

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

**Etude des interactions des mélanges binaires
polymériques : Caractérisation physico-chimique et
rhéologique**

Présenté par :

Benyahia Selma

Tachouche Hafsa

Encadré par :

Promotrice : Dr.Belhadji

co-encadré par : Dr.Ayachi

Année universitaire 2022/2023

RESUME

Le but de ce travail est de réaliser une étude sur un mélange binaire de polymère afin de combiner les caractéristiques des deux polymères à savoir l'alginate de sodium et l'hydroxypropylméthylcellulose. Cette association aura pour conséquences la formation d'un mélange visqueux. Plusieurs mélanges binaires ont été préparés à différents ratios pour lesquels nous avons étudié l'effet de la variation du pH et de la force ionique. Ces mélanges vont faire l'objet d'une caractérisation physico-chimique et rhéologique afin d'évaluer l'effet du pH et la force ionique sur les propriétés des différents mélanges polymériques considérés.

Mots clés : Alginate-Na, HPMC, interaction, rhéologie, force ionique, pH.

ملخص

الغرض من هذا العمل هو إجراء دراسة على خليط ثنائي من البوليمر من أجل الجمع بين خصائص البوليمرين وهما ألبينات الصوديوم وهيدروكسي بروبيل ميثيل سلولوز. سيؤدي هذا الارتباط إلى تكوين خليط لزج. تم تحضير العديد من الخلائط الثنائية بنسب مختلفة درسنا لها تأثير تغير الأس الهيدروجيني والقوة الأيونية. ستكون هذه المخاليط موضوع توصيف فيزيائي كيميائي وانسيابي من أجل تقييم تأثير الأس الهيدروجيني والقوة الأيونية على خصائص الخلائط البوليمرية المختلفة التي تم النظر فيها.

الكلمات المفتاحية ألبينات الصوديوم , هيدروكسي بروبيل ميثيل سلولوز , التفاعل , الريولوجيا , القوة الأيونية , الأس الهيدروجيني .

ABSTRACT

The purpose of this work is to carry out a study on a binary mixture of polymer in order to combine the characteristics of the two polymers namely sodium alginate and hydroxypropylmethylcellulose. This association will result in the formation of a viscous mixture. Several binary mixtures were prepared at different ratios for which we studied the effect of varying pH and ionic strength. These mixtures will be the subject of a physicochemical and rheological characterization in order to evaluate the effect of pH and ionic strength on the properties of the different polymeric mixtures considered.

Keywords: Alginate-Na, HPMC, interaction, rheology, ionic strength, pH.

Remerciements

Dieu merci pour avoir donné la volonté, la santé et le courage sans lesquels. Ce travail n'aurait pas été réalisé.

Un grand remerciement aux très chers parents pour leur soutien et leur encouragement tout au long de nos études mille merci.

*Nous remercions de façon particulière Madame **BELHADJI LINDA** ; qui nous a encouragées et nous a conseillée tout au long de la préparation de ce mémoire.*

*Nous ne manquerions pas de remercier Madame **Ayachi Nabila** d'avoir co-dirigé notre travail.*

Nous remercions les membres de jury qui ont accepté de juger notre travail.

Sans oublier tous les professeurs qui nous ont donné

Le savoir durant toutes ces années.

Nous exprimons nos remerciements à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce

Travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents

A mes sœurs: Chafia et Chahinaz

A mes frères: Said et Oussama

A tous mes amis et à mes proches

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

À mes chers parents

À mon fiancé : Abdennour

À mes sœurs : Hayet, Sabrina, Soraya, Amina et Nada

À mes frères : Tayeb, Boudjmaa et Ahmed

À mes neveux : Sami et Miral

À tous mes amis et à mes proches (Selma)

TABLE DES MATIRES

RESUME

TABLE DES MATIRES

LISTE DES ABREVIATIONS

Listes des Figures

Listes des Tableaux

Introduction 1

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Interaction polymère-polymère 4

I.2. Nature des interactions 6

I.2.1. Interactions électrostatiques..... 7

I.2.2. Liaisons hydrogène 8

I.2.3. Interactions de van der Waals 8

I.2.4. Interactions hydrophobes 10

I.3. Mélange de polymères..... 11

I.3.1. Définition des Mélanges Polymériques 11

I.3.2. Stabilité des mélanges de polymères 11

I.3.3. Rhéologie de polymères en mélange 13

I.3.4. Comportement des mélanges de biopolymères..... 14

I.4. Paramètres physico-chimique influençant la formation des complexes polymères-polymères 14

I.4.1. Influence du pH..... 15

I.4.2. Influence de la force ionique..... 15

I.5. Polysaccharides 16

I.5.1. La cellulose 16

I.5.1.1. Hydroxypropyl méthyl cellulose (HPMC)..... 17

I.5.2. Alginate de sodium 19

I.6. Rhéologie..... 23

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction 26

II.2. Matériel 26

II.2.1. Matières utilisées	26
II.2.2. Équipement :.....	28
II.2.2.1. Équipements UV-Visible.....	28
II.2.2.2. Rhéomètre Anton Paar MCR 302.....	29
II.2.2.3. Microscope optique.....	29
II.2.2.4. Autres équipements.....	30
II.3. Méthodes	30
II.3.1. Méthodes de préparation de solutions d’alginate de sodium et de HPMC.....	30
II.3.2. Préparation des mélanges binaires (Alg-Na/HPMC)	31
II.3.3. L’effet de la force ionique	31
II.3.4. L’effet du pH	31
II.3.4. Méthodes de caractérisation	32
II.3.4.1. Méthodes de caractérisation des mélanges binaires (Alg-Na/HPMC)	32
CHAPITER III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires.....	35
III.1.1. Observations et interprétation des résultats de l’aspect macroscopique et microscopique	36
III.2. Etude des mélanges binaires Alg-Na / HPMC.....	41
III.2.1. Variation de l’absorbance des mélanges binaires Alg-Na / HPMC à 600nm en fonction du pH et du ratio	41
III.2.2: Variation de l’absorbance des mélanges binaires Alg-Na / HPMC à 600nm en fonction du pH et du ratio avec force ionique.....	42
III.3. Caractérisation rhéologique des mélanges binaires Alg-Na/HPMC à différents ratios sans forces ionique.....	45
III.3.1. Courbe d’écoulement	45
III.3.2. Caractérisation rhéologique des mélanges binaires Alg-Na/HPMC de la viscosité initiale à différents ratios et à différents pH sans forces ionique	46
III.3.4. Comportement viscoélastique	48
CONCLUSION GENERALE	53
Les références.....	55
LES ANNEXES	62

LISTE DES ABREVIATIONS

Abs : Absorbance

Alg-Na : Alginate de sodium

C : Concentration critique

c* : Concentration critique de recouvrement

CMC : Carboxy Méthyl cellulose

FI : Force ionique

G' : Module élastique

G'' : Module visqueux

η_0 : Viscosité

K' = constante de Huggins

HPMC : Hydroxy Propyl Méthyl Cellulose

MP : Matières premières

NaCl : Chlorure de sodium

pH : Potentiel hydrogène

pKa : L'indication de la constante d'acidité

R : Ratios

Listes des Figures

Figure I. 1: Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*), séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) et concentré.	5
Figure I. 2 : Les différents types d'interactions entre polymères. (a) interaction électrostatique, (b) liaison hydrogène, (c) interaction hydrophobe, (d) interaction de Van der Waals et (e) interactions π	7
Figure I. 3: Exemples de schémas de liaison H a) dans un polysaccharide ; b) dans une protéine.	8
Figure I. 4: Interaction de Keesom dans un polyester linéaire.	9
Figure I. 5: Interaction de Debye dans un polyester insaturé.	9
Figure I. 6: Les différents comportements du mélange de polymères en solution.	12
Figure I. 7: Représentation schématique d'une chaîne de cellulose.....	16
Figure I. 8: Présentation de la poudre du polymère Hydroxypropyl méthyl cellulose.....	17
Figure I. 9: Structure moléculaire de l'hydroxypropyle méthyle cellulose ou R peut être H. CH ₃ ou CH ₃ CH-(OH)-CH ₂	18
Figure I. 10: Schémas montrant certains types d'algues : De gauche à droite : <i>Macrocystis pyrifera</i> (a), <i>Laminaria hyperborea</i> (b) et <i>Laminaria digitaria</i> (c).	19
Figure I. 11: Structure des alginates montrant la présence de plusieurs blocs a) Monomères mannuroniques (M) et guluroniques (G); b) polymères-guluroniques GG et mannuroniques MM; e) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.....	21
Figure I. 12: Gélification ionotropique de l'alginate. Modèle "egg-box".	22
Figure II. 1: Alginate de sodium.....	26
Figure II. 2: Poudre de l'HPMC.	27
Figure II. 3: Appareil UV- Visible.	28
Figure II. 4: Rhéomètre Anton Paar MCR 302.	29
Figure II. 5: Microscope (LEICA DM500).	30
Figure III. 1: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour différents ratios Alg-Na/HPMC sans force ionique	41

Figure III. 2: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 3/0 FI:(KCl, Na ₂ S ₂ O ₃) 0,1M.....	42
Figure III. 3: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 0/3 FI : (KCl Na ₂ S ₂ O ₃) 0,1M	42
Figure III. 4: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1/2 FI : (KCl Na ₂ S ₂ O ₃ , NaCl) 0,1M.....	43
Figure III. 5: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 2/1 FI : (KCl Na ₂ S ₂ O ₃) 0,1M	43
Figure III. 6: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1.5/1.5 FI : (KCl Na ₂ S ₂ O ₃) 0,1M	44
Figure III. 7: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à différents ratios.	45
Figure III. 8: Variation de la viscosité initiale η_0 de R 1/2 en fonction du pH.	46
Figure III. 9: Variation de la viscosité η_0 de R 2/1 en fonction du pH.	46
Figure III. 10: Variation de la viscosité η_0 de R1.5/1.5 en fonction du pH.	47
Figure III. 11: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R3/0.	48
Figure III. 12: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R0/3.	48
Figure III. 13: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1/2.	49
Figure III. 14: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R2/1.	49
Figure III. 15: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1.5/1.5.	50
Figure III. 16: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1/2 avec une force ionique Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1M.....	51
Figure III. 17: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1/2 avec une force ionique KCl.	51
Figure III. 18: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1/2 avec une force ionique NaCl.	52

Listes des Tableaux

Tableau I. 1: Propriétés et principale découvertes D'HPMC.....	19
Tableau I. 2: Application de l'alginate dans différents types d'industries.....	23
Tableau II. 1: Les propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium.....	26
Tableau II. 2: Les propriétés physico-chimiques de l'HPMC.....	27
Tableau II. 3: Concentrations de MP utilisées dans les essais de préparation de différents ratios	28
Tableau II. 4: Autre équipement utilisés.	30
Tableau III. 1: Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires sans forces ionique.	35
Tableau III. 2: Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires avec forces ionique $Na_2S_2O_3$	37
Tableau III. 3: Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires avec forces ionique (KCl).....	39
Tableau III. 4: Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires avec forces ionique (NaCl)	40

Introduction

Les interactions moléculaires sont omniprésentes et s'expriment dans tous les états de la matière. Dans le domaine de la physico-chimie des polymères, de nombreux travaux s'intéressent à l'étude des interactions moléculaires dite « faibles » dans la matière molle. Ces interactions non-covalentes et de faible énergie comparée aux liaisons covalentes, sont pour la plupart d'entre elles réversible. [1]

Les mélanges de polymères en solution aqueuse conduisent généralement à trois types de phénomènes : une miscibilité totale, une séparation de phase ségrégative lorsque l'interaction entre le solvant et un des polymères est forte ou une séparation de phase associative lorsque l'interaction entre les deux polymères est forte. Ce dernier phénomène est appelé la coacervation complexe [2, 3].

Cette coacervation est dépendante des conditions environnementales comme le pH, la force ionique, la température, la concentration en polymères [4–10] ...

Pour ce faire, deux polysaccharides ont été sélectionnés pour leur mise au point, il s'agit de l'alginate de sodium (Alg-Na) et de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC).

L'HPMC est un polymère synthétique dérivé de la cellulose, largement utilisé pour ses propriétés gélifiantes, adhésives et de contrôle de la libération de médicaments. L'alginate de sodium, quant à lui, est un polymère naturel extrait d'algues brunes, réputé pour sa capacité à former des gels en présence de calcium. [11]

Les interactions entre l'HPMC et l'alginate de sodium sont principalement dues à des mécanismes tels que les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes.

L'objectif de notre étude est de réaliser une étude sur un mélange binaire de polymère afin de combiner les interactions entre l'alginate de sodium et l'HPMC et de voir l'effet de la variation du pH et de différentes force ionique (Thiosulfate de sodium, chlorure de sodium et chlorure de potassium).

A cet effet une caractérisation physico-chimique et rhéologique a été faite dans le but d'évaluer l'effet du pH et la force ionique sur les propriétés des différents mélanges polymériques étudiés.

Le présent manuscrit est subdivisé en trois chapitres, comme suit :

- ❖ Le premier chapitre présente une étude bibliographique introduisant en premier lieu la présentation des nature des interactions (interaction électrostatique, liaison hydrogène, interaction hydrophobe et interaction de Van der Waals). En second lieu, présentation des mélanges polymériques (definition, Stabilité, Influence de pH et de la force ionique ...etc). Et enfin la présentation des matières premières utilisées (alginate de sodium et l'HPMC) et l'association entre elles.
- ❖ Le second chapitre, est consacré à l'étude expérimentale une présentation de la partie matériel et méthodes utilisées pendant l'expérimentation. ainsi que les techniques de caractérisation employées dans ce travail.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et à leurs interprétations et discussions.
- ❖ Enfin, nous terminons par une conclusion générale, qui regroupe l'essentiel des résultats trouvés suivi par des perspectives envisagés.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Interaction polymère-polymère

Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère – solvant, et des interactions polymère – polymère à partir d'une certaine concentration critique. Les solutions aqueuses de CMC sont bien décrites dans la littérature, notamment en termes de comportement rhéologique et d'interaction CMC - solvant et également chaîne – chaîne [12-17].

Les interactions entre les chaînes, définissent les notions d'enchevêtrement et de régime de dilution. Dans le cas d'un polymère en solution, lorsqu'on augmente sa concentration dans le solvant, les interactions de volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Ces chaînes se rapprochent progressivement jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement, notée c^* . Cette concentration est appelée "concentration de recouvrement géométrique", elle marque la limite entre deux domaines, semi-dilue, et dilue [18]. Dans le régime semi-dilue, les chaînes peuvent se toucher et s'enchevêtrer pour former un réseau transitoire. Le régime semi-dilue peut se diviser en deux sous régimes : "non enchevêtré" et "enchevêtré" [19].

Lorsque la concentration en polymère C est inférieure à la concentration critique ou de recouvrement géométrique ($c < c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (figure I-1).

Lorsque les polymères sont de même nature, on observe des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux. Ces deux cas d'interaction sont dus au fait que certains polysaccharides qui s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent en fonction du temps. [19]

Ils se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associés à un autre type de polysaccharides [18].

Dans le cas où la concentration du polymère est supérieure à la concentration critique ($c > c^*$) (figure I-1). Des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère - polymère deviennent prédominantes.

L'étude rhéologique des solutions de polysaccharides permet aussi de déterminer leur concentration critique de recouvrement C^* . Quand C^* est atteint, des enchevêtrements de polysaccharides entrent en jeu et les polymères sont plus sensibles à un stress physique. Cela se traduit par une augmentation de la viscosité de la solution. La C^* d'un polysaccharide obtenu en traçant la relation $\log \eta_{sp} = f(\log C)$, η_{sp} étant la viscosité spécifique mesurée à l'état de la concentration du polymère.

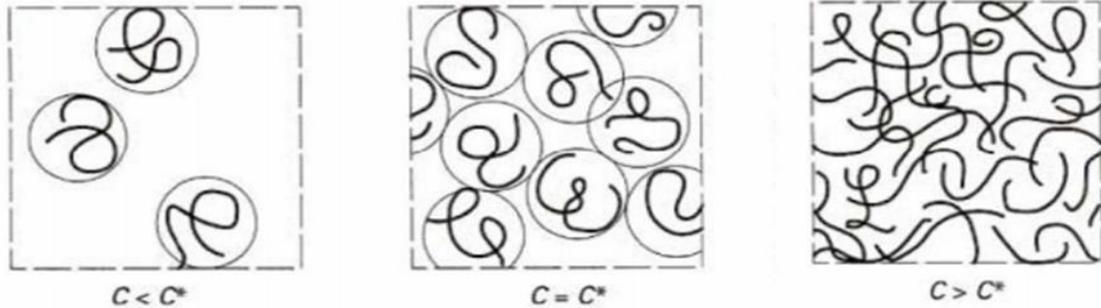


Figure I. 1: Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*), séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) et concentré.

On définit une deuxième concentration critique, c^{**} , de transition entre le régime semi-dilué et le régime concentré. Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué.

D'une manière générale, $c^{**} [\eta]$ est voisin de 10, soit $c^{**}/c^* \approx 10$ [20,21].

La viscosité intrinsèque d'un polymère notée $[\eta]$ représente la perturbation de l'écoulement de la solution due à une seule macromolécule isolée. C'est une grandeur microscopique. On définit $[\eta]$ de selon l'équation (1) suivante :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{C \eta_0} \dots\dots\dots(1)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{C \eta_0}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Avec :

η_0 : Viscosité absolue du solvant pur (Pa. s), dans notre cas, la viscosité de l'eau (Pa .s).

η_r : Viscosité relative

η_{SP} : Viscosité spécifique

η_{red} : Viscosité réduite

η : Viscosité intrinsèque (ml/g)

La viscosité intrinsèque est obtenue par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite. Elle rend compte du volume hydrodynamique occupé par une macromolécule dans le solvant considéré. Elle est exprimée en ml/g.

Cette variation linéaire $\eta_{sp}/C=f(C)$ est obtenue à partir de l'équation (2) de Huggins :

$$\eta_{sp}/C= [\eta]+ k'[\eta]^2C \dots\dots\dots(2)$$

Avec k' = constante de Huggins.

Sur la représentation de Huggins ($\eta_{sp}/C= f(C)$), la viscosité intrinsèque est obtenue en prenant la valeur de l'ordonnée à l'origine. La pente est représentative du paramètre d'Huggins (k'). Par ailleurs, la viscosité intrinsèque est directement proportionnelle au volume hydrodynamique des macromolécules en solution. La constante de Huggins traduit les interactions polymère-polymère [22].

I.2. Nature des interactions

Différents types d'interactions sont susceptibles de s'établir lorsque deux polymères sont mélangés en solution. Ces interactions peuvent avoir différentes portées et être de différentes énergies.

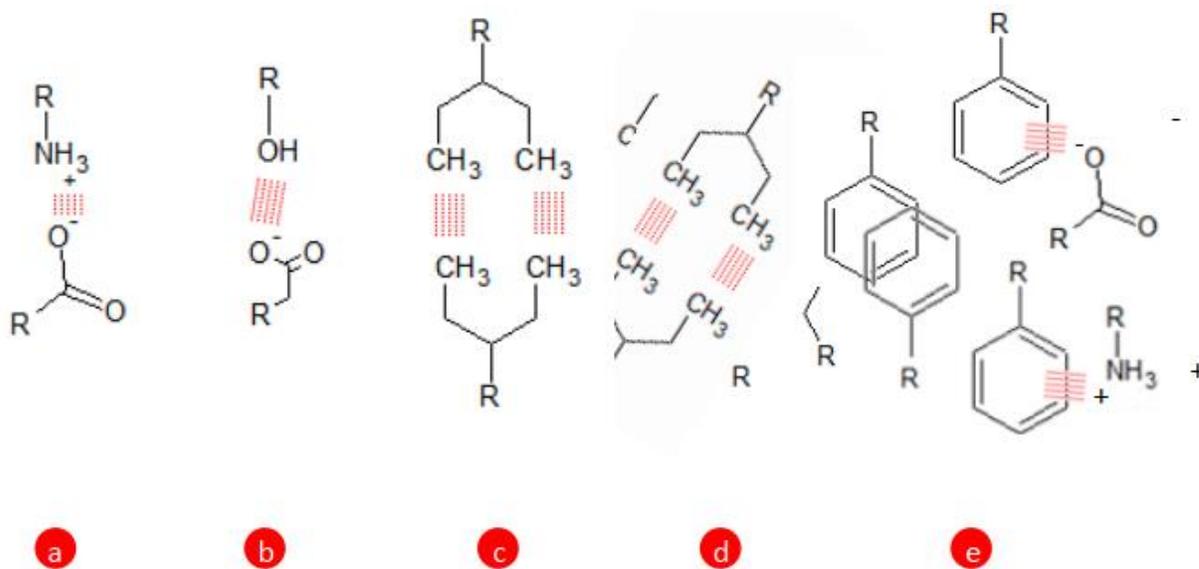


Figure I. 2 : Les différents types d'interactions entre polymères. (a) interaction électrostatique, (b) liaison hydrogène, (c) interaction hydrophobe, (d) interaction de Van der Waals et (e) interactions π (Adapté de [23]).

