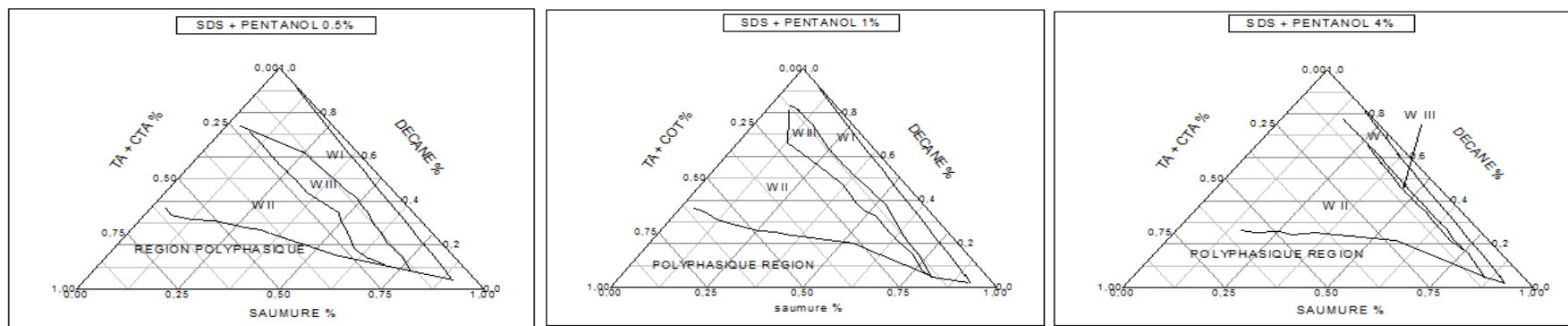


Dans un premier temps la conductivité électrique augmente avec une augmentation de la teneur en sel, jusqu'à une valeur maximale à certaine salinité, puis diminue avec l'augmentation de la salinité. Les effets observés peuvent être expliqués par des phénomènes d'inversion de phase, l'ajout de sel neutralise les forces de répulsion électrique entre les micelles de tensio-actif anionique qui les font se rassembler et la transformation de microémulsion. La microstructure et la salinité ont différents effets sur la conductivité de la microémulsion. À des salinités faibles, les microémulsions riches en eau restent en équilibre avec l'excès d'huile, ou elles restent entièrement solubilisées dans la microémulsion riche en eau. Avec l'augmentation de sel, la solubilisation dans l'eau diminue et la solubilisation dans l'huile augmente, et conduit au changement de phase avec un changement de conductivité.