I.2.1. Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques sont importantes dans le cas où les biopolymères portent des charges électroniques. De manière générale, deux biopolymères de charge nette globale identique vont avoir tendance à se repousser. Lorsqu'ils portent des charges opposées, une attraction sera plus probable [24]. Cependant, même si un biopolymère porte une charge nette globale positive, la répartition des charges n'est généralement pas homogène sur tout son squelette et des zones chargées peuvent apparaître [25].

Ces zones peuvent alors interagir avec des zones de charge opposée d'un autre biopolymère et conduire à une agrégation. Il est important de noter que la charge nette globale des biopolymères peut être modifiée en fonction du pH du milieu. Les polysaccharides peuvent avoir un pKa qui indique les charges portées par les groupements acido-basiques. De la même manière [26], La force ionique et la nature des ions du système peut être un levier pour contrôler les interactions électrostatiques. Lorsque les charges des deux polymères se neutralisent, la charge du complexe obtenu est nulle, formant des complexes insolubles, conduisant à une phase pauvre en polymères et à une phase riche en polymères ayant interagi [27,28]. Lorsque deux polymères de charge identique sont mélangés, ce sont donc les interactions électrostatiques qui

sont responsables de la séparation de phase ségrégative. Malgré l'influence de tous les types d'interaction possibles, la majeure partie des systèmes assemblés à base de polymères est fondée sur les interactions électrostatiques.

I.2.2. Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes ont lieu entre un atome d'hydrogène porté par un atome fortement électronégatif et un autre groupement moléculaire possédant également un atome fortement électronégatif (**Figure I.3**).

Ce sont par conséquent des interactions directionnelles [29]. Dans les systèmes présentant des liaisons H telles que OH---H, ce qui est le cas pour les polysaccharides, la distance d'une telle liaison est évaluée à $2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Elles sont responsables des cohésions particulièrement élevées dans les systèmes polymères polysaccharides (rhéologie : comportement en solution).

Ce genre d'interaction est plutôt fort mais son intensité diminue avec l'augmentation de la température [30].

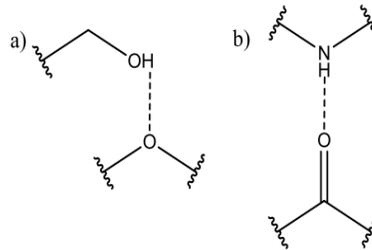


Figure I. 3: Exemples de schémas de liaison H a) dans un polysaccharide ; b) dans une protéine.

I.2.3. Interactions de van der Waals

Ce sont des forces d'attraction entre dipôles qui peuvent avoir différentes origines.

a. Forces de Keesom

Les forces de Keesom correspondent à l'attraction mutuelle de deux dipôles permanents.

L'énergie de l'interaction (ϵ_K) est donnée par la relation [31] :

$$\epsilon_K = -\frac{2\mu^4}{3RT} r^{-6} \dots\dots\dots(3)$$

dans laquelle

μ : est le moment dipolaire du groupement moléculaire polarisé,

r : la distance interdipolaire,

R : la constante des gaz parfaits et

T : la température absolue.

On rencontre ces interactions dans les polymères qui possèdent des groupements polaires.
L'énergie de cohésion correspondante varie de $\sim 0,5$ à 3 KJ. mol^{-1} .

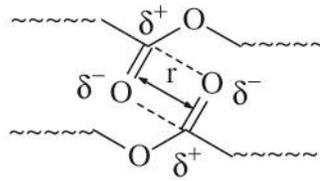


Figure I. 4: Interaction de Keesom dans un polyester linéaire.

δ^- et δ^+ représentent les charges partielles.

b. Forces de Debye

Les forces de Debye (ou forces d'induction) correspondent à l'attraction mutuelle d'un dipôle permanent avec le dipôle qu'il induit sur un groupement moléculaire polarisable voisin [31] :

$$\epsilon_K = -2\alpha\mu^4 r^{-6} \dots\dots\dots(4)$$

α étant la polarisabilité du groupement moléculaire polarisable.

L'énergie de cohésion correspondante varie de $0,02$ à $0,5 \text{ KJ. mol}^{-1}$.

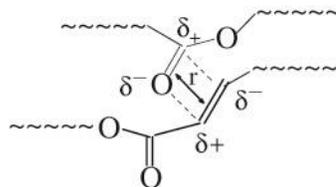


Figure I. 5: Interaction de Debye dans un polyester insaturé.

c. Forces de London

Les forces de London (ou forces de dispersion) résultent de la dissymétrie de la configuration électronique instantanée des atomes. L'énergie développée entre deux dipôles instantanés est donnée par [31]:

$$\varepsilon_L = -\frac{3}{2} \left[\frac{a_1 a_2 I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \right] r^{-6} \dots \dots \dots (5)$$

La relation dans laquelle

α_1 et α_2 : représentent les polarisabilités des groupements interactifs

I_1 et I_2 : les énergies d'ionisation correspondantes.

Ces forces sont plus énergétiques que les précédentes (**0,5 à 30 $KJ.mol^{-1}$**) [30] et interviennent dans tous les composés, en particulier ceux qui ne possèdent pas de groupements polaires.

I.2.4. Interactions hydrophobes

Les interactions hydrophobes (Figure I.2 c) sont des interactions qui favorisent le regroupement de molécules non polaires générées par des interactions entre des molécules polaires. Elles peuvent ainsi être qualifiées d'indirectes. Les molécules apolaires ne participent ni aux liaisons hydrogène, ni aux liaisons ioniques. Les interactions entre ces molécules et l'eau sont donc moins favorables que les interactions entre molécules d'eau. Les molécules d'eau en contact avec ces surfaces apolaires forment ainsi des « cages » autour de ces molécules apolaires. Lorsque deux molécules ou groupements apolaires sont proches, un phénomène d'attraction se produit. Les molécules d'eau qui les entourent sont libérées, favorisant la contribution entropique. Ces liaisons sont endothermiques. Les molécules apolaires ont donc tendance à se regrouper dans l'eau. L'énergie des liaisons hydrophobes est d'environ **2 à 15 $kJ.mol^{-1}$** [27]. Ces interactions sont favorisées lorsque la température augmente.

I.3. Mélange de polymères

La synthèse des mélanges de polymères a beaucoup d'avantages par rapport aux polymères primaires, puisque des caractéristiques spécifiques et des propriétés améliorées peuvent être obtenues systématiquement en variant la composition de ces mélanges.

De plus, élaborer un nouveau matériau à partir d'un mélange de polymères est moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère dont les propriétés sont inconnues, à partir d'un nouveau monomère [32]. Quoique la réalisation des mélanges n'est possible que si la chimie des polymères mélangés est relativement proche. Les mélanges de polymères possèdent les propriétés intrinsèques: chimiques, physiques, mécaniques, et morphologiques de chacun d'eux. Les avantages de chaque polymère peuvent être combinés en les mélangeant.

I.3.1. Définition des Mélanges Polymériques

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [33].

Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluri phasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [34].

I.3.2. Stabilité des mélanges de polymères

Lorsque deux solutions de polymères sont mélangées (dans un même solvant), plusieurs phénomènes peuvent se produire (**Figure I.6**). Les deux polymères peuvent être miscibles : le système est alors une solution homogène stable dans le temps. Dans le cas contraire, une séparation de phase peut se produire, notamment quand les deux polymères sont chargés de manière opposée. Deux types de séparation de phase sont généralement rencontrés. Une de ces séparations de phase est dite ségrégative lorsque les deux polymères se séparent en deux phases distinctes (**Figure I.6**). A l'opposé, la séparation de phase est qualifiée associative dans le cas où les deux polymères s'auto-assemblent, formant des « micro-phases » dispersées dans une phase continue composée du solvant et d'une faible concentration en polymères. Après un délai plus ou moins long, ces « micro-phases » sédimentent, formant une « macro-phase » riche en polymère (**Figure I.6**).

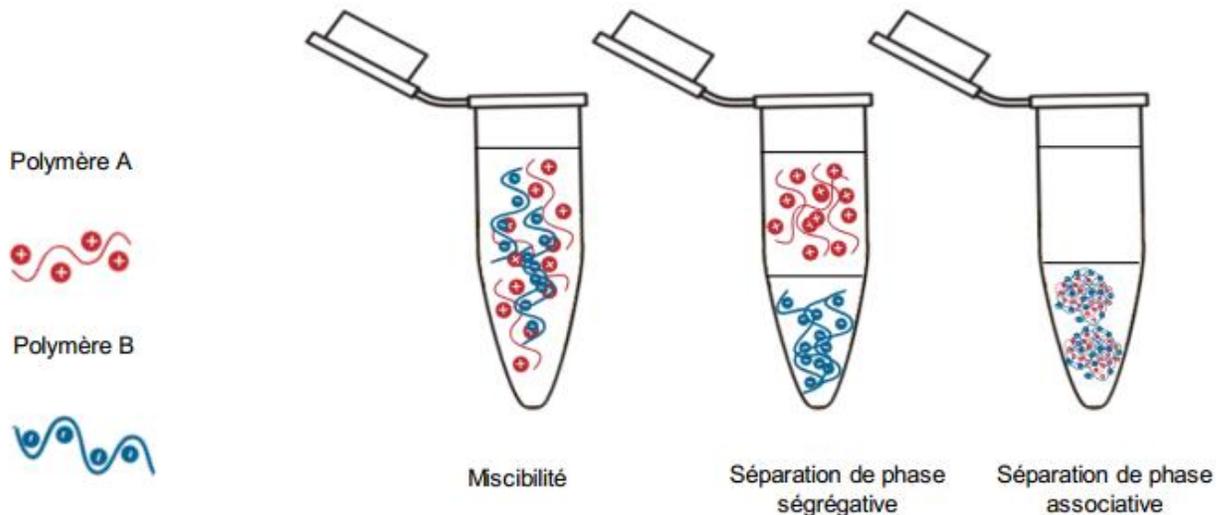


Figure I. 6: Les différents comportements du mélange de polymères en solution.

L'état final du mélange dépend ainsi des interactions entre les polymères et de leur affinité respective pour le solvant. Les affinités polymère-polymère et polymères-solvant définissent le type de mélange obtenu. Lorsque l'affinité polymère-polymère est plus importante que l'affinité polymère-solvant, cela donne lieu à une séparation de phase associative. Lorsque l'affinité entre les deux polymères est égale à l'affinité entre les polymères et le solvant, il y a miscibilité totale des polymères. Si les polymères sont incompatibles thermodynamiquement, l'affinité polymère-solvant est plus importante que l'affinité polymère-polymère. Ce phénomène génère une séparation de phase dite ségrégative, où chaque biopolymère tend à s'entourer de biopolymères du même type (**Figure I.6**). [1]

a. Miscibilité

La miscibilité est le cas où le mélange de deux polymères conduit à la formation d'une solution homogène et stable dans le temps. Ce phénomène se produit la plupart du temps dans le cas de solutions diluées, lorsque les interactions entre les deux polymères sont égales aux interactions entre les polymères et le solvant [36–39].

b. Séparation de phase ségrégative et associative

Lorsque deux polymères n'ont pas d'affinité l'un pour l'autre, leur mélange conduit à une séparation de phase ségrégative. Ce phénomène se rencontre particulièrement lorsque l'un des polymères n'est pas chargé, ou lorsque les deux polymères sont de même charge et conduisent donc à des phénomènes de répulsions.

Lorsque l'affinité entre les deux polymères est forte, la séparation de phase est dite « associative ». Elle conduit à la formation de complexes entre les deux polymères. La composition et la structure de ces complexes dépend principalement de la concentration et du ratio en polymères. Les complexes peuvent devenir denses et compacts, formant des agrégats insolubles qui précipitent ou former un réseau de poly électrolytes qui interagissent, dispersés dans une phase continue composée majoritairement de solvant. Ces deux types de séparation de phase peuvent s'expliquer par la théorie de Flory Huggins [40–42].

Dans le cas de la séparation de phase ségrégative, la composition des phases est asymétrique : chacune d'elles est enrichie en l'un des deux polymères. Dans le cas de la séparation de phase associative, l'une des phases est concentrée en un mélange des deux polymères et l'autre phase contient essentiellement le solvant. Ce phénomène est souvent appelé « coacervation complexe » à tort, car dans le cas de la coacervation complexe, la phase concentrée correspond à des gouttes d'eau riches en polymères, ce qui n'est pas nécessairement le cas de la séparation de phase associative : les complexes formés peuvent être des agrégats solides de structure aléatoire [42].

I.3.3. Rhéologie de polymères en mélange

On retrouve dans la littérature de nombreux exemples de comportement rhéologique des mélanges de polymères. Dans le cas le plus simple, les mélanges immiscibles binaires sont considérés dans le domaine viscoélastique linéaire, c'est-à-dire, à faibles déformations. Les mesures sont généralement faites en mode oscillatoire. Les viscosités complexes des phases peuvent généralement être adéquatement décrites par un modèle à un temps caractéristique, comme le modèle de Carreau-Yasuda. Les modules dynamiques suivent le comportement typique des fluides de Maxwell. À basses fréquences, le module élastique G' est proportionnel à ω^2 alors que le module visqueux G'' est proportionnel à ω .

Dans le cas des mélanges, les viscosités complexes ne peuvent plus être représentées par les modèles classiques car ils ne comportent qu'un seul temps caractéristique. Dans le cas où les inclusions sont moins visqueuses que la matrice, on observe un épaulement du module élastique G' dans la zone des basses fréquences. Cette augmentation d'élasticité est attribuée à la déformabilité des gouttelettes [43,44].

La zone terminale des mélanges est déplacée vers les basses fréquences par rapport aux zones terminales des phases pures. En général, dans le cas où les inclusions sont plus visqueuses que la matrice, l'épaulement de G' à basses fréquences n'apparaît pas, confirmant le rôle de la déformabilité des inclusions [45]. Ce type de comportement est décrit adéquatement par le modèle de Palierne [46]. À hautes fréquences, le comportement rhéologique du mélange est directement influencé par les propriétés de la matrice.

Les diagrammes Cole-Cole ou les spectres de relaxation permettent de mettre en évidence pour les mélanges l'apparition d'un deuxième mécanisme de relaxation. Avec des temps caractéristiques nettement plus longs que ceux des phases [47].

I.3.4. Comportement des mélanges de biopolymères

Les mélanges de biopolymères en solution aqueuse présentent soit une instabilité thermodynamique se traduisant macroscopiquement par une séparation de phase, soit, dans des cas plus rares, par une miscibilité des biopolymères dans des solutions diluées (interactions biopolymère-biopolymère égale à celles biopolymère-solvant et solvant-solvant) [48]. La compatibilité ou l'incompatibilité entre les biopolymères proviennent de la faible entropie de mélange des composés macromoléculaires, qui ne peut compenser des valeurs même très faiblement positives de l'enthalpie de mélange, défavorables à la stabilité de ce dernier. Lorsque la concentration des biopolymères augmente et dépasse une certaine valeur critique, la co-solubilité devient limitée entre les deux biopolymères et conduit à une séparation de phase [49]. La séparation de phase peut être soit de type ségrégatif soit de type associatif.

I.4. Paramètres physico-chimique influençant la formation des complexes polymères-polymères

La complexité de l'élaboration d'un modèle sur la coacervation a conduit à de nombreuses approches expérimentales sur des systèmes très variés. Toutefois, les paramètres étudiés sont souvent les mêmes : le pH, la force ionique, le ratio entre polymères (massique ou molaire), la température ou la concentration totale en polymères, systèmes présentés dans la littérature.

La plupart des études focalisent principalement sur le ratio entre polymères et le pH de coacervation. Si les systèmes étudiés diffèrent, les outils pour les étudier sont souvent proches.

Les études convergent vers une étape de formation de complexes solubles avant l'étape de coacervation à proprement parlé. Cette étape est suivie par la coacervation, étape de neutralisation des charges des deux polymères en présence. [50]

I.4.1. Influence du pH

Le pH est responsable de l'ionisation des macromolécules afin que des interactions électrostatiques puissent s'effectuer. Il contrôle l'ionisation des groupements des chaînes latérales, et des groupements carboxyliques des polysaccharides [51].

Les solutions d'alginate traitées à des pH inférieurs au pKa de l'acide uronique peuvent mener à la formation de gels dits « acides ». L'état gel, stabilisé par des liaisons hydrogène, est réversible et aboutit à une structure au comportement très proche des gels ioniques. Par exemple, les propriétés mécaniques du gel sont dépendantes du pourcentage d'unités G dans la chaîne alginate, comme dans le cas des gels ioniques [52].

I.4.2. Influence de la force ionique

Le nombre d'ions présents dans un mélange de biopolymères est un facteur très important affectant le phénomène de complexation car il intervient dans les composantes entropiques et enthalpiques de l'énergie libre de mélange [53].

À faible force ionique, le nombre de charges présentes sur le biopolymère est suffisant pour qu'il y ait des interactions électrostatiques. La libération des contre-ions lors de la complexation entre les macromolécules favorise le gain entropique de mélange et l'énergie libre électrostatique. De fortes concentrations salines produisent un effet inverse, les ions présents entrant alors en compétition avec les macromolécules et l'attraction électrostatique entre les biopolymères est réduite à cause de la diminution de charge nette de ces derniers pouvant aller jusqu'à supprimer totalement la coacervation complexe.

Cet effet est plus prononcé en présence d'électrolytes ou d'ions de valence supérieure à un. [54]

I.5. Polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, l'alginate, la chitine, et le chitosane.

Utilisés pour leurs propriétés techno-fonctionnelles dans les secteurs pharmaceutiques, cosmétiques, de l'industrie papetière, agroalimentaire, et dans l'extraction pétrolière [55].

I.5.1. La cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Cette macromolécule glucidique est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales. Élément constitutif majeur du bois, la cellulose est également un constituant majoritaire du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie.

La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose de configuration D, connectés selon une liaison glycosidique β , (1 \rightarrow 4) (**Figure I.7**). La masse molaire de la chaîne de cellulose varie de 50000 à $2,5 \times 10^6$ g.mol⁻¹, en fonction de son origine et du traitement d'extraction utilisé.

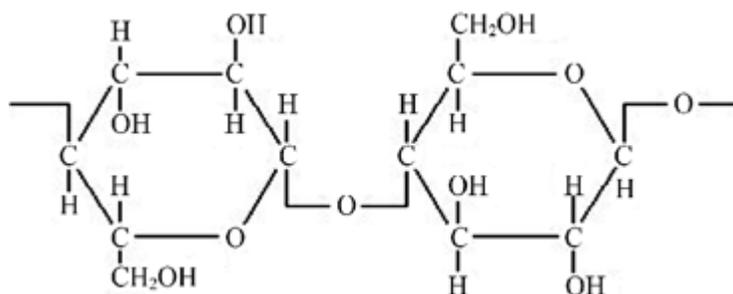


Figure I. 7: Représentation schématique d'une chaîne de cellulose.

A cause des interactions très fortes entre les chaînes, la cellulose native est fortement cristalline et insoluble dans l'eau. Pour améliorer sa solubilité dans l'eau et lui conférer des propriétés filmogènes, la cellulose peut être estérifiée ou étherifiée au niveau des fonctions hydroxyles libres pour aboutir à certains dérivés cellulosiques comme carboxyméthyl

cellulose (CMC), hydroxypropyl cellulose (HPC), hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC), La cellulose est très utilisée pour la formation de films flexibles et transparents, présentant des propriétés barrières à l'humidité et à l'oxygène non négligeables. Citons par exemple la cellophane qui domine le marché des emballages transparents. La cellophane est constituée de cellulose régénérée, obtenue par extrusion d'une dispersion visqueuse alcaline de xanthate de cellulose dans un bain acide. Le film est obtenu après traitement avec un agent plastifiant (glycérol) et séchage. [56]

I.5.1.1. Hydroxypropyl méthyl cellulose (HPMC)

L'Hydroxypropyl méthyl cellulose est une poudre fluide, sans odeur et sans goût. légèrement blanchâtre, fibreuse ou granuleuse, le JECFA [57]. a confirmé sa sécurité dans l'utilisation des aliments.



Figure I. 8: Présentation de la poudre du polymère Hydroxypropyl méthyl cellulose.

L'HPMC est une modification synthétique du polymère naturel 'la cellulose'. Plus précisément, il s'agit d'une modification de la cellulose alcaline, qui est produite lorsque la pâte de bois purifiée est traitée avec une solution à 18% d'hydroxyde de sodium. Des groupes éther méthylique et hydroxypropylique sont introduits dans la molécule en faisant réagir la cellulose alcaline avec du chlorure de méthyle et de l'oxyde de propylène, respectivement. Ces groupes ajoutés confèrent à la molécule ses propriétés uniques d'être solubles dans l'eau froide, tout en présentant une gélification réversible lorsqu'ils sont chauffés et refroidis [58,59].

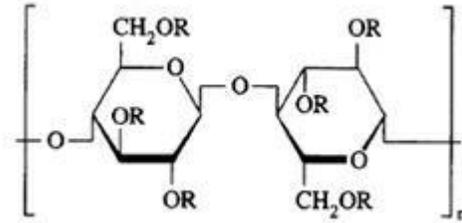


Figure I. 9: Structure moléculaire de l'hydroxypropyle méthyle cellulose ou R peut être H. CH₃ ou CH₃CH-(OH)-CH₂ [60].

a. Les applications d'HPMC

L'HPMC est largement utilisé dans les industries des produits alimentaires, des médicaments et des compléments alimentaires.

Les propriétés physiques et chimiques de HPMC décrites ci-dessus font de ces matériaux utiles dans l'industrie alimentaire en tant que stabilisants d'émulsions et de mousses, en remplacement de la graisse et en masse non calorique. Agent dans les aliments, comme barrière à l'huile et à la rétention d'humidité, et comme liant. HPMC confère peu ou pas de goût aux aliments) [61].

L'HPMC est un matériau bioadhésif, dispersant, émulsifiant, stabilisant, filmogène, et il est principalement utilisé comme liant, dans le pelliculage et comme matrice pour utilisation dans les formulations de comprimés à libération prolongée.

Des grades de viscosité élevée peuvent être utilisés pour retarder la libération de médicaments provenant d'une matrice à des concentrations de 10 à 80 % p/p dans les comprimés et capsules.

Tableau I. 1: Propriétés et principale découvertes D'HPMC.

Propriétés	Principales découvertes
<ul style="list-style-type: none"> • Poudre blanche, crémeuse, sans odeur et sans gout • M 10 000 -1 500 000 • Soluble dans l'eau froide, mais insoluble dans le chloroforme et l'éthanol • Viscosité () 3- 100 000 Mpa .s • Polymère non ionique . • Les solutions sont stables à pH 3.0 à 11.0 	<ul style="list-style-type: none"> • Capacité de formation de film à des concentrations de 2 – 20 % • Utilisé généralement pour la libération contrôlée et / ou retardée de la substance active • Libération initiale du médicament par éclatement suivie d'une diffusion lente ou prolongée du médicament

I.5.2. Alginate de sodium

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il a été découvert par E. C. Stanford, un pharmacien Britannique en 1881 dans l'algue brune *Laminaria digitata* [62]. Sous la forme d'acide alginique, il est l'un des constituants principaux de la paroi cellulaire et des espèces intracellulaires des algues brunes. A l'échelle industrielle, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes et couvre plus de 40 % de leur poids sec.

Ces microorganismes sont le *Macrocystis pyrifera* (aux Etats-Unis), le *Laminaria digitata*, le *Laminaria hyperborea* ou encore l'*Ascophyllum nodosum* (en Europe) comme le montre la (Figure I.10) ci-dessous.



Figure I. 10: Schémas montrant certains types d'algues : De gauche à droite : *Macrocystis pyrifera* (a), *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitaria* (c).

Certaines bactéries de type aérobies fixatrices d'azote (*Azotobacter vinelandii*) et celles pathogènes opportunistes (*Pseudomonas aeruginosa*) produisent également, elles aussi, de l'alginate. Cependant, les bactéries A de type (*vinelandii*) sont les seules qui produisent des alginates ayant des structures de type copolymères en blocs.

Généralement, le prix de l'alginate issu des algues brunes est inférieur à celui d'origine bactérienne mais la production du premier est soumise aux conditions climatiques et à la pollution. C'est pourquoi la commercialisation d'alginate issu des bactéries de type A (*vinelandii*) a connu un développement considérable ces dernières années [63]. Par ailleurs, certaines applications spécifiques requièrent une parfaite maîtrise de la structure de la chaîne polymère: celle-ci a été rendue possible par les récents progrès en génomique sur les bactéries *A. vinelandii* [64].

A cause de ses nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques (produits épaississants, stabilisants, gélifiants, formateurs de biofilms et l'encapsulation des cellules ou des enzymes), l'alginate de sodium est utilisé dans un large domaine d'applications industrielles notamment dans l'industrie pharmaceutique et le secteur agroalimentaire. [65].

1. Composition et structure chimique de l'alginate

Les alginates sont des copolymères linéaires constitués d'un enchaînement de résidus d'acides B-D mannuronique (M) et d'acides α -L-guluroniques (G) liés entre eux par des liaisons glycosidiques β (1-4) et α -(1-4). Les motifs M et G qui sont généralement organisés en blocs forment ainsi des séquences répétitives.

Comme présenté sur la (**Figure I.11**) ci-après, ces blocs forment des régions homopolymères de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une simple hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement permet de séparer ces blocs [66].

(formation d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voire à la formation d'un hydrogel.

Le pH de la solution joue aussi un rôle dans la solubilisation des alginate. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pKa de l'acide mannuronique (pKa=3,38) ou de l'acide guluronique (pKa= 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel [68].

La sensibilité des alginate vis-à-vis du pH de la solution dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la composition chimique et de la séquence des blocs. Les alginate contenant plus de sections alternées (blocs MG) précipiteront à des valeurs de pH plus faibles que les alginate contenant plus de blocs homogènes (poly-M et poly-G).

b. Mécanisme de gélification

La principale caractéristique de l'alginate est sa capacité à gélifier en présence de cations multivalents. Cette transition sol/gel n'est pas influencée par la température.

Les sels d'alginate sont solubles dans l'eau et sont capables de gélifier en présence de cations multivalents tels que les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} ou encore Al^{3+} grâce à la formation d'une jonction impliquant plusieurs chaînes polysaccharidiques. Cette interaction est décrite par le modèle « egg-box » dans lequel chaque ion divalent peut interagir avec deux résidus G adjacents ou appartenant à deux chaînes opposées (figure I.12) [69].

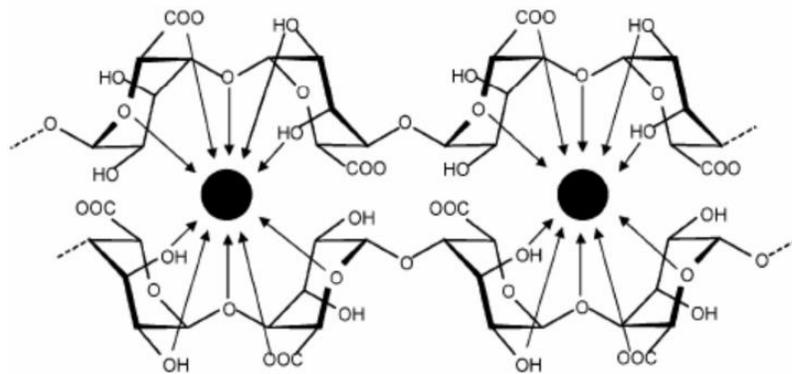


Figure I. 12: Gélification ionotrope de l'alginate. Modèle "egg-box".

3. Applications générales de l'alginate de sodium

L'alginate est utilisé dans de nombreux domaines (**tableau I.2**). Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc.

Tableau I. 2: Application de l'alginate dans différents types d'industries.

Domaines	Applications
La technologie Biomédicale	- Biomatériaux ; - Implants immunoisolés [70]. Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, effet hémostatique ; augmentation de la coagulation du sang ; favorisation de la croissance du tissu ; peau artificielle ; fils de suture/bandage; lentilles de contact).
La biotechnologie	- Immobilisation et l'encapsulation des cellules [71] des enzymes et les métaux lourds, matériaux stimulants de cellules végétales. Agents d'enrobage pour molécules actives, micro-organismes [72].
La chimie Industrielle	- Textile: alginates inertes par rapports aux colorants et aux fibres, utilisés pour l'impression (fixation des colorants et contrôle de leur migration) ; papier: traitement de surface des papiers (coloration, glaçage, couchage des papiers de luxe). - Traitements des eaux de surface: élimination des matières en suspension (coloration, turbidité)[73]. Enrobage des bâtons de soudure (protection du fil de métal contre l'oxydation).
Cosmétique et Pharmaceutique	- Masques (soins du visage) ; pâtes dentifrices, empreintes dentaires (produit de moulage) ; sirops, lotions, pommades (traitement brûlures et blessures), compresses, pansements, [74]. - Transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques (traitement de l'acné) [75].
Industrie alimentaire	- Glaces, crèmes glacées, nappage et crème pâtissier: gelée de fruits, entremets et desserts: fromages frais, mousses parfumées. - Gâteaux de riz, stabilisateurs des émulsions de type huile-eau: assaisonnements et sauces (mayonnaise, vinaigrette, ...) [76].
Autres	- Incorporation dans le latex, les peintures, les plâtres de moulure, les certains produits horticoles, certaines bombes aérosols...

I.6. Rhéologie

La rhéologie est définie comme étant l'étude de l'écoulement ou de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte de cisaillement. La rhéologie concerne donc principalement l'étude du comportement des liquides visqueux ou viscoélastiques. Elle peut cependant

permettre dans une certaine mesure la caractérisation de matériaux mous élastiques tels que les gels.

La rhéologie en mode écoulement permet les mesures de viscosité, tandis que le mode dynamique dans le domaine de linéarité des propriétés viscoélastiques permet l'accès aux propriétés mécaniques (évaluation des modules de viscosité (G'') et d'élasticité (G')).[77]

1. La viscoélasticité

Tous les liquides présentent des propriétés visqueuses, certains possédants une structure complexe peuvent également présenter des propriétés élastiques. Ce comportement se manifeste notamment lorsqu'on applique ou lorsqu'on supprime brutalement un cisaillement par l'apparition d'un régime transitoire pendant lequel la structure de l'échantillon évolue avant de se stabiliser. La détermination des propriétés viscoélastiques de certains matériaux passe par la mise en place d'une analyse oscillatoire. Ce type de test consiste à imposer à l'échantillon un cisaillement oscillatoire de pulsation donnée ω . Lors de ces tests, la contrainte τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ évoluent sinusoïdalement au cours du temps [78].

2. La viscosité

Propriété de résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence (Mode d'écoulement d'un fluide dans lequel se superpose au mouvement moyen un mouvement d'agitation aléatoire, dans un écoulement turbulent, la vitesse à un instant donné peut varier, de façon importante et imprévisible, pour des points rapprochés) se produisant dans la masse d'une matière. Elle est exprimée par un coefficient représentant la contrainte de cisaillement nécessaire pour produire un gradient de vitesse d'écoulement d'une unité dans la matière. [77]

La simple observation de l'écoulement d'un fluide tel que l'eau ou l'air met en évidence sa plus ou moins grande propension à évoluer d'un mouvement d'ensemble plutôt que par parcelles autonomes : on dit qu'il présente alors une plus ou moins grande viscosité. À travers ce terme évocateur, ce sont donc des propriétés cinématiques (liées au déplacement du fluide) et des propriétés physiques (liées à la nature du fluide) que l'on fait intervenir en commun pour décrire un des aspects du comportement d'un fluide en mouvement relatif. [79].

CHAPITRE II

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES
MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons abordé les différentes techniques de mise en œuvre pour la préparation des différents ratios de mélange binaires à savoir Alg-Na/HPMC et les matières premières utilisées au cours de cette étude, ainsi que les diverses techniques de caractérisations utilisées, pour évaluer les propriétés des matériaux élaborés.

II.2. Matériel

II.2.1. Matières utilisées

➤ Alginate de sodium

L'alginate utilisé dans cette étude est d'une basse viscosité fournie par Biochem chemopharma



Figure II. 1: Alginate de sodium.

Tableau II. 1: Les propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium.

Formule	$C_6H_7NaO_6$
Etat physique	Solide
Aspect	poudre blanche à brun jaunâtre inodore et sans saveur, très soluble dans l'eau.
Solubilité dans l'eau	Soluble dans l'eau(il forme une solution colloïdale)
pH d'une solution aqueuse	7,62
Viscosité	En solution à 2% dans l'eau à 25°C mesurée avec un viscosimètre Brookfield: > 2000 cps
T° fusion	300°C
Masse molaire	198,105 9 ± 0,007 1 g/mol C 36,38 %, H 3,56 %, Na 11,6 %, O 48,46 %,

➤ Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC)

L'HPMC (K100) utilisé pour cette étude est une poudre blanche.

Cette matière contient 19 – 30% de méthoxyl et 4 – 12% d'hydroxypropyl le rôle de L'HPMC émulsifiante, liant filmogène, épaississante et d'agent de la suspension, additif alimentaire.



Figure II. 2: Poudre de l'HPMC.

Les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 2: Les propriétés physico-chimiques de l'HPMC.

Formule	$C_{56}H_{108}O_{30}$
Aspect	Poudre blanche composé dérivé de cellulose (semi_synthétique)
Etat physique	Solide
pH d'une solution aqueuse	8
Viscosité	Variable
Solubilité	Soluble dans l'eau
Masse molaire	1261,45 g/mol

- Chlorure de Sodium : Le chlorure de sodium est un composé chimique ionique de formule NaCl.
- Chlorure de potassium (KCl): Le chlorure de potassium est un composé chimique minéral de formule KCl.
- Thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$): Le thiosulfate de sodium est un sel de sodium inorganique de formule $Na_2S_2O_3$ composé d'un mélange 2:1 d'ions sodium et thiosulfate.

Dans notre étude, ces trois sels sont utilisés comme forces ioniques

- Acide acétique (CH_3COOH): L'acide éthanoïque ou acide acétique est un acide carboxylique avec une chaîne carbonée théorique en C2, analogue à l'éthane, de formule semi-développée $CH_3-CO-OH$ ou courte AcOH, où Ac signifie « CH_3CO », du groupe acétyle. est utilisé pour ajusté le pH

Tableau II. 3: Concentrations de MP utilisées dans les essais de préparation de différents ratios

Ratios	ALG-NA	HPMC	C TOTALE
R3/0	3%	/	3%
R0/3	/	3%	3%
R1/2	1%	2%	3%
R 2/1	2%	1%	3%
R1.5/1.5	1.5%	1.5%	3%

II.2.2. Équipement :

II.2.2.1. Équipements UV-Visible



Figure II. 3: Appareil UV- Visible.

Le Spectrophomètre utilisé dans cette étude est de type “Shimadzu UV -1700” à double faisceau , la lumière est séparée en deux faisceaux avant d’atteindre l’échantillon . l’un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un “ blanc “ d’absorbance nulle ou connue , l’autre passe par l’échantillon.

Le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du blanc.

Chaque échantillon a été dosé sur une longueur d’onde 600 nm à différents pH à l’aide d’un spectromètre UV- Visible pour déterminer l’absorbance.

II.2.2.2. Rhéomètre Anton Paar MCR 302

Les méthodes rhéométrique ont été utilisées dans la détermination des propriétés mécaniques aux faibles et fortes déformations des solutions de mélange de différents ratios.

L'étude rhéologique des solutions de polymères a été traitée expérimentalement selon deux types d'expériences :

- Une analyse de la viscoélasticité des solutions en régime linéaire.
- Une analyse sous écoulement en dehors du régime linéaire.

Le dispositif utilisé est un rhéomètre rotatif à plateaux parallèles (Cône-plan) « physiqua MCR302 », ce dernier est géré par un ordinateur qui permet le traitement des résultats par un logiciel.



Figure II. 4: Rhéomètre Anton Paar MCR 302.

II.2.2.3. Microscope optique

Le microscope optique ou microscope photonique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable par l'œil humain.



Figure II. 5: Microscope (LEICA DM500).

II.2.2.4. Autres équipements

Les autres équipements utilisés sont cités dans le tableau suivant :

Tableau II. 4: Autre équipement utilisés.

Appareillage	Marque	Rôle
Un pH mètre	HANNA instrument	Affichage des pH des solutions
Agitateur magnétique.	MLW RH3	Homogénéisation
Une balance électronique	OHAUS (ADVENTURER)	Sert à peser les matières avec une précision.
Distillateur	ER WEKA	L'eau distillée

II.3. Méthodes

II.3.1. Méthodes de préparation de solutions d'alginate de sodium et de HPMC

- La première solution à partir de poudre d'alginate de sodium 3g/100 mL d'eau distillée, maintenue sous agitation magnétique jusqu'à ce qu'il devienne homogène . nous mesurons le pH initiale de la solution (pH=7,6) .
- La deuxième solution de l'HPMC 3g/100 mL dissoute dans l'eau distillée sous agitation magnétique ,le pH initiale (pH=7,5).

II.3.2. Préparation des mélanges binaires (Alg-Na/HPMC)

Les mélanges de polysaccharides sont préparés en faisant disperser séparément l'alginate de sodium et l'HPMC dans l'eau distillée puis on mélange les deux solutions.

La solution d'alginate de sodium est préparée séparément par dispersion puis agitation dans l'eau distillée à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une solution colloïdale homogène. Cette dernière est additionnée sous agitation à la solution de HPMC à la proportion calculée pour atteindre le ratio indiqué dans le tableau II.3 jusqu'au volume nécessaire avec l'eau distillée.

II.3.3. L'effet de la force ionique

A partir des résultats obtenus par l'essai précédent, nous avons décidé de garder le même protocole pour toutes les étapes, à l'exception d'une modification qui touche l'étape de préparation des mélanges, au lieu de mélanger les polymères (Alg-Na ; HPMC) dans l'eau distillée, ils sont mélangés dans les forces ioniques suivantes: (0,1M KCl, 0,1M NaCl, 0,1M $Na_2S_2O_3$), pour contrôler les valeurs du pH dans [2-7].

Nous avons préparé des mélanges binaires (Alg-Na/HPMC) selon les ratios indiqués dans le tableau II.3 cité sus-dessus et noté par R1/2, R2/1 et R1.5/1.5 tous les ratios sont agités magnétiquement à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à ce qu'ils deviennent homogènes.

L'ajustement de pH des solutions se fait avec l'acide acétique CH_3COOH (0.1M), jusqu'à atteindre les différentes valeurs de pH (2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7) pour chaque ratio.

II.3.4. L'effet du pH

Le pH joue un rôle très important dans le processus de formation de complexes entre les polymères. En effet, le pH est responsable de l'ionisation des macromolécules afin que des interactions électrostatiques puissent s'effectuer. Plus précisément, le pH contrôle l'ionisation des groupements des chaînes latérales, des groupements aminés et carboxyliques des groupements carboxyliques des polysaccharides.

❖ Mesure de pH:

La mesure de pH est nécessaire dans cette étude, elle a été réalisée avec un pH mètre muni d'une électrode pour produits visqueux.

II.3.4. Méthodes de caractérisation

II.3.4.1. Méthodes de caractérisation des mélanges binaires (Alg-Na/HPMC)

- **Observation macroscopique:**

L'observation macroscopique a été faite visuellement où l'échantillon est placé dans un tube transparent et observé à l'oeil nu.

- **Observation microscopique:**

L'échantillon est mis entre lame et lamelle et observé sous différents grossissements 4x ; 10x10 en fonction de la qualité des images obtenus.

- **Mesure de la turbidité:**

Les mesures de la turbidité des différents ratios ont été réalisées à l'aide d'un Spectrophotomètre de type 'Shimadzu UV -1700 à une longueur d'onde $\lambda = 600nm$.

- **Analyse rhéologique :**

Toutes les analyses rhéologique ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte et déformation imposées de marque MCR 302 Anton Paar physica (Anton paar , Gmbh , Germany) (figure) La géométrie utilisée est de type Cone -plan avec $\phi = 60mm$.

Nous sommes limités à l'analyse des courbes d'écoulement des mélanges en régime continu. ce type d'analyse permet de faire ressortir des paramètres caractéristique pour refléter l'état mécanique des mélanges sous cisaillement variable et cela de l'état de repos auquel cas les mélanges sont dans un état optimal de structuration à l'état extème de sollicitation auquel cas les dispersions sont complètement déstructurées .

Le protocole opératoire adopté est le suivant :

On met quelques 5ml de préparation sur le système de mesure cone -plan du rhéomètre à 20°C, on impose alors une rampe croissante en vitesse de cisaillement de $0,001s^{-1}$ à $1000s^{-1}$. Les courbes d'écoulement pour les mélanges sont données en termes de viscosité de cisaillement apparente, η_{app} (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) .