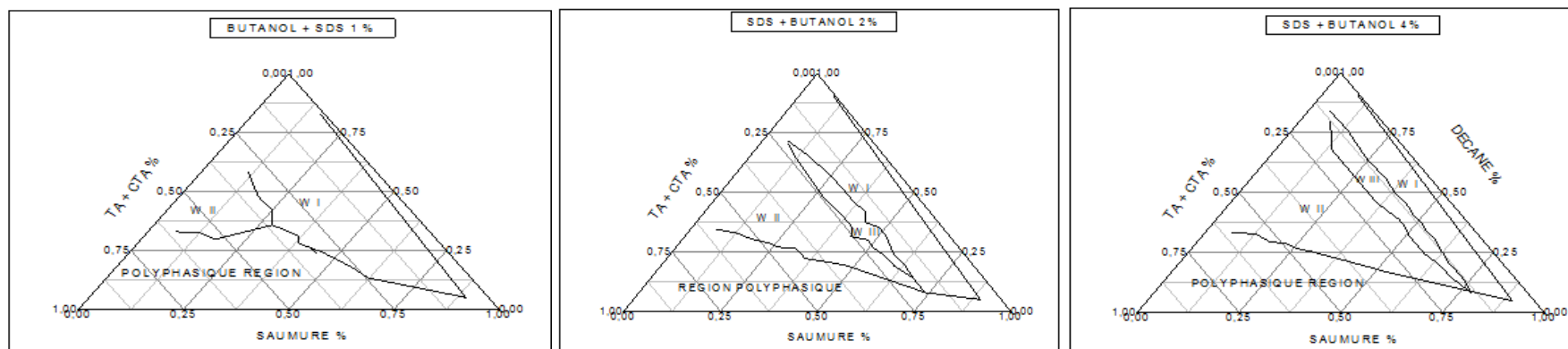
**Augmentation de sel**





**B**

**Effet de l'alcool avec l'augmentation de sel**



**C**

**Figure V. 3:** Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDS et SDBS à différents concentration de sel et en présence de pentanol et butanol.

### Introduction

Depuis la découverte des tensioactifs et leur propriétés de solubiliser l'eau dans l'huile et vice-versa, les chercheurs ne cessent de développer de nouveaux tensioactifs et leurs utilisations dans différents domaines : pharmaceutique, parapharmaceutique, cosmétique, remédiation environnementale et récupération tertiaire du pétrole.

Les microémulsions n'ont pas encore reçu beaucoup d'applications industrielles, mais cette situation devrait évoluer rapidement si l'on en croit les nombreuses utilisations potentielles citées dans la littérature. Les applications récemment développées mettent à profit une des trois propriétés originales des microémulsions :

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

Pour la récupération assistée du pétrole, on doit diminuer la tension interfaciale afin de réduire les forces capillaires et augmenter le nombre capillaire pour faire mobiliser le pétrole emprisonné dans les roches par la formulation des microémulsions.

Les microémulsions sont des systèmes isotropes transparents ou translucides thermodynamiquement stables d'un mélange de saumure/huile stabilisé par l'ajout d'un tensioactif et parfois un co-tensioactif d'habitude un alcool. En général, ces formulations complexes peuvent être regroupées en deux catégories principales, microémulsions de gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice eau dans huile (E/H) ou vice-versa selon les critères de Winsor (WI, WII, WIII et WIV) qui diffèrent entre eux par le changement de la courbe d'interface qui est influencée par plusieurs paramètres tels que la salinité, la température et la composition des mélanges. Il faut souligner que la salinité joue un rôle important dans la diminution des tensions interfaciales.

La formation et la stabilité des microémulsions peuvent être affectées par plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif, la longueur de la chaîne de l'alcool, la température et la salinité. Salager et al. [1-2] ont montré que la formulation optimale d'une microémulsion est atteinte dans le cas de Winsor III appelé aussi système bicontinu.

La solubilisation du pétrole par les tensioactifs est un facteur clé dans la technologie de récupération assistée du pétrole ou bien dans la remédiation des sols pollués par les hydrocarbures.

L'objectif de ce travail est la formulation et la caractérisation des microémulsions à base d'un mélange de saumure à différents pourcentages de sel/décane/tensioactif anionique/cotensioactif (pentanol-1 ou butanol). Les tensioactifs utilisés sont le sodium dodécyl sulfate (SDS) et le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS). Des diagrammes de phase pseudo-ternaires sont établis afin de contrôler et identifier les régions d'existence des microémulsions isotropes. Le comportement des microémulsions est systématiquement étudié par la mesure des tailles des gouttelettes et leur potentiel zêta. Des diagrammes ternaires sont tracés pour la délimitation des zones d'existences des microémulsions.

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- Dans le premier, deuxième et troisième chapitre, on rappelle quelques généralités sur les tensioactifs, les systèmes dispersés et les microémulsions et leurs applications dans différents domaines.
- Dans le quatrième chapitre, on présente la partie expérimentale qui s'articulera sur :
  - La formulation des microémulsions et l'établissement des diagrammes de phase.
  - La caractérisation des microémulsions.
- Dans le cinquième chapitre, on expose l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus suivis par des interprétations.