Les propriétés viscoélastiques qui se traduisent par les modules de conservation G' et le module de perte G'' ont été déterminés en appliquant une rampe de déformation oscillatoire logarithmique de 0,001% à 1000% en mode d'oscillation avec une fréquence de 1Hz.

Ce test est réalisé sur tous les ratios à 20°C.

CHAPITRE III

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

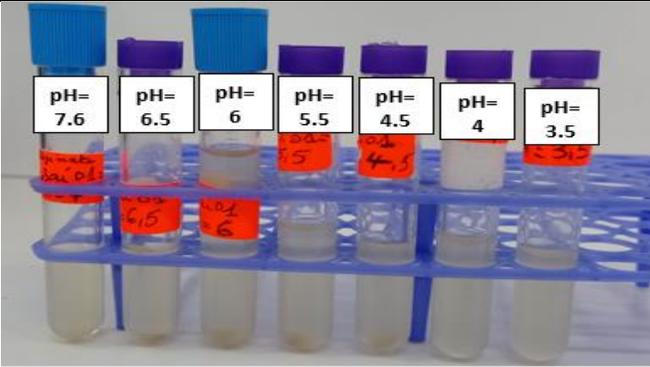
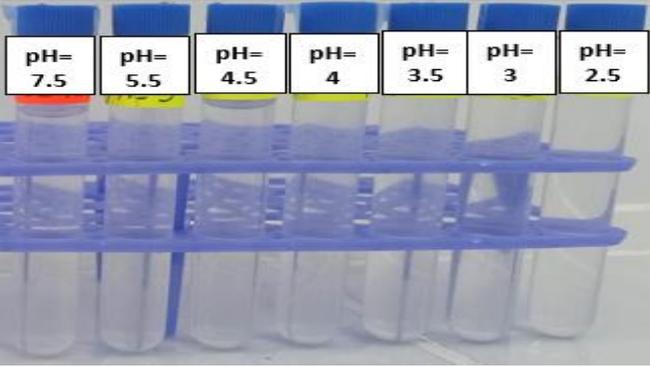
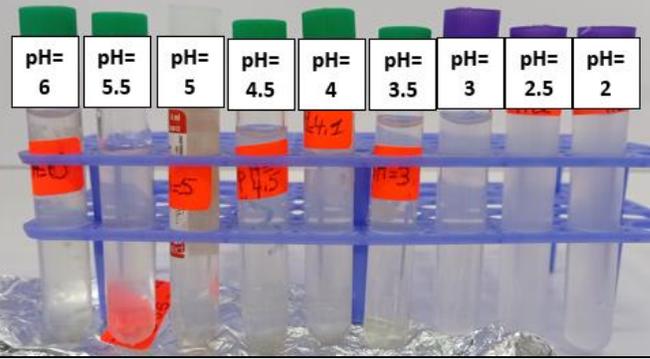
Résultats et Discussions

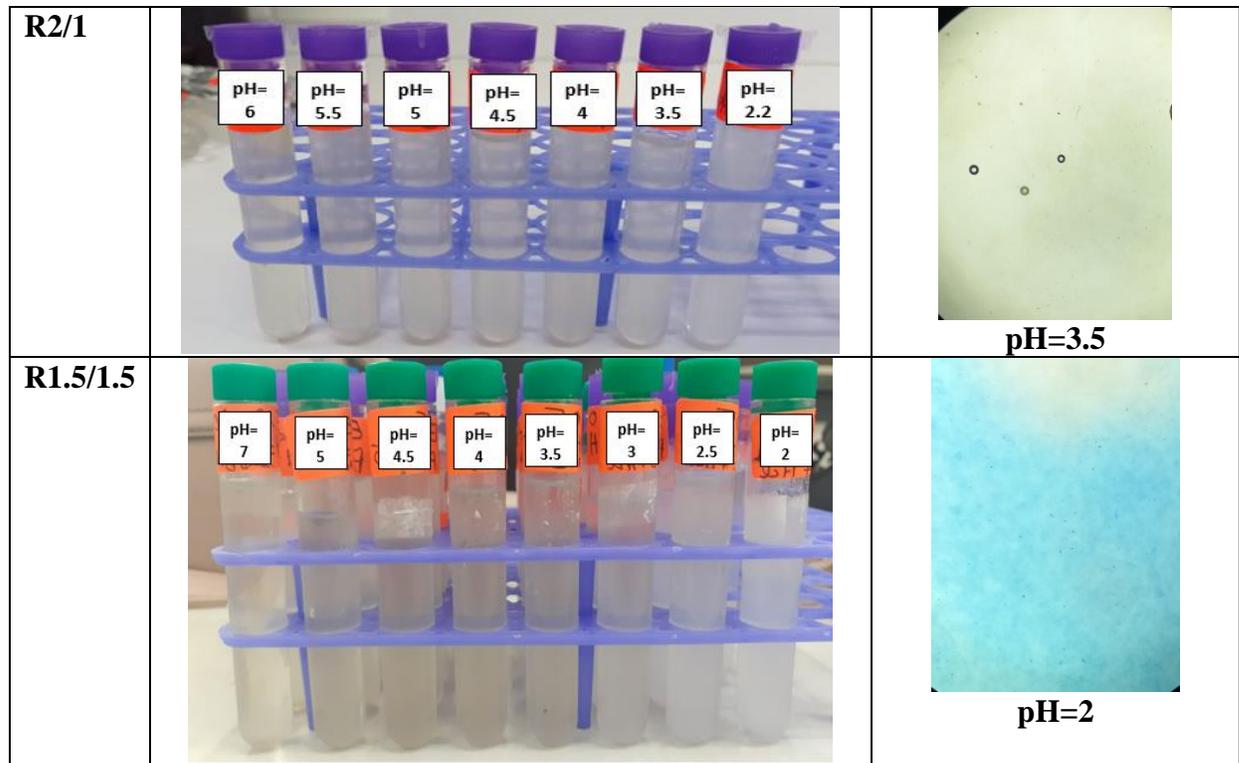
III.1. Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires

a. L'effet du pH sur les ratios Alg-Na/HPMC

Nous présentons les résultats macroscopiques et microscopiques obtenus pour l'effet du pH sur les différents ratios Alg-Na/HPMC étudiés. Les observations visuelles sont réalisées à $t = 0$ sont représentées sur le tableau suivant.

Tableau III. 1: Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires sans forces ionique.

ratios	Observation macroscopique	Observation microscopique
R3/0		 <p data-bbox="1256 1045 1328 1079">pH=4</p>
R0/3		 <p data-bbox="1240 1465 1344 1499">pH=2.5</p>
R1/2		 <p data-bbox="1256 1839 1328 1873">pH=2</p>



III.1.1 Observations et interprétation des résultats de l'aspect macroscopique et microscopique

Pour la solution d'alginate seule on constate la formation d'un gel à partir d'un pH=3,5 avec absence de formation de précipité démontré par l'examen microscopique où on observe la formation d'agrégats transparents.

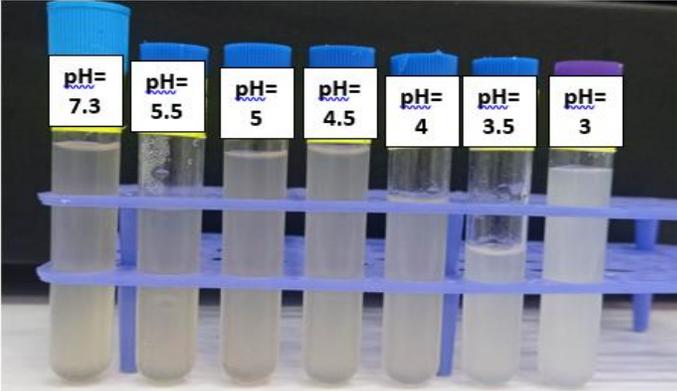
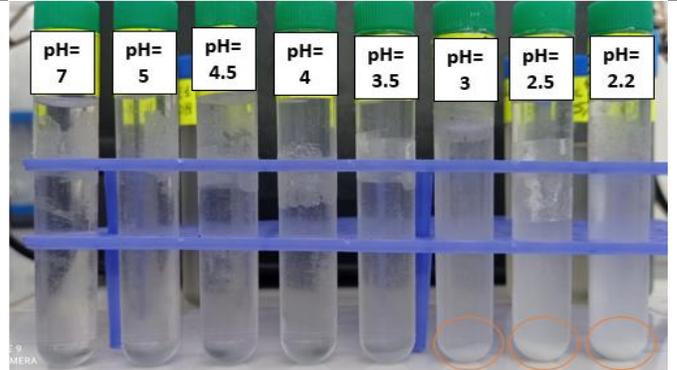
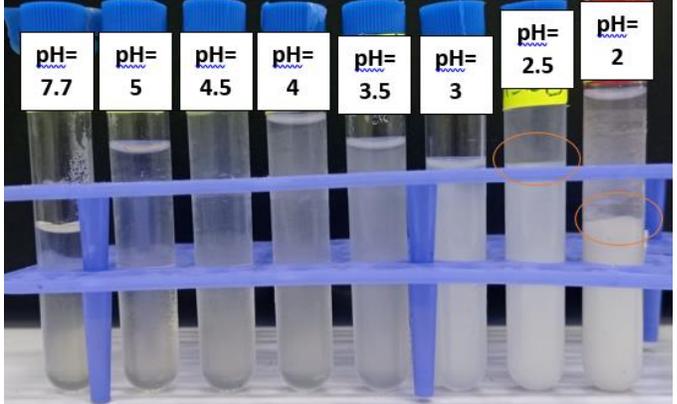
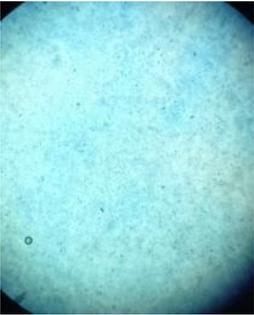
Pour les autres ratios 1/2, 2/1 1.5/1.5 L'examen visuel des tubes pour les essais démontre un trouble à partir des pH 3, 5, avec un aspect opalescent cela confirme l'interaction entre les polymères mais de nature faible puisque aucun précipité n'est observé.

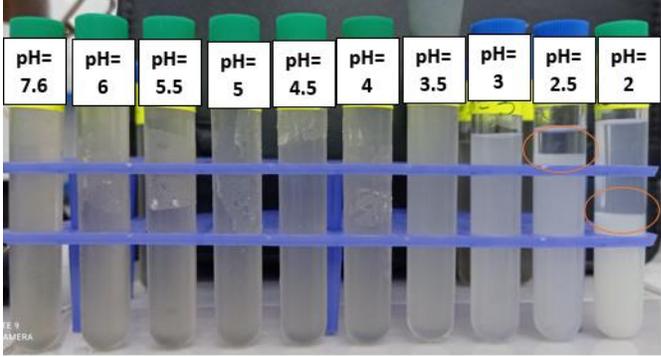
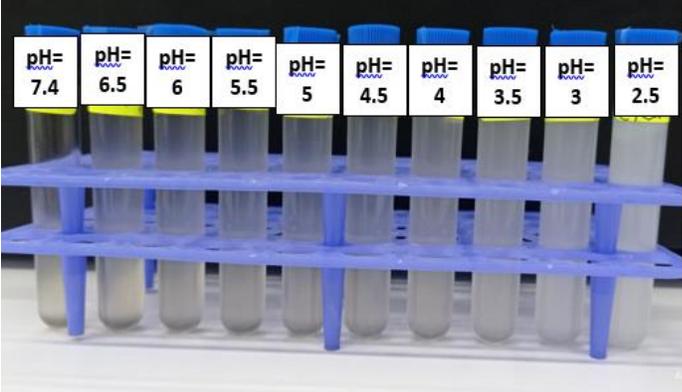
b. L'effet de la force ionique sur les ratios Alg-Na/HPMC

Nous représentons la gamme d'échantillons de mélange Alginate /HPMC avec l'effet de sel :

1. Thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$ 0.1M):

Tableau III. 2: Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires avec forces ionique $Na_2S_2O_3$

Ratios	Observation macroscopique	Observation microscopique
R3/0		 <p data-bbox="1289 688 1369 730">pH=3</p>
R0/3		 <p data-bbox="1289 1100 1369 1142">pH=3</p>
R1/2		 <p data-bbox="1256 1497 1336 1539">pH=2</p>

R2/1		 <p style="text-align: center;">pH=2</p>
R1.5/1.5		 <p style="text-align: center;">pH=2.5</p>

Les photos illustrées sur le (tableau III.2), montrent que la concentration du sel ajouté à un effet sur le l'aspect macroscopique et microscopique des différents ratios de polymères. Pour la solution d'alginate seule, nous remarquons la formation de précipité blanc au fond des tube à partir de pH 3 et qui devient de plus en plus visible avec l'abaissement du pH.

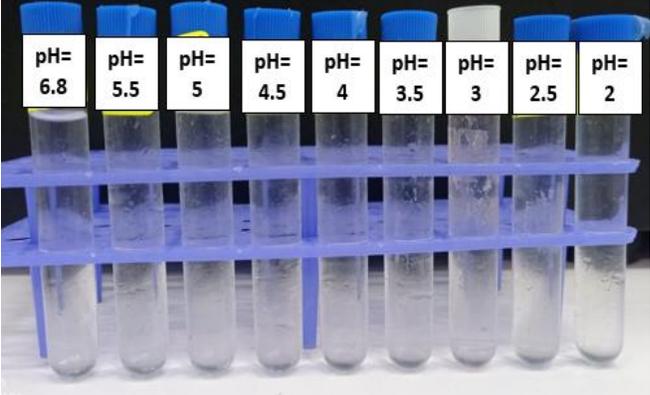
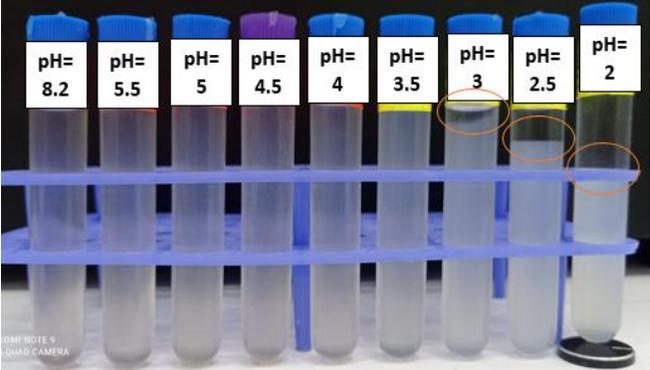
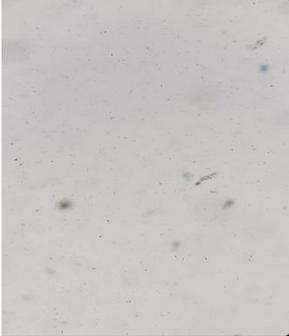
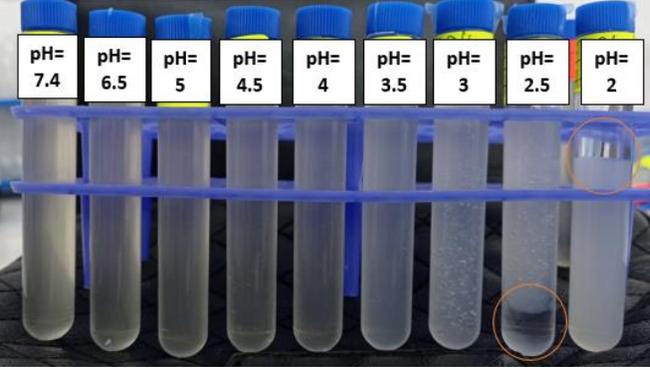
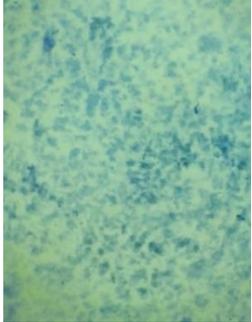
Pour les autres ratios 1/2, 2/1 1.5/1.5 nous constatons que la séparation de phase est d'autant plus visible à partir des valeurs de pH acide à savoir (pH 3.5, 3, 2.5) avec formation d'un précipité blanc et un surnageant transparent. au microscope nous visualisons des agrégats plus ou moins denses résultant de l'interaction des deux polymères en présence du sel.

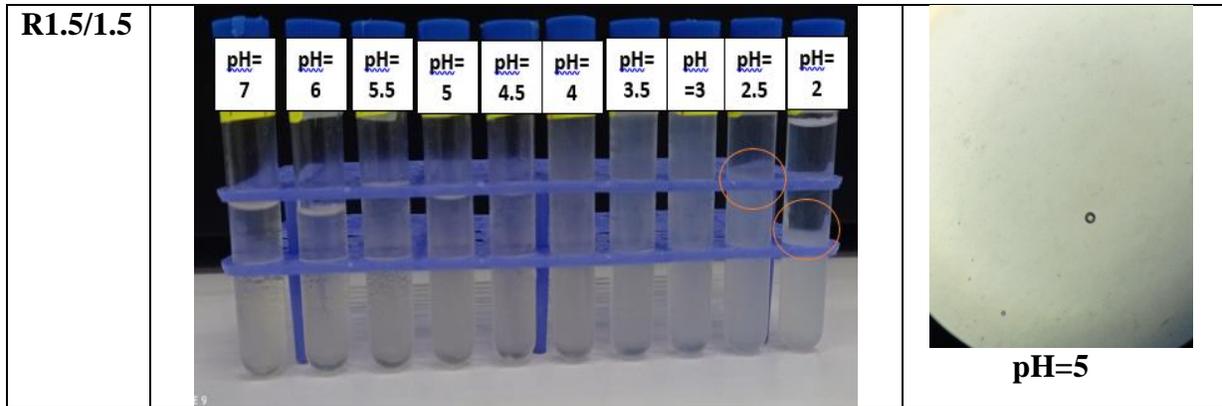
Cette séparation peut être expliqué l'effet du sel dans l'accélération de la neutralisation des charges ionique présentes dans les polymères. Par exemple pour le ratio 1/2, l'apparition d'un précipité blanc à partir du pH égale à 3, confirmé par la microscopie où on fait observation d'agrégats denses. L'explication de ce phénomène peut être attribuée à la saturation des sites anioniques et cationiques par les Na^+ du thiosulfate qui se justifie par l'entrée en compétition des ions, avec les micromolécules. Cela veut dire en réalité qu'à forte concentration en ions dans la

solution, les charges portées par les biopolymères sont réduites par les interactions avec ces ions, qui vont donc neutraliser les biopolymères qui finissent par précipiter.

2. Chlorure de potassium (KCl) :

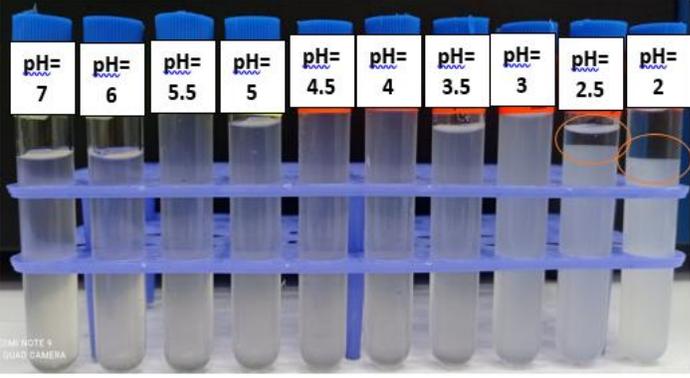
Tableau III. 3: Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires avec forces ionique (KCl).

Ratios	Observation macroscopique	Observation microscopique
R0/3		 <p>pH=2.5</p>
R1/2		 <p>pH=5.5</p>
R2/1		 <p>pH=2</p>



3. Chlorure de Sodium (NaCl 0.1M) :

Tableau III. 4: Aspect macroscopique et microscopique des mélanges binaires avec forces ionique (NaCl)

Ratios	Observation macroscopique	Observation microscopique
R1/2		 <p style="text-align: center;">pH=2</p>

L'effet de KCl et NaCl semble avoir les mêmes effets sur les solutions d'alginate seul et les mélanges polymériques, puisqu'on constate la formation de précipité avec séparation de phase à pH acide (à partir de la valeur 3) avec des agrégats visibles au microscope optique. Ceci confirme le rôle du sel (les ions K^+ et Na^+) dans la neutralisation des charges par saturation des sites anioniques des biopolymères, ce qui contribue au changement des solubilités des polymères et leurs précipitations.

III.2. Etude des mélanges binaires Alg-Na / HPMC

III.2.1. Variation de l'absorbance des mélanges binaires Alg-Na / HPMC à 600nm en fonction du pH et du ratio

Les résultats de variation d'absorbance à 600 nm obtenus pour le mélange Alg-Na/HPMC à une concentration totale de polymère de 3% montrent que pour des ratios Alg-Na/HPMC compris entre 1/2, 2/1 et 1.5/1.5 toutes les courbes présentent un maximum d'absorbance à pH 2,5 à 2. Nous estimons également que pour une valeur de pH donnée, une variation maximale de l'absorbance du mélange est liée à la formation d'un nombre maximum de particules formées et donc un maximum d'interaction entre les deux macromolécules [80].

Le graphe III.1 montre l'absorbance des cinq ratios en fonction du pH sans force ionique. Le maximum d'absorbance est observé au R1.5/1.5 et 3/0.

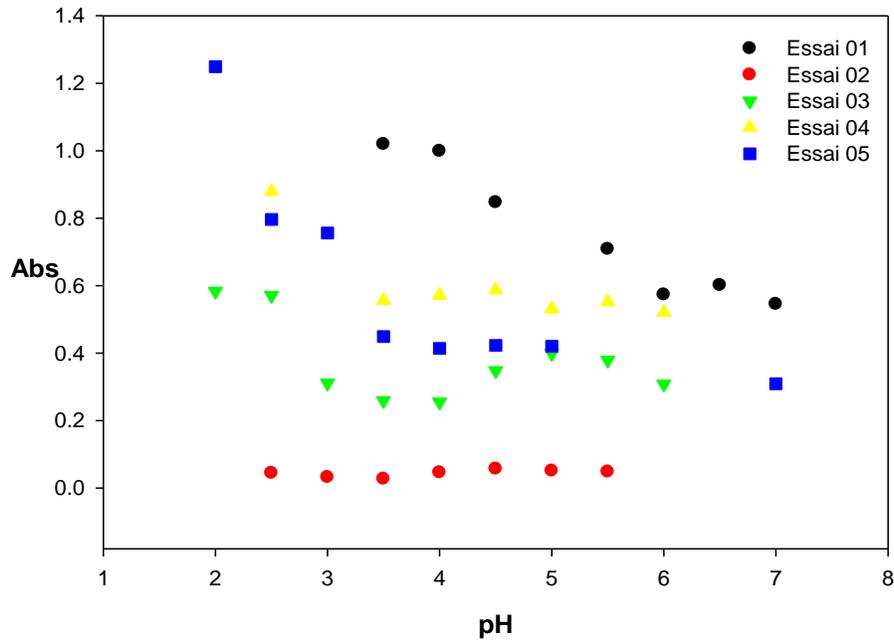


Figure III. 1: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour différents ratios Alg-Na/HPMC sans force ionique

III.2.2: Variation de l'absorbance des mélanges binaires Alg-Na / HPMC à 600nm en fonction du pH et du ratio avec force ionique

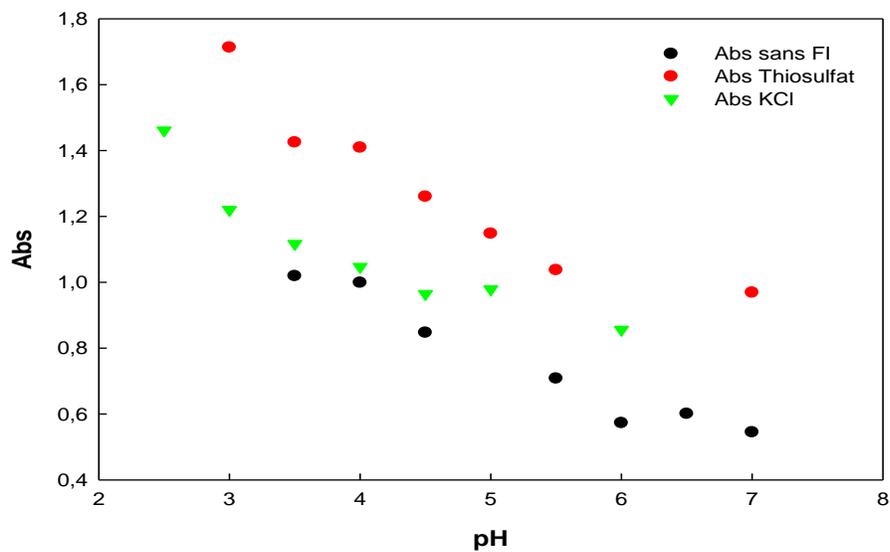


Figure III. 2: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 3/0
FI:(KCl, $Na_2S_2O_3$) 0, 1M.

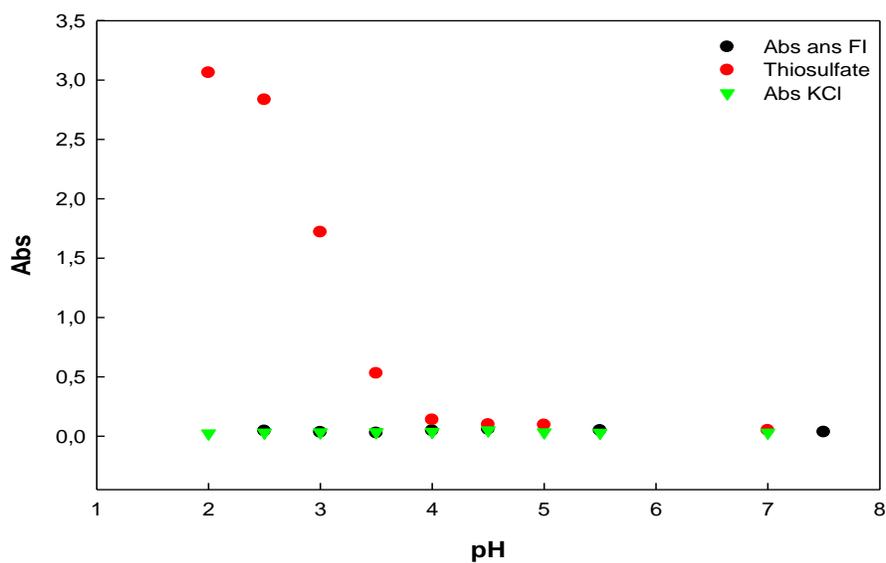


Figure III. 3: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 0/3
FI : (KCl $Na_2S_2O_3$) 0, 1M

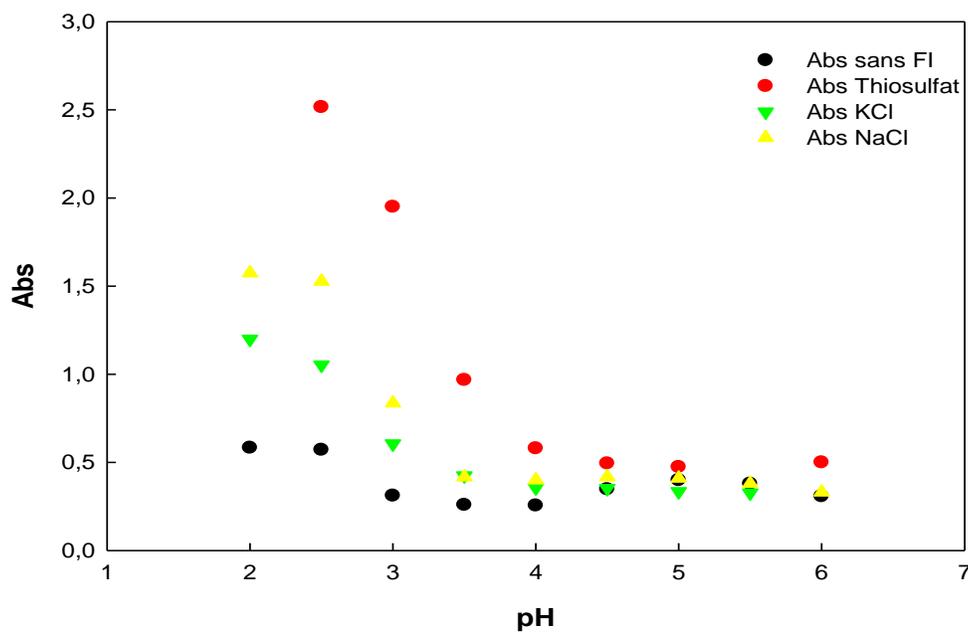


Figure III. 4: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1/2

FI : (KCl $Na_2S_2O_3$, NaCl) 0, 1M

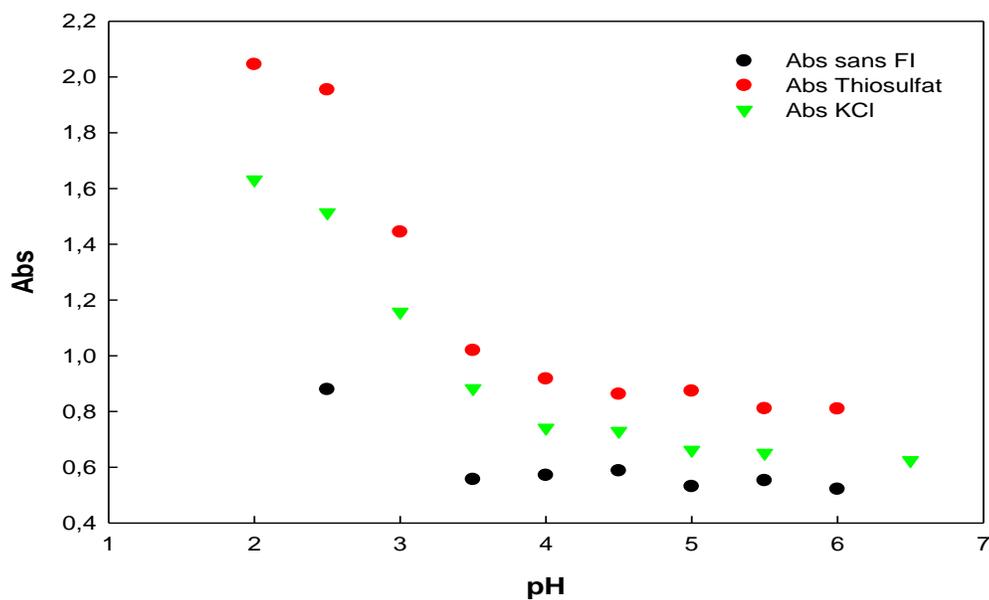


Figure III. 5: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 2/1

FI : (KCl $Na_2S_2O_3$) 0, 1M

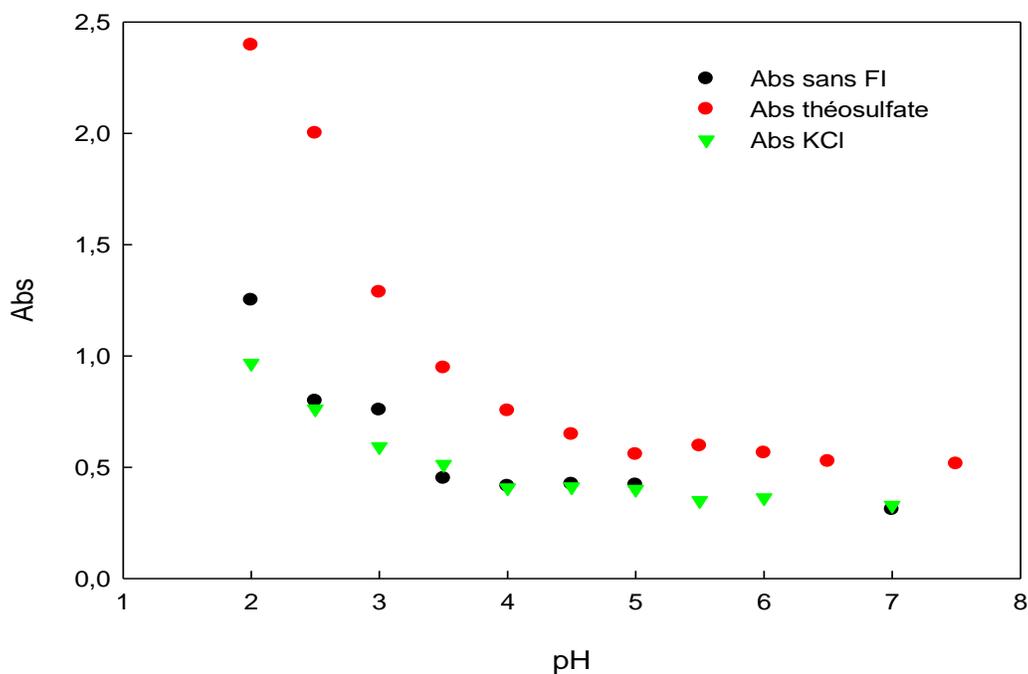


Figure III. 6: Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1.5/1.5
 FI : (KCl $Na_2S_2O_3$) 0,1M

Les figures (III.2-III.6) représentant la variation de l'absorbance pour les ratios (3/0, 0/3, 1/2, 2/1, 1.5/1.5) présentent un maximum d'absorbance aux alentours du pH 2 et 2.5 en présence des forces ionique ($Na_2S_2O_3$, KCl et NaCl) 0.1M. Dans ces conditions les interactions électrostatiques entre l'Alg-Na et HPMC provoque une séparation de phase dite ségrégative. Ces résultats concordent avec les résultats de l'aspect macroscopique.

L'absorbance la plus élevée est observé au niveau du thiosulfate de sodium c'est du probablement à la dissolution du $Na_2S_2O_3$ dans l'eau.

III.3. Caractérisation rhéologique des mélanges binaires Alg-Na/HPMC à différents ratios sans forces ionique

III.3.1. Courbe d'écoulement

La courbe d'écoulement du graphe représentant les cinq ratios est présentée sur la (**figure III.7**) Ces solutions enregistrent deux types de comportement, le premier newtonien enregistré à faible cisaillement et un comportement rhéofluidifiant, à cisaillement intermédiaire, ce qui traduit le comportement structural des deux biopolymères.

A faible vitesse de cisaillement les liaisons physiques résistent à l'écoulement. Au fur et à mesure que la vitesse augmente, le cisaillement provoque des phénomènes de rupture des liens physiques entre les macromolécules qui subissent une déstructuration partielle qui dépend de l'intensité du cisaillement et qui se manifeste par leur dispersion. Lorsque le cisaillement est très fort, les macromolécules sont complètement dispersées et orientées suivant l'écoulement et leur résistance devient constante ainsi que la viscosité.

Ce même type de comportement a été trouvé par Belhadji et al. [81], dans le cas des solutions d'alginate de sodium avec le xanthane.

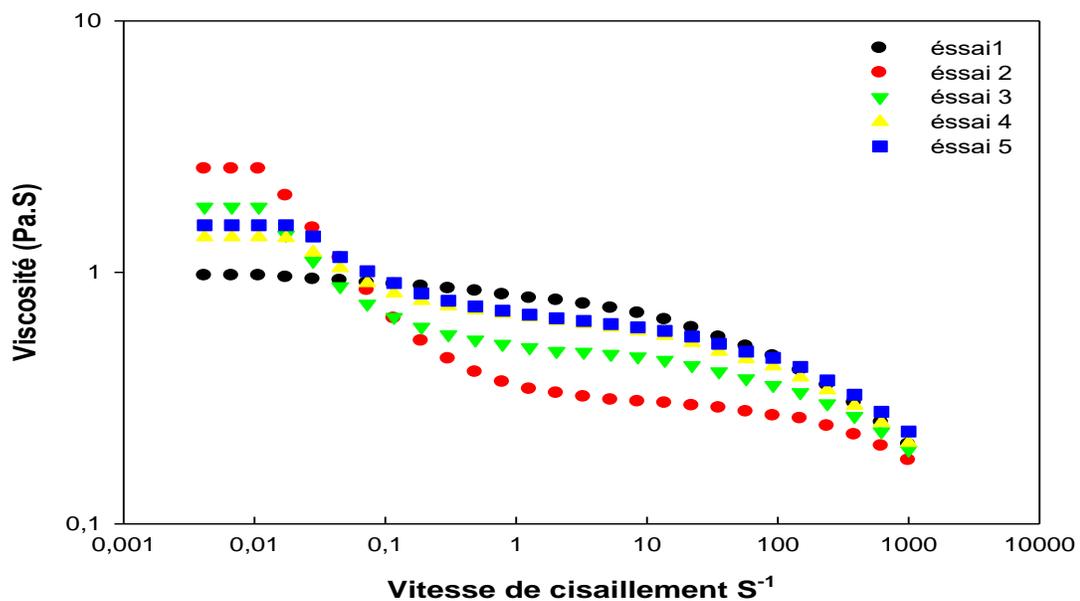


Figure III. 7: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à différents ratios.

III.3.2. Caractérisation rhéologique des mélanges binaires Alg-Na/HPMC de la viscosité initiale à différents ratios et à différents pH sans forces ionique

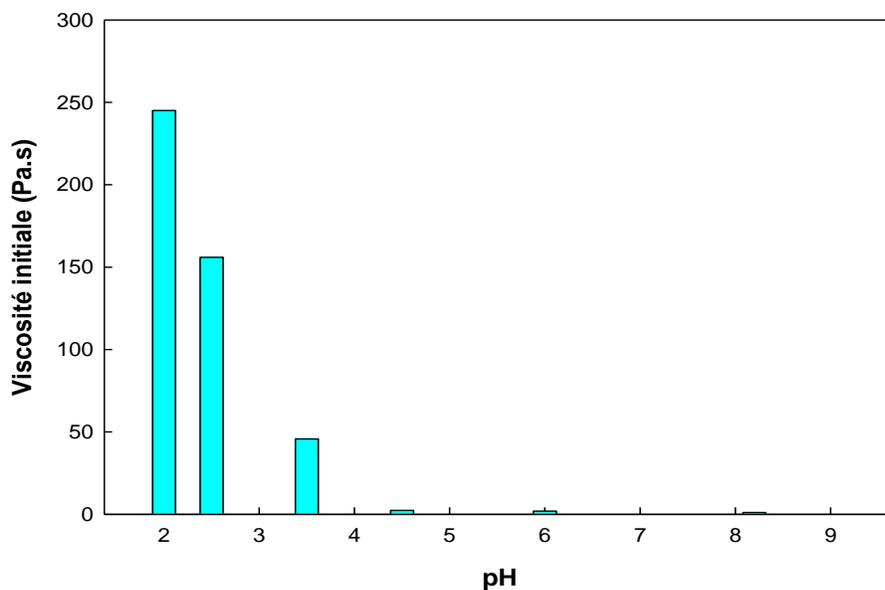


Figure III. 8: Variation de la viscosité initiale η_0 de R 1/2 en fonction du pH.

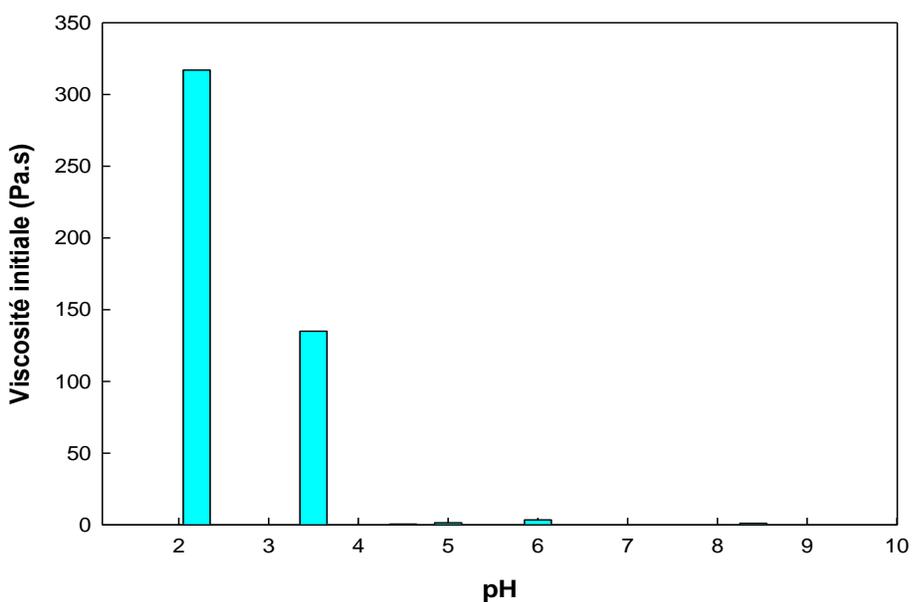


Figure III. 9: Variation de la viscosité η_0 de R 2/1 en fonction du pH.