Enfin, on termine par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail ainsi que les perspectives pour la continuité dans ce travail expérimental.

## Listes des figures

<b>Figure .I.1 :</b> Description d'un tensioactif.....	3
<b>Figure .I.2 :</b> Exemple de tensioactif anionique: le dodécylsulfate de sodium (SDS).....	5
<b>Figure .I.3 :</b> Exemples de tensioactifs cationiques: le HTAB et le HPCl.....	6
<b>Figure .I.4 :</b> Exemples de tensioactifs amphotères. ....	6
<b>Figure .I.5 :</b> Exemple de polyoxyéthylène POE. ....	7
<b>Figure .I.6 :</b> Solubilisation de molécules insolubles dans les micelles .....	8
<b>Figure .I.7 :</b> Principe de l'émulsion. ....	10
<b>Figure .I.8 :</b> Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant.....	10
<b>Figure .I.9 :</b> Comportement des tensioactifs en milieu aqueux– phénomène de micellisation.....	11
<b>Figure II.1:</b> Représentation de différentes dispersions .....	18
<b>Figure II.2:</b> Représentation d'un tensioactif.....	21
<b>Figure II.3:</b> Représentation d'une gouttelette H/E. ....	21
<b>Figure II.4:</b> Représentation d'une gouttelette E/H .....	22
<b>Figure II.5:</b> Représentation des émulsions H/E.....	22
<b>Figure II.6:</b> Représentation des émulsions E/H.....	23
<b>Figure II.7:</b> HLB de l'émulsifiant.....	24
<b>Figure III .1:</b> Schéma représentant l'action du cotensioactif sur le rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion. ....	28
<b>Figure.III.2 :</b> Structure chimique de butanol-1.....	34
<b>Figure.III.3 :</b> Structure chimique de pentanol-1 .....	34
<b>Figure.III.4 :</b> Structure chimique de décane.....	35
<b>Figure V.1:</b> Formulation des microémulsions en présence de SDS et SDBS à différentes teneur de sel. ....	36

<b>Figure V.2:</b> Structure des microémulsions : (A) huile dans l'eau, (B) eau dans huile, (C) bi-continue .....	36
<b>Figure V. 3 :</b> Diagrammes pseudo-ternaires obtenus avec SDS et SDBS à différents concentration de sel et en présence de pentanol et butanol.....	38.
<b>Figure V.4 :</b> Variation du paramètre de solubilisation en fonction de la salinité en présence du SDS à différentes teneurs en eau .....	41
<b>Figure V.5 :</b> Variation du paramètre de solubilisation en fonction de la salinité en présence SDBS à différentes teneurs en eau.....	42
<b>Figure V. 6 :</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité en présence de SDBS.....	43
<b>Figure V. 7 :</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de la salinité en présence de SDS. ....	43

### Liste des tableaux

<b>Tableau .I.1 :</b> Les différents types de tensioactifs .....	4
<b>Tableau .I.2 :</b> Récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications.....	15
<b>TableauII.1 :</b> Exemples de dispersions : .....	18
<b>Tableau 1:</b> Caractéristiques du sodium dodécyl sulfate (SDS). ....	33
<b>Tableau III.2 :</b> Caractéristiques physiques du butanol-1 .....	34
<b>Tableau III.3 :</b> Caractéristiques physiques du décane.....	35
<b>Tableau V.1 :</b> Caractéristiques des agents tensioactifs choisis.....	39