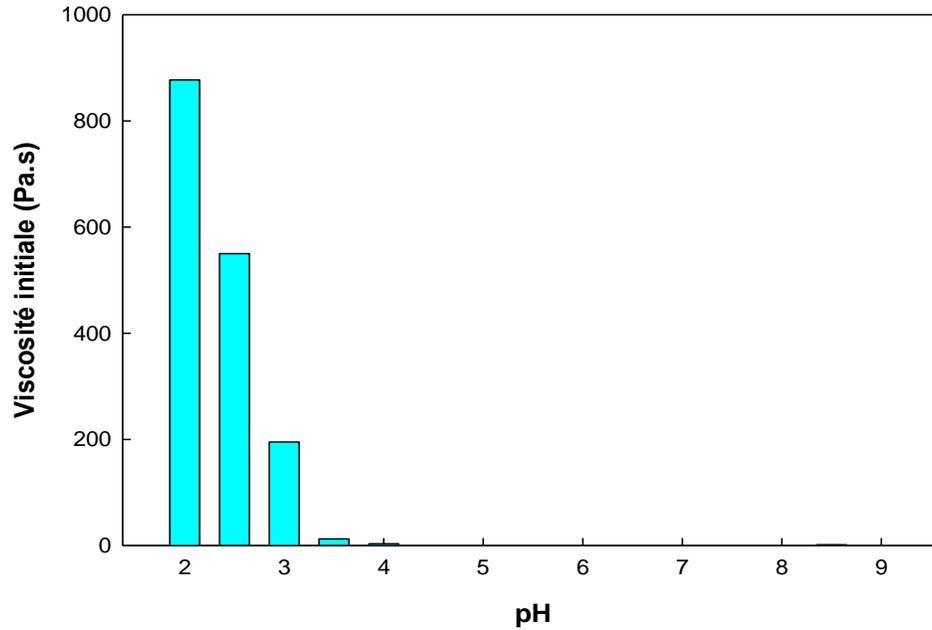


Figure III. 10: Variation de la viscosité η_0 de R1.5/1.5 en fonction du pH.

L'observation des histogrammes (III.8 ,III.9 et III.10) donnant la variation de la viscosité initiale qui permet de définir la zone de pH pour laquelle la viscosité enregistre des valeurs maximales, se situant à 2.5 pour le ratio 1/2 et 2 pour le ratio 2/1 et 1.5/1.5 .En effet on remarque que la viscosité commence à augmenter à partir d'un pH égale à 3 , à ce niveau-là, les interactions commencent à avoir lieu en raison de la protonation de l'alginate de sodium, mais elles atteignent leurs maximales au pH 2 pour les ratios 1/2 et 2/1 et 1.5/1.5 respectivement .

III.3.4. Comportement viscoélastique

Afin d'analyser et comparer les résultats obtenus, nous avons procédé à la présentation des courbes du module de conservation pour les différents ratio et pH (figures : III.11-III.15) sans forces ionique.

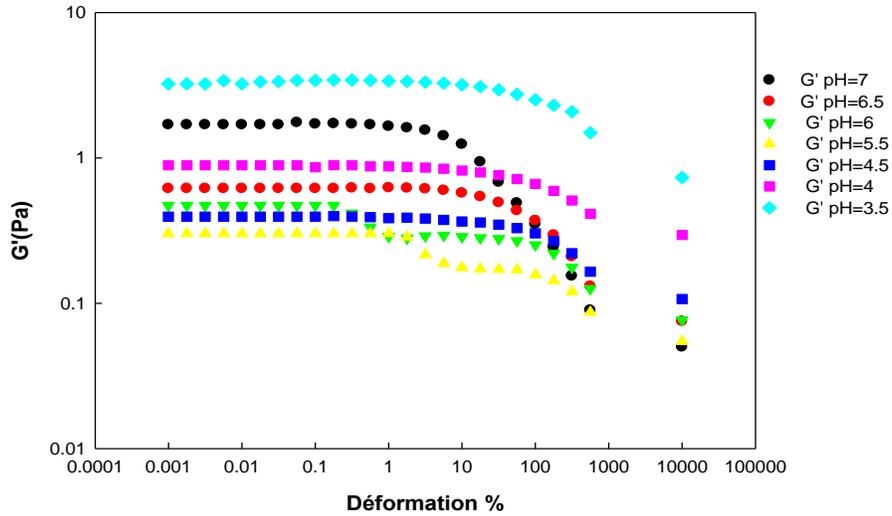


Figure III. 11: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R3/0.

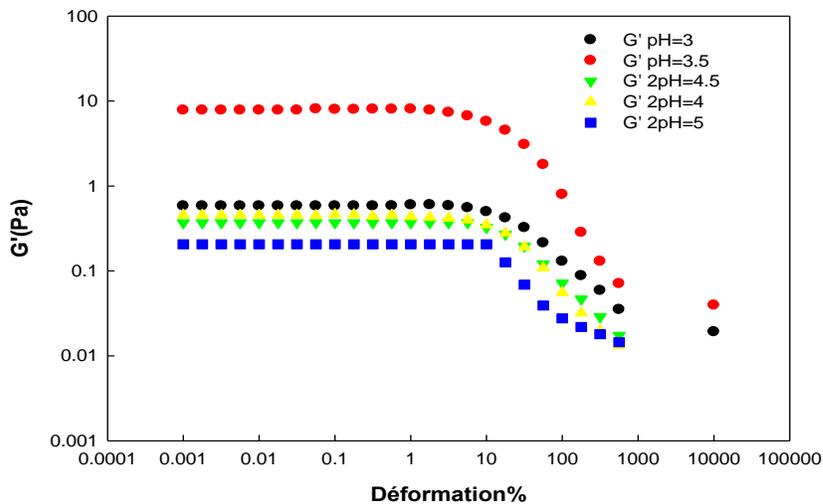


Figure III. 12: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R0/3.

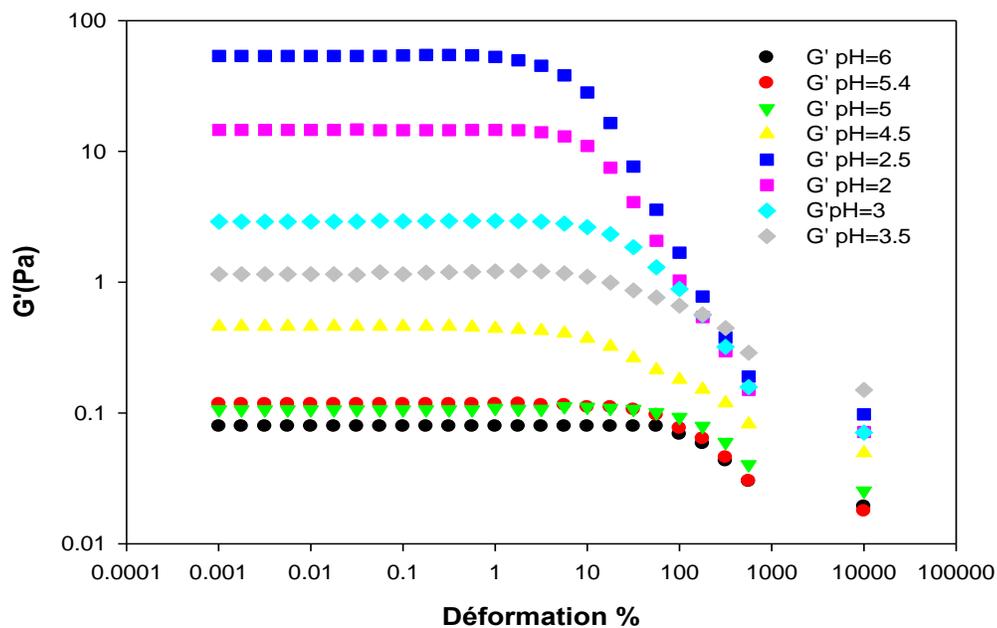


Figure III. 13: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1/2.

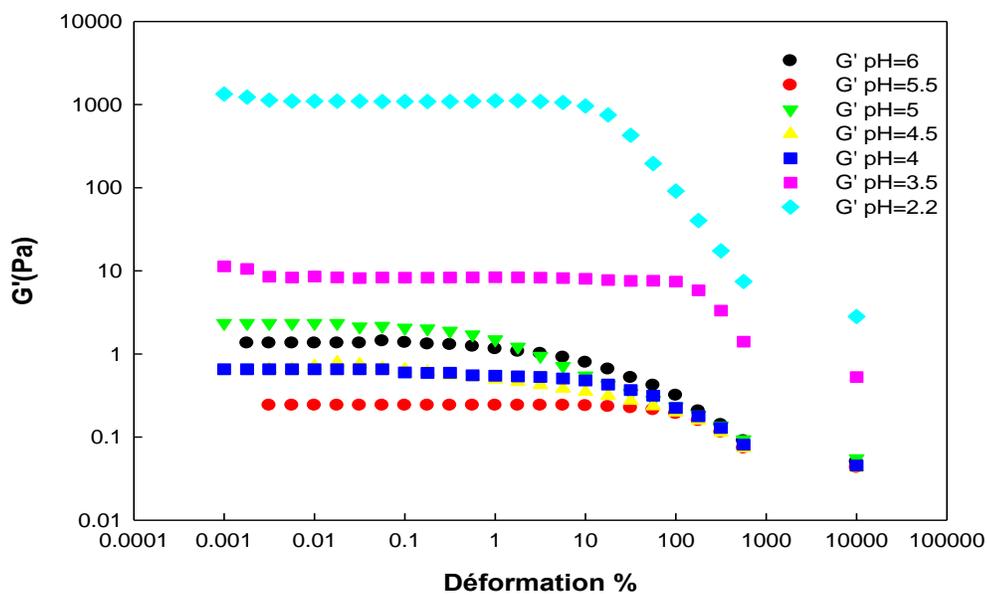


Figure III. 14: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R2/1.

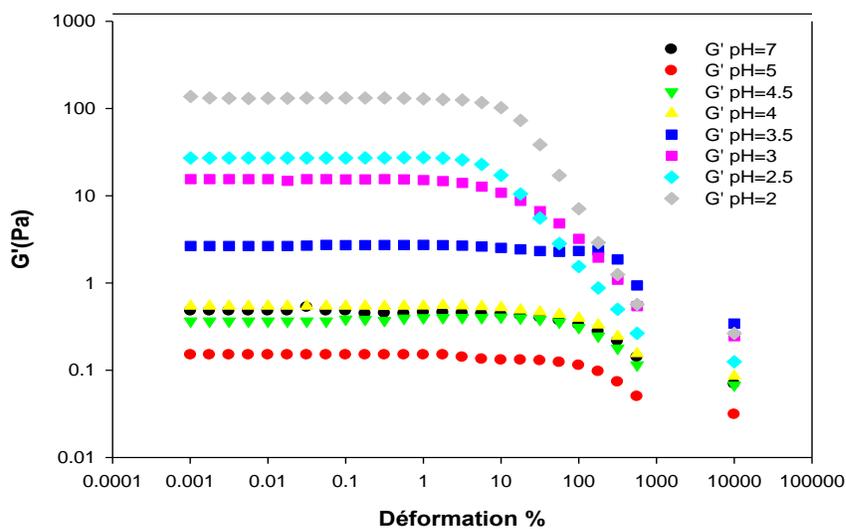


Figure III. 15: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1.5/1.5.

On constate pour le ratio 3/0 le gel est rigide et bien structure et enregistrées un pH de 3.5. Pour le ratio 0/3 les valeurs maximales de G' sont enregistrées pour le pH 4.5. Alors que les valeurs maximales de G' pour le ratio 1/2, 2/1 et 1.5/1.5 sont obtenues pour le pH de 2 suivi par le pH de 2.5. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la turbidité pour lesquelles nous avons enregistré des valeurs maximales d'absorbance au même pH soulignés.

La présentation des courbes du module de conservation pour les différents ratio et pH (figures : III.16-III.18) avec force ionique.

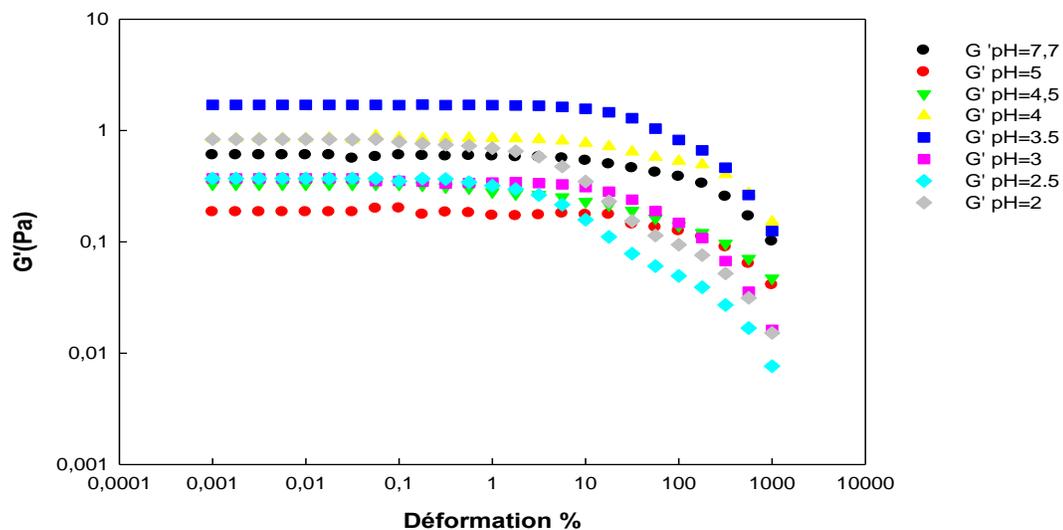


Figure III. 16: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1/2 avec une force ionique $Na_2S_2O_3 0.1M$

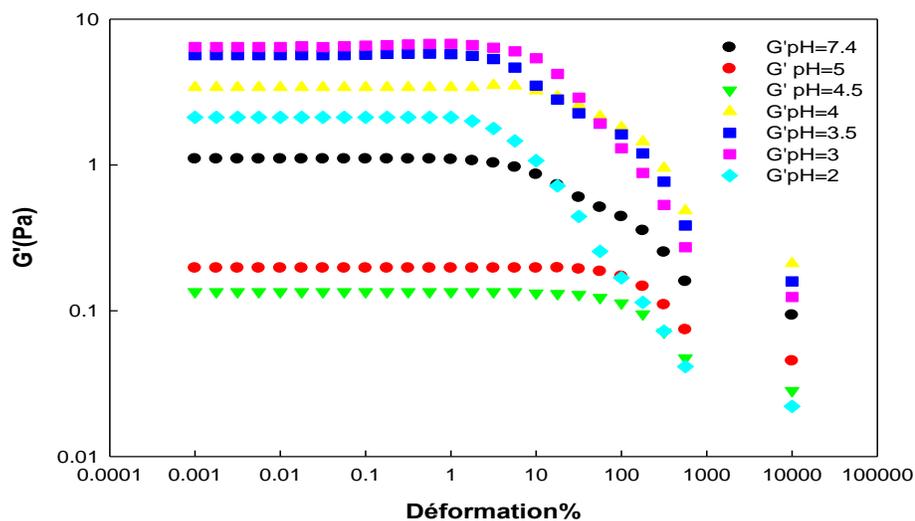


Figure III. 17: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1/2 avec une force ionique KCl.

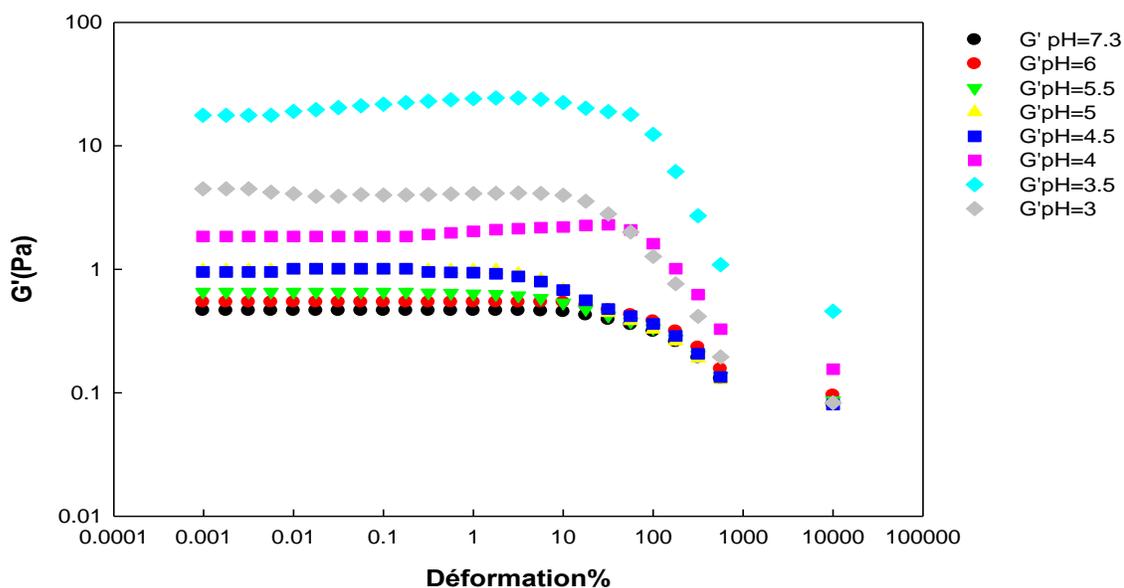


Figure III. 18: Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1/2 avec une force ionique NaCl.

On remarque pour le ratio 1/2 pour les trois sels ($Na_2S_2O_3$, KCl , $NaCl$) 0.1M, les valeurs maximales de G' sont enregistrées pour le pH de 2 et 2.5 on observe une séparation de phase (tableau III.2, III.3 et III.4), d'après l'aspect macroscopique on a une séparation de phase associative.[1] Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la turbidité pour lesquelles nous avons enregistré des valeurs maximales d'absorbance au même pH soulignés.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est l'étude des caractéristiques physico-chimique et rhéologique d'un mélange binaire de polymères dans le but de voir leurs interactions. Plusieurs mélanges binaires ont été préparés à différents ratios pour lesquels nous avons étudié l'effet de la variation du pH et de la force ionique.

Pour ce faire, nous avons associé deux polymères qui sont : l'alginate de sodium et HPMC.

A l'issue de cette étude, nous avons fait ressortir les résultats suivants :

- Pour la solution d'alginate seule on constate la formation d'un gel à partir d'un pH=3,5 avec absence de formation de précipité démontré par l'examen microscopique où on observe la formation d'agrégats transparents.

-Pour les autres ratios 1/2, 2/1 1.5/1.5 l'examen visuel des tubes pour les essais démontre un trouble à partir des pH 3, 5, avec un aspect opalescent cela confirme l'interaction entre les polymères mais de nature faible puisque aucun précipité n'est observé.

- La concentration du sel ajouté à un effet sur l'aspect macroscopique et microscopique des différents ratios de polymères.
- Pour les autres ratios 1/2, 2/1 1.5/1.5 nous constatons que la séparation de phase est d'autant plus visible à partir des valeurs de pH acide à savoir (pH 3.5, 3, 2.5) avec formation d'un précipité blanc et un surnageant transparent. au microscope nous visualisons des agrégats plus ou moins denses résultant de l'interaction des deux polymères en présence du sel.
- L'effet de KCl et NaCl semble avoir les mêmes effets sur les solution d'alginate seul et les mélanges polymériques, puisqu'on constate la formation de précipité avec séparation de phase à pH acide (à partir de la valeur 3) avec des agrégats visibles au microscope optique.
- L'absorbance la plus élevée est observé au niveau du thiosulfate de sodium c'est du probablement à la dissolution du $Na_2S_2O_3$ dans l'eau.

- Le ratio 1/2 pour les trois sels ($Na_2S_2O_3$, KCl , $NaCl$) 0.1M, les valeurs maximales de G' sont enregistrées pour le pH de 2 et 2.5 on observe une separation de phase (tableau III.2, III.3 et III.4), d'après l'aspect macroscopique on a une separation de phase associative.

Ce travail est loin d'être achevé, en perspectives, on recommande d'étudier l'effet de la température et de la stabilité des mélanges est recommandé.

Les références

- [1] Marie E. VUILLEMIN, Thèse de Doctorat, Auto-assemblages de polysaccharides fonctionnalisés : une étude thermodynamique, 2019, l'Université de Lorraine.
- [2] E. Kizilay, A.B. Kayitmazer, P.L. Dubin, Complexation and coacervation of polyelectrolytes with oppositely charged colloids, *Adv. Colloid Interface Sci.* 167 (2011) 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.06.006>.
- [3] Schmitt, Étude de la coacervation complexe entre la bêta-lactoglobuline et la gomme d'acacia en solution aqueuse, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, 2000.
- [4] M.R. Avadi, A.M.M. Sadeghi, N. Mohammadpour, S. Abedin, F. Atyabi, R. Dinarvand M. Rafiee-Tehrani, Preparation and characterization of insulin nanoparticles using chitosan and Arabic gum with ionic gelation method, *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* 6 (2010) 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.04.007>.
- [5] C. Butstraen, F. Salauen, Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum Arabic and chitosan, *Carbohydr. Polym.* 99 (2014) 608–616. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.006>.
- [6] S. Coelho, S. Moreno-Flores, J.L. Toca-Herrera, M.A.N. Coelho, M. Carmo Pereira, S. Rocha, Nanostructure of polysaccharide complexes, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.098>.
- [7] H. Espinosa-Andrews, J.G. Báez-González, F. Cruz-Sosa, E.J. Vernon-Carter, Gum Arabic-Chitosan Complex Coacervation, *Biomacromolecules.* 8 (2007) 1313–1318. <https://doi.org/10.1021/bm0611634>.
- [8] H. Espinosa-Andrews, O. Sandoval-Castilla, H. Vázquez-Torres, E.J. Vernon-Carter, C. Lobato-Calleros, Determination of the gum Arabic–chitosan interactions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and characterization of the microstructure and rheological features of their coacervates, *Carbohydr. Polym.* 79 (2010) 541–546. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.040>.
- [9] I.J. Joye, D.J. McClements, Biopolymer-based nanoparticles and microparticles: Fabrication, characterization, and application, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19 (2014) 417–427. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.07.002>.
- [10] D. Sakloetsakun, D. Preechagoon, A. Bernkop-Schnürch, T. Pongjanyakul, Chitosan–gum arabic polyelectrolyte complex films: physicochemical, mechanical and

mucoadhesive properties, *Pharm. Dev. Technol.* (2015) 1–10.
<https://doi.org/10.3109/10837450.2015.1035727>.

[11] Chérifi Fatiha Nouacer Delel, Thèse de Doctorat, Encapsulation du fluconazole par la gélification ionique, 2021.

[12] Mamdouh T., Ghannam M. and Nabil E., (1997). "Rheological properties of carboxymethyl cellulose ». *John Wiley & Sons, Inc. Journal of Applied Polymer Science*.64, p289-301.

[13] Benjamin. P., « Extraction et caractérisations (structurale et physico-chimique) de polysaccharides hydrosolubles issus de cladoces de *Cereus triangularis* ». thèse Sciences des Aliments. École doctoral sciences de la vie, sante, agronomie, environnement. Université Blaise Pascal France. 2016.

[14] Rodd A.B., Dunstan D.E. and Boger. D.V., (2000). « Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology » *Carbohydrate Polymers* 42 (02), p.159-174.

[15] De Gennes PG., (1979). « Scaling Concepts in Polymer Physics » *Cornell University Press*. P.88-91.

[16] Southwick J.G., Jamieson A.M. and. Blackwell J., (1981). « Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions » *Macromolecules* 14 (06), p,1728 -1732.

[17] Melzer Y.L., « Water soluble polymers, development since » 1978 *Chemical Technology Review* No. 181), Noyes Data Corp,1994.

[18] Nie. S., Cui. S., Xie. M., « Bioactive Polysaccharides ». États-Unis : Academic Press Wolff. A (2018) p.01-04.

[19] Neel. J., « Structure Chimique des Polyosides ». Exposés de Chimie Macromoléculaire. Ed. paris : Gauthier-Villar (1965) p.05.

[20] Graessley W.W., (1980). "Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power" *Polymer* 21, 258-262.

[21] Perrin P. et Hourdet. D., (1997). "Polymères en solution" *Techniques de l'Ingénieur*, traité Plastiques et Composites AM1, A3050 1-19.

[22] Lin C.X, Ko S.Y., (1995). « Effects of temperature and concentration on the steady shear properties of aqueous solutions of Carbopol and CMC ». *International Communications in Heat and Mass Transfer* 22(2) p157–166.

[23] N.A. Campbell, J.B. Reece, *Biology*, 7th ed., Pearson,2004 7th Edition, 2004.

- [24] Joshi N, Rawat K, Bohidar HB. pH and ionic strength induced complex coacervation of Pectin and Gelatin A. *Food Hydrocoll* [Internet]. 2018;74:132–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.08.011>
- [25] Seyrek E, Dubin PL, Tribet C, Gamble EA. Ionic Strength Dependence of Protein-Polyelectrolyte Interactions. *Biomacromolecules*. 2003;4:273–82.
- [26] McClements DJ. Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides. *Biotechnol Adv*. 2006;24:621–5.
- [27] C.Y. Kong, M. Muthukumar, Monte Carlo study of adsorption of a polyelectrolyte onto charged surfaces, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 1522–1527. <https://doi.org/10.1063/1.476703>.
- [28] D.A. Dougherty, The Cation- π Interaction, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 885–893. <https://doi.org/10.1021/ar300265y>.
- [29] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure and Applied Chemistry* **2011**, 83, DOI 10.1351/PAC-REP-10-01-01.
- [30] Niu F, Su Y, Liu Y, Wang G, Zhang Y, Yang Y. Ovalbumin – gum arabic interactions : Effect of pH , temperature , salt , biopolymers ratio and total concentration. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* [Internet]. 2014;113:477–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.012>
- [31] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, 2014.
- [32] Khan, T. A., Peh, K. K., and C'ing, H. S. (2000). Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing. *Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Science*, 3(3) 3003–3371.
- [33] Utracki. L.A, « Melt flow of polymer blends»; *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 123, N° 11, (1983), pp: 602.
- [34] Coleman.M. M, J.F.Graf, P.Painter.” Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends”. Paris: Technomic, 1991, p20-46.
- [35] Marie E. VUILLEMIN, Thèse de Doctorat, Auto-assemblages de polysaccharides fonctionnalisés : une étude thermodynamique, 2019, l'Université de Lorraine.

- [36] L. Aberkane, J. Jasniewski, C. Gaiani, J. Scher, C. Sanchez, Thermodynamic characterization of acacia gum-beta-lactoglobulin complex coacervation, *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*. 26 (2010) 12523–12533. doi:10.1021/la100705d.
- [37] A.B. Kayitmazer, Thermodynamics of complex coacervation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 239 (2017) 169–177. doi:10.1016/j.cis.2016.07.006.
- [38] M. Nigen, T. Croguennec, D. Renard, S. Bouhallab, Temperature Affects the Supramolecular Structures Resulting from α -Lactalbumin-Lysozyme Interaction, *Biochemistry (Mosc.)*. 46 (2007) 1248–1255. doi:10.1021/bi062129c.
- [39] D. Priftis, N. Laugel, M. Tirrell, Thermodynamic Characterization of Polypeptide Complex Coacervation, *Langmuir*. 28 (2012) 15947–15957. doi:10.1021/la302729r.
- [40] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- [41] K. Bergfeldt, L. Piculell, P. Linse, Segregation and Association in Mixed Polymer Solutions from Flory-Huggins Model Calculations, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3680–3687. <https://doi.org/10.1021/jp952349s>.
- [42] L. Piculell, B. Lindman, Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences, *Adv. Colloid Interface Sci.* 41 (1992) 149–178. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80011-L](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80011-L).
- [43] Lacroix, c., aressy, m., carreau, p.j., (1997). *Rheol. Acta*, 36, 416.
- [44] Scholz. P., froelich, d., muller, r., (1989). *J. Rheol.*, 33, 481.
- [45] Carreau, p.j., bousmina, m., ajji, a. In 'proaress in pacific polvmer Science 3' (ed. K. P. Ghiggin), springer-verlag, new york, 1991, p.25.
- [46] Palierne, j.f., (1 990). *Rheol. Acta*, 29, 204
- [47] Utracki, l.a., (1989). 'Polvmer allovs and blends - thermodvnamics And rheoloav', hanser publishers.
- [48] Albertsson, P.A. (1971). *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 2ème édition, NewYork : Wiley Interscience.
- [49] Tolstoguzov V. (2003). Some thermodynamic considerations in food formulation. *Food Hydrocolloids*, 17: 1-23.
- [50] Marie E. VUILLEMIN, Thèse de Doctorat, Auto-assemblages de polysaccharides fonctionnalisés : une étude thermodynamique, 2019, l'Université de Lorraine.

- [51] Draget et al. Food polysaccharides and their applications CRC Press, Boca Raton. 1994, 289-334
- [52] Draget et al. Food polysaccharides and their applications CRC Press, Boca Raton. 1994, 289-334
- [53] Tolstoguzov V. B. (1997). Protein-polysaccharide interactions. Dans S. Damodaran et A. Paraf (Eds), Food Proteins and Their Applications, pp. 171-198, New York: Marcel Dekker, Inc.
- [54] Tsung M. and Burgess, D.J. (1997). Preparation and stabilization of heparin/gelatin complex coacervate microcapsules. Journal of Pharmaceutical Sciences, 86: 603-607.
- [55] Liu, J., Willför, S., & Xu, C. (2015). A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications. Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 5(1), 31-61.
- [56] Suyatma, N. E. (2006). Développement des films biodégradables à base du chitosane : Etudes du Mélange Chitosane/PLA, de la Plastification et de la Compatibilisation, thèse de docteur en chimie des matériaux, université de Reims- Champagne Ardenne.
- [57] Kibbe, A. H. Hydroxypropyl methylcellulose. Handbook of Pharmaceutical Excipients, third ed. American Pharmaceutical Association, Washington, DC, (2000). pp. 252–255.
- [58] Reilly, W. J. Pharmaceutical necessities. In: Gennaro, A. R. (Ed.), Remington: The Science and Practice of Pharmacy, 20th ed. Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, (2000). PA, p. 10-32.
- [59] BeMiller, J. N., & Whistler, R. L.. Carbohydrates. In: Fennema, O.R. (Ed.), Food Chemistry, third ed. Marcel Dekker, Inc., New York, NY, (1996), pp. 205-207.
- [60] Muhammad Javeed Akhtar Functionalization and Characterization of Bioactive Films Based on HPMC: Influence of Antioxidants Inclusion on Films Properties and Food Preservation (2017),
- [61] Anonyme, polymères vinyliques, Department of Polymer Science | University of Southern Mississippi (<https://pslc.ws/french/vinyl.htm>).
- [62] Stanford ECC. " A new substance obtained from some of the commoner species of marine algae ". Chem. News. 47, (1883), 267- 269.

- [63] Saude, N., Cheze-Lange, H., Beunard, D., Dhulster, P., Guillochon, D., Caze, A. M. Morcellet, M., and Junter, G. A. " Alginate production by *Azotobacter vinelandii* in a membrane bioreactor ". *Proc. Biochem.* 38, (2002), 273-278.
- [64] Ertesvag, H., and Valla, S." Biosynthesis and applications of alginates ". *Polym. Degrad. Stabil.* 59, (1998) 85- 91.
- [65] Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L. " Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température ". *Rhéologie.* 2, (2002), 46 -51.
- [66] Haug, A., and Larsen, B. "Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates". *Acta. Chem. Scandin.* 16, (1962), 1908-1918.
- [67] Draget, K. I., Gaserod, O., Aune, I., Andersen, P. O., Storbakken, B., Stokke, B. T., and Smidsrod, O. " Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels ". *Food. Hydrocol.* 15, (2001), 485- 490.
- [68] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød. *Acta Chem. Scand.* 1967, 21: 2859-2870.
- [69] Grant, G. T., E. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith and D. Thom. (1973). Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Lett.* 32(1): 195-198.
- [70] J.C. Ogonna, et al. A review. *Proces Biochemistry*, 1991, 26: 109-121.
- [71] Florence Majerus. Paris, 1986.
- [72] J.C. Ogonna, et al. A review. *Proces Biochemistry*, 1991, 26: 109-121.
- [73] S. Benbrahim, S. Taha, J. Cabon, & G. Dorange. *Journal of Water Science*, 1998,11 (4),497–516. <https://doi.org/10.7202/705318ar>.
- [74] D. Jouanneau. *Les phycocolloïdes. GeniaLab ; Bio. Technologie.*2007.
- [75] H.N. Rabetafika et al. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2006. pp.185 – 196.Belgique.
- [76] D. Jouanneau. *GeniaLab ; Bio. Technologie.* 2007.
- [77] Couarraze .G. Grossiord J.L initiation à la rhéologie, 3^e édition (Tec et Doc Paris 2000).
- [78] Nicolas Tixier, "Approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologiques floculées", thèse de doctorat, université de Limoge, 2003.
- [79] Thai Son VU, *Rhéologie des suspensions non newtoniennes*, Champs-sur-Marne le 15 Novembre 2010.

[80] Koh,G et al « Characterisation of sodium carboxymethylcellulose gelatin complex coacervation by viscosity,turbidity and coacervate wet weight and volume measurements »J.Pharm .Pharmacol., 40 (1988).

[81] Belhadji L. « Etude et mise au point de suspensions buvables médicamenteuses à libération prolongée par gélification in situ ». Thèse de doctorat et science 2018.

LES ANNEXES

ANNEXE A

1. Variation de l'absorbance en fonction du pH

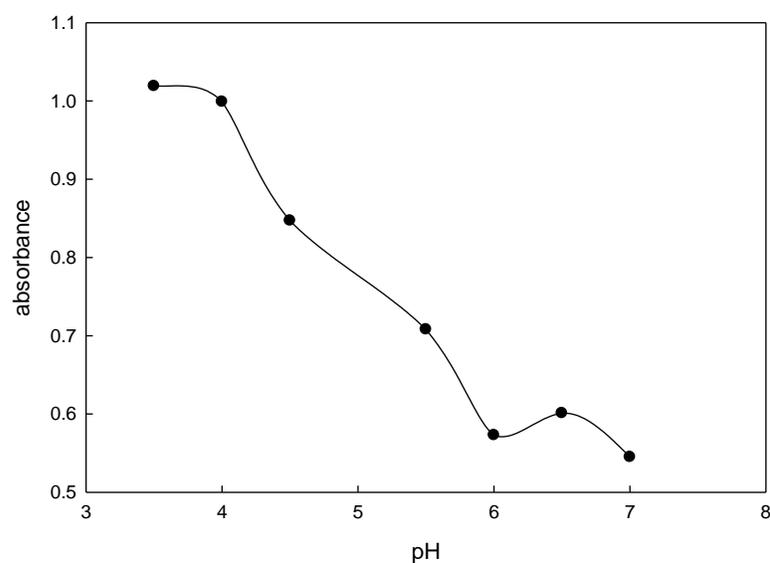


Figure 1 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le R 3/0

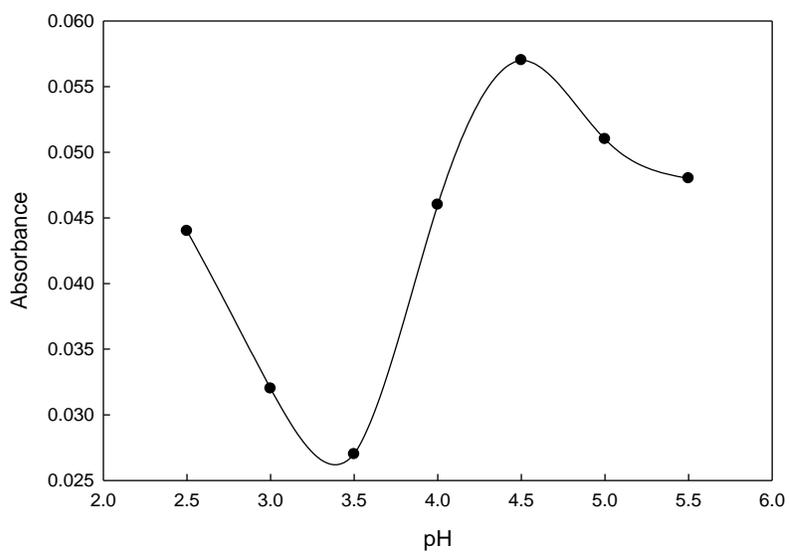


Figure 2 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le R 0/3

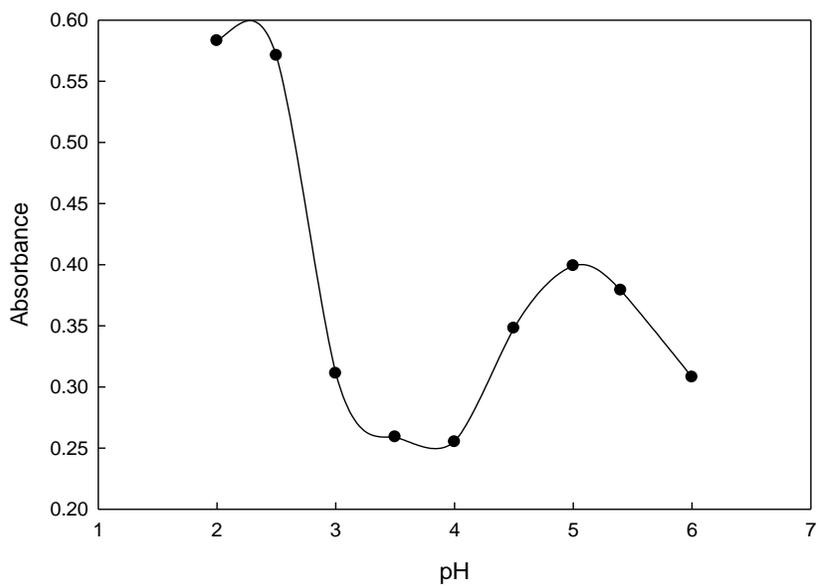


Figure 3 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le R 1/2

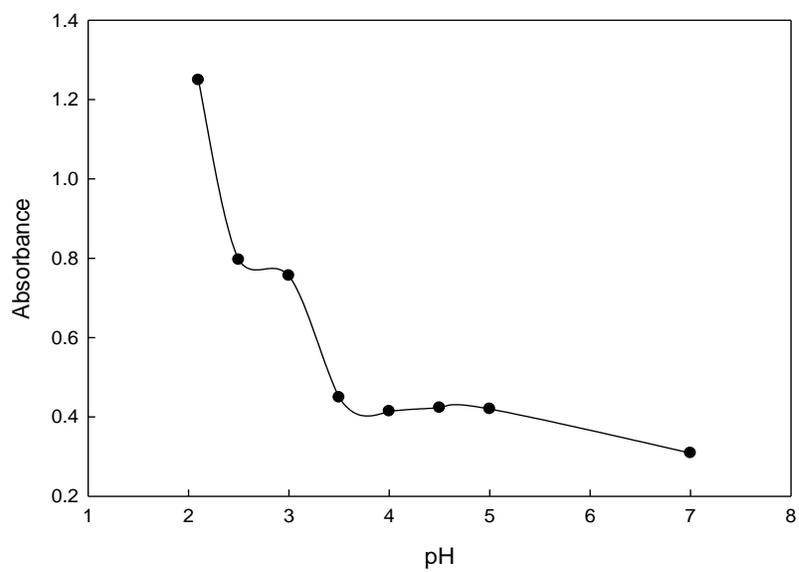


Figure 4 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le R 2/1

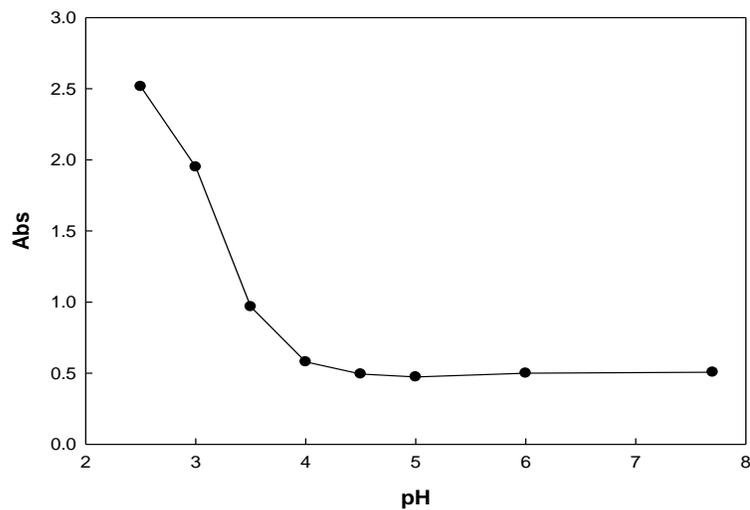


Figure 5 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1/2
FI : $Na_2S_2O_3$ 0,1M