**CHAPITRE I**  
**TENSIOACTIFS**





**CHAPITRE II**  
**SYSTEMES DISPERSES**

**CHAPITRE III**  
**MICROEMULSIONS**



# **CONCLUSION**

# **INTRODUCTION**

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

# **ANNEXES**

**CHAPITRE IV**  
**MATERIELS ET METHODES**

**CHAPITRE V**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**



- [1] Salager, J.L.; Forgiarini, A.M.; Marquez, L.; Manchego, L., Bullon, J.: How to attain an ultralow interfacial tension and a three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: A review. Part 2. Performance improvement trends from Winsor's premise to currently proposed inter- and intra-molecular mixtures. *J. Surfact. Deterg.* 16, 631-663 (2013).
- [2] Salager J. L., Morgan J., Schechter R. S., Wade W. H. : Optimum formulation of surfactant-oil-water systems for minimum tension and phase behavior, *Soc. Petroleum Eng. J.*, **19**: 107-115 (1979)
- [3] le Perchec, P. : Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection, Une introduction à la science cosmétologique. CNRS Éditions / Nathan - ISBN 2-09-172381-9 (2002).
- [4] Chitour, C.E. : Physico-chimie des surfaces. Édition. OPU, volume 1 (1979).
- [5] Morelli, j.j. ; Szajer g. : Surfactants Analysis of *Surfactants* : Part I. *J. Surfact. Deterg.* 3, 4: 539-552 (2000).
- [6] Yu, Y.; Zhao, J.; Bayly, A.: Development of surfactants and builders in detergent formulations. *Chin. J. Chem. Eng.* 16(4):517-527 (2008).
- [7] Nowiki, J.; Sokolowski, A.; Reksa, D.: Synthesis and Surface Active Properties of Novel Carbohydrate-based Cationic Surfactants. *J. Surfact. Deterg.* 14: 179-184(2010).
- [8] Bonnevie, C. : Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux Chambéry, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Chambéry, Université des Savoie, thèse de doctorat(1998).
- [9] Israelachvili, J. N.: Intermolecular and surface forces. 2nd Ed, Academic Press: London (1991).
- [10] Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.: Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd ed., Wiley , ISBN 0-471-49883-1 (2003).
- [11]C. (1983).Valuation of charitable remainder unitrusts having certain payout sequences. Which the valuation date is after December 31, 1970, and before December 1, 1.664-3, (1983).
- [12] Larpent, C. : Tensioactifs. Technique d'ingénieur, K 342.1-3 (1993).
- [13] Krafft, F.; Wiglow, H.: Über das Verhalten der Fettsäuren, Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. III Die Seifen als Krystalloide. In: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28 . 2566–2573(1895).
- [14] Dervichian, D. : chimie génie-chimique, Technique d'ingénieur 635. (1985).
- [15] BENKHELIFA, A. : Etude physico-chimique d'interactions entre tensioactif et polymère PFE Université de Blida, (2009).
- [16] Rosen, M.J.: Surfactants and interfacial phenomena, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New Jersey (2004).

- [17] Morelli, j.j. ; Szajer g. : Surfactants Analysis of *Surfactants* : Part I. J. Surfact. *Deterg*, 3, 4: 539-552 (2000).
- [18] Chitour, C.E: Physico-chimie des surfaces 3emeEdition, (2011).
- [19]I.U.P.A.C: Manual of symbols and Terminology for physicochemical Quantities and Units, Pure and Applied Chemistry, 31, 579, (1972)
- [20] Bourrel, M.; Shechter, R.S.: Microemulsions and related systems: Formulation, solvency, and physical properties. Surfactant Science Series, Vol.30, Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1988).
- [21]Schulman, j.h.; cokbain e.g., *Trans Farad: Soc.*36, 651, (1940).
- [22] Verzaro, F.; Bourrel, M.; Chambu, C.: Solubilization in microemulsions, in: Surfactants in Solution, Mittal K L, Bothorel P (eds) Plenum Press, New York, 1137-1157(1986).
- [23] Pore, J. : Emulsion, Microémulsion, Emulsions multiples, Edition technique des industries des corps gras, (1992).
- [24] Marcou, L. : Les alkyl benzènes sulfonâtes .Génie des Procédés, Technique de l'ingénieur, *J* 6 125, (2005).
- [25] Laurier, L.; Charmm, S.: Emulsion fundamentals and applications in the petroleum Industry Edition American chemical society, Washington DC, (1992).
- [26] Puisieux, F. ; Seiller, M. : Les Systèmes Dispersées, Agents de Surface et Emulsion, Galenica5, (1983).
- [27] Jayakrishnan , a.; Kalaiarasi, k.; Shah ,d.o .: Microemulsions: Evolving technology for cosmetic application. J.soc.cosmt. Chem, 34- 335 (1983).
- [28] Canselier ,J.P. ; Frances, C. : Les Agents Tensioactifs dans les Procédés chimiques (opérations de séparation).Toulouse *N* 329, ( 2005)
- [29] Moulik, S.P.; Paul, B.K.: A structure, dynamics and transport properties of micro emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78-195, (1998).
- [30] Pinna, N.; Weiss, J.; Urban, M. P.; Pileni, A. M.: Le système Micellaire Inverse, (2003).
- [31] Prince, L.M.: A theory of Aqueous Emulsions, *Journal of colloid and interface science. P* 165- 173, (1967).
- [32] Zhao, B.; Zhu, L.; Gao, Y.: A novel solubilization of phenanthrene using winsor I microemulsion-based sodium castor oil sulphate. *J. Hazard. Mater.* 119, 205-211 (2005).
- [33] Berthod, A. : Mise au point structures physico-chimique des milieux disperses, Micelles, Emulsions et Microémulsion, *journal de chimie physique*, 80, N 5, (1983).
- [34] Conselier, J.P.I. ; Poux M. : Procédés d'émulsification, Mécanisme de formation d'émulsions, *Technique de l'ingénieur .J2* 152, (1979).

[35] Salager, J.L.; Anton, R.E.; Sabatini, D.A.; Harwell, J.H.; Acosta, E.J.; Tolosa, L.I.J.: Enhancing solubilization in microemulsions-State of the art and current trends. *J. Surfact. Deterg.* 8, 3-21 (2005).

[36] Page, C.A.; Bonner, J.S.; Sumner, P.L.; Autenrieth, R.L.: Solubility of petroleum hydrocarbons in oil/water systems. *Mar. Chem.* 70, 79-87 (2000).

[37] Tehrani-Bagha, A.R.; Singh, R.G.; Holmberg, K.: Solubilization of two organic dyes by anionic, cationic and nonionic surfactants. *Colloid Surf. A.* 417, 133-139, (2013).

[38] Shah, D.O.; Schechter, R.S. Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding. Some physicochemical aspects of microemulsion flooding: a review, Academic Press, New York 383-347(1977).

[39] Shinoda, K.; Friberg, S.: Microemulsions: Colloidal aspects. *Advances in Colloid and Interface Science.* 4 281-300 (1975).

[40] Shah, D.O.; Schechter, R.S. Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding. Some physicochemical aspects of microemulsion flooding: a review, Academic Press, New York (1977), pp 383-347.

[41] Bera, A.; Ojha, K.; Mandal, A.; Kumar, T.: Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine-oil system” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 383 114-119(2011).

[42] Bera, A.; Ojha, K.; Kumar, T.; Mandal, A.: Phase Behavior and Physicochemical Properties of (Sodium DodecylSulfate + Brine + Propan-1-ol + Heptane) Microemulsions” *J. Chem. Eng. Data*, 57 (3) 1000-1006 (2012).

## **Remerciements**

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le Tout- Puissant, pour m'avoir donné la force et la patience.

Je tiens à remercier en premier lieu mon Promoteur Mr Moulai Mostefa pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements.

Je tiens à remercier aussi Mr Rahal, mon co-promoteur pour ses conseils, ses discussions enrichissantes, ses orientations et ses encouragements.

Je remercie sincèrement les membres du Jury pour avoir accepté et pris le temps de juger ce travail.

Je tiens à remercier aussi tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu, de près ou de loin, durant la réalisation de ce travail