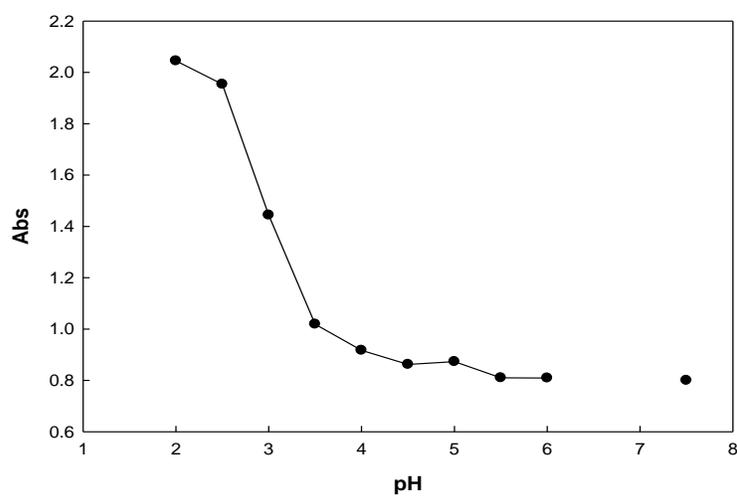


Figure 6 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 2/1
FI : $Na_2S_2O_3$ 0.1M

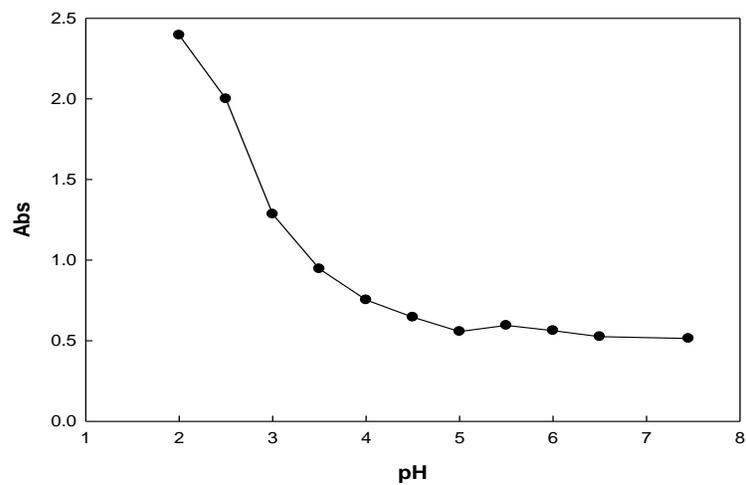


Figure 7 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1.5/1.5

FI :

$Na_2S_2O_3 0.1M$

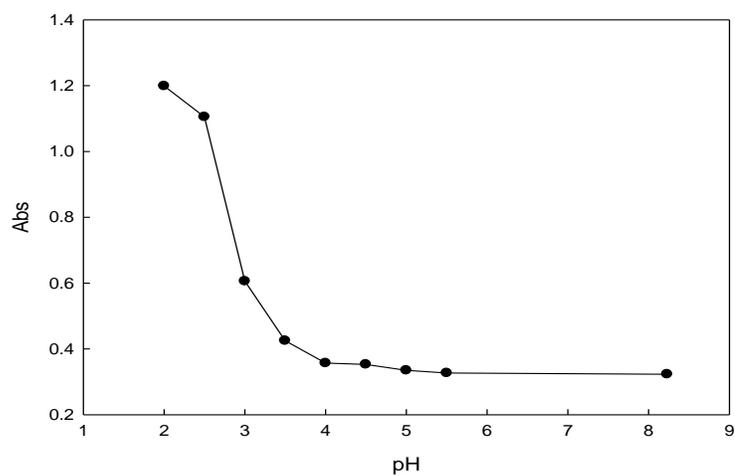


Figure 8 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1/2

FI : KCl 0.1M

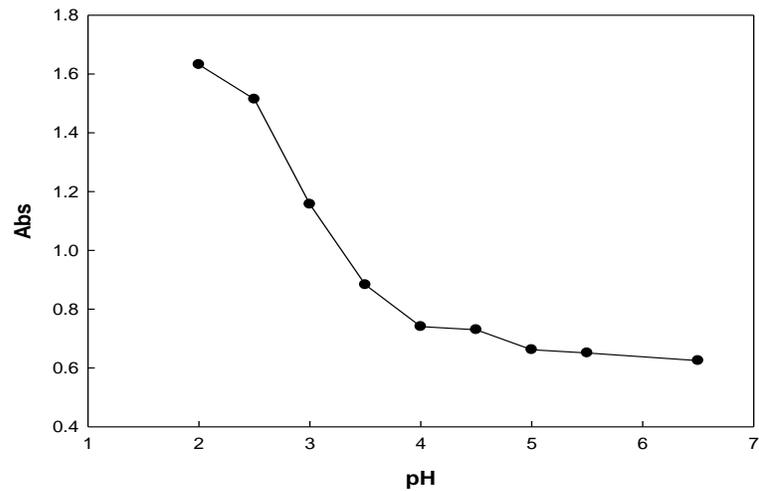


Figure 9 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 2/1
FI : KCl 0.1M

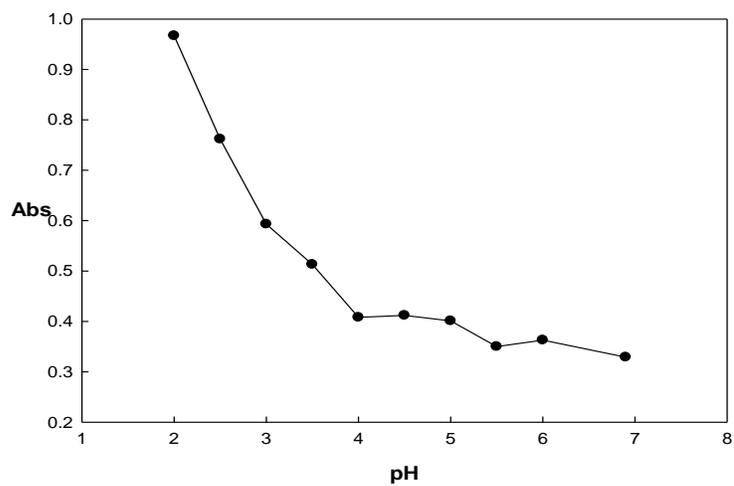


Figure 10 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1.5/1.5
FI : KCl 0.1M

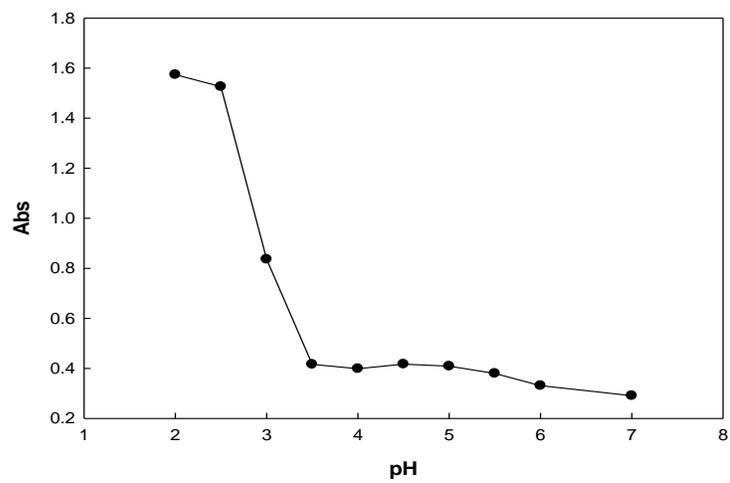
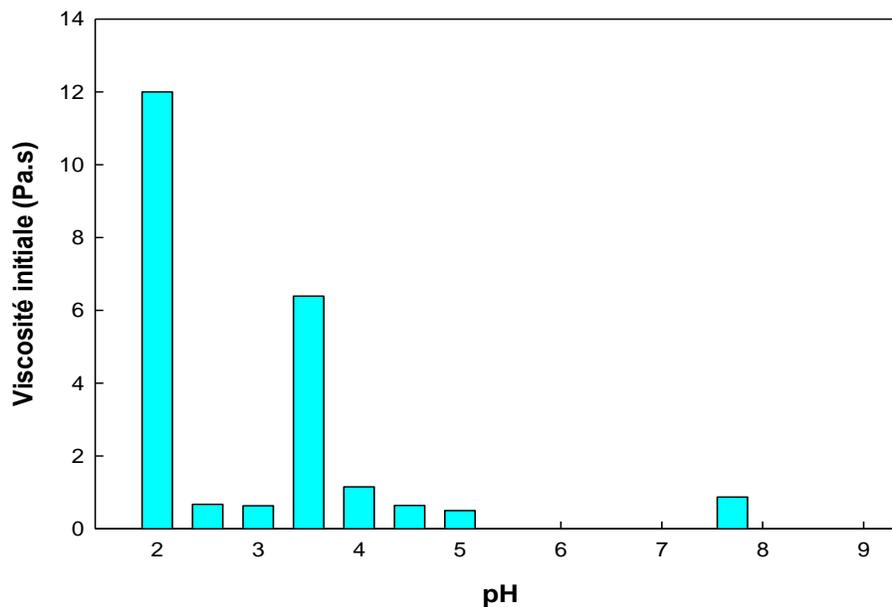
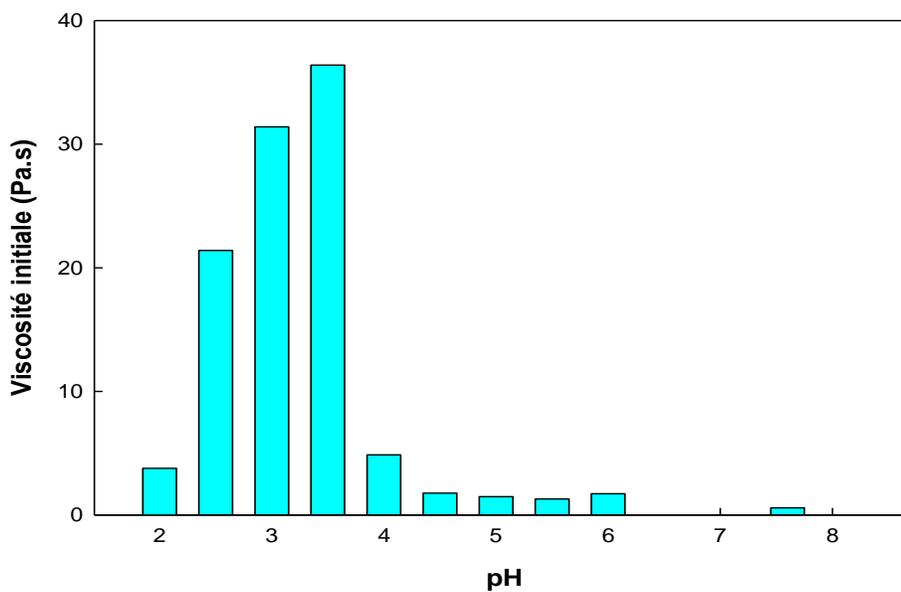


Figure 11 : Variation de l'absorbance en fonction du pH pour le ratio Alg-Na/HPMC 1/2
FI : NaCl 0.1M

ANEXE B

2. Caractérisation rhéologique des mélanges binaires Alg-Na/HPMC de la viscosité initiale à différents ratios et à différents pH avec forces ionique**Figure 12 :** Variation de la viscosité η_0 de R1/2 (0,1M $Na_2S_2O_3$) en fonction du pH**Figure 13 :** Variation de la viscosité η_0 de R2/1 (0,1M $Na_2S_2O_3$) en fonction du pH

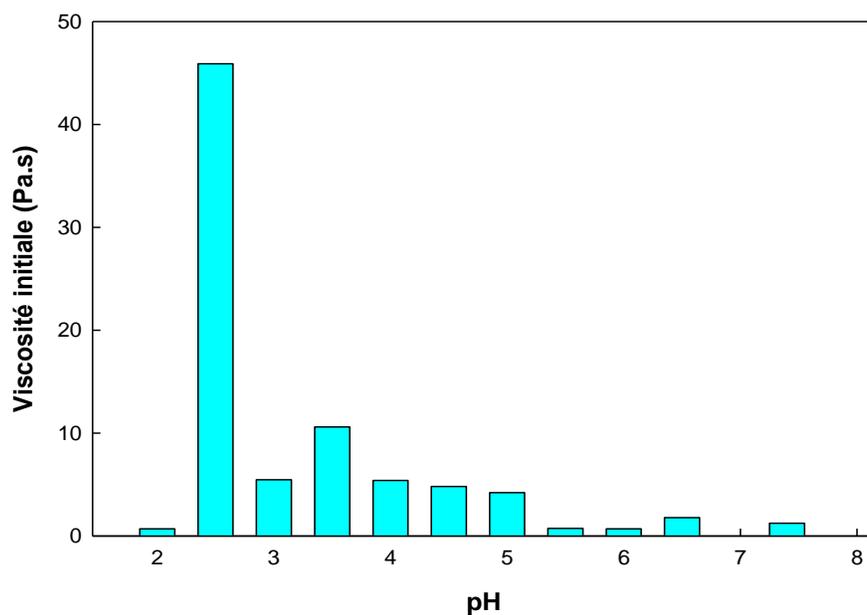


Figure 14 : Variation de la viscosité η_0 de R1.5/1.5 (0,1M $Na_2S_2O_3$) en fonction du pH

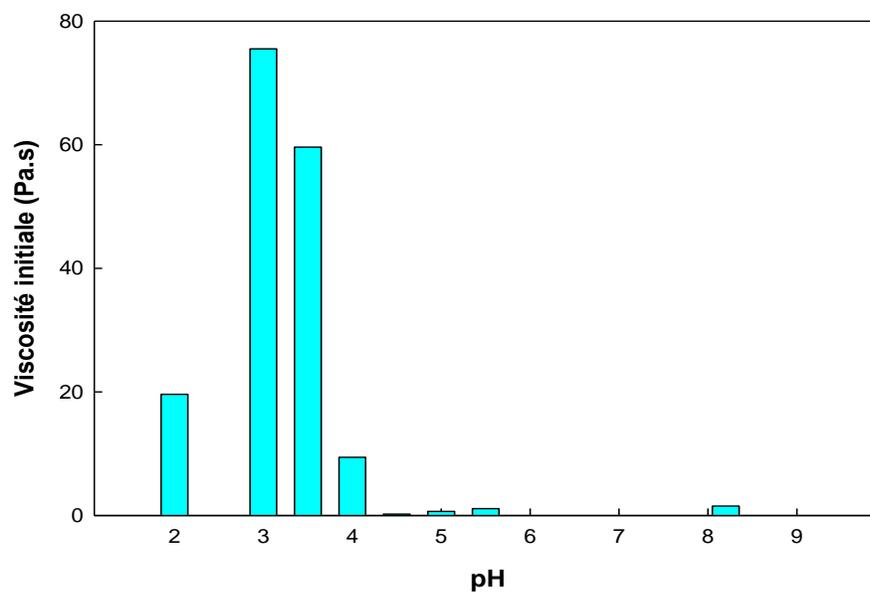


Figure 15 : Variation de la viscosité η_0 de R1/2 (0,1M KCl) en fonction du pH

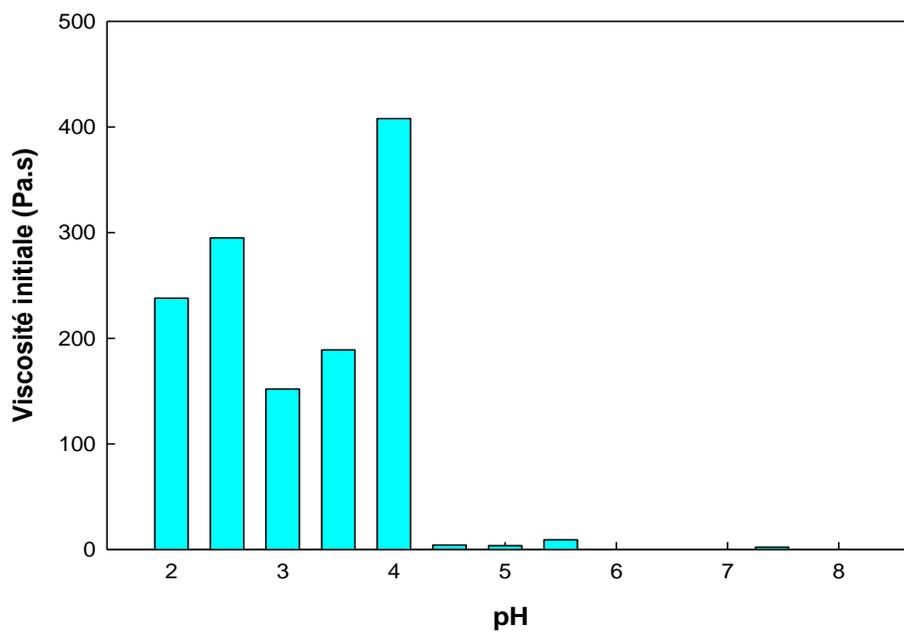


Figure 16 : Variation de la viscosité η_0 de R2/1 (0,1M KCl) en fonction du pH

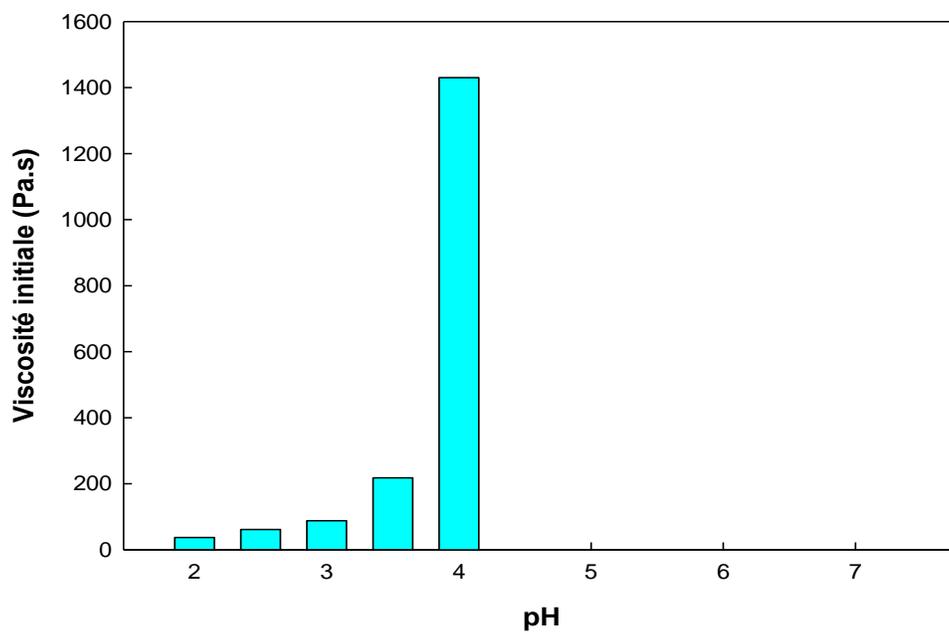


Figure 17 : Variation de la viscosité η_0 de R 1.5/1.5 (0,1M KCl) en fonction du pH

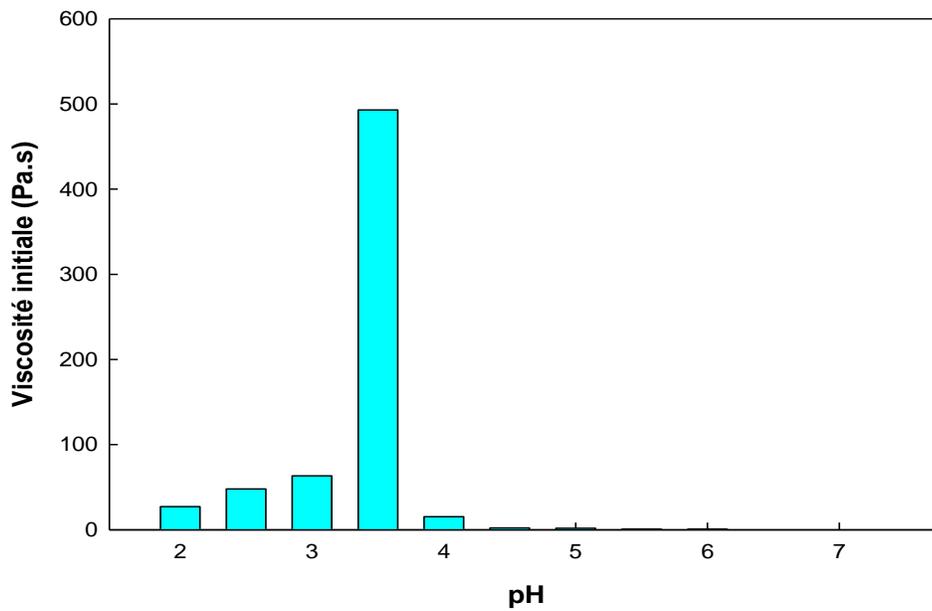


Figure 18 : Variation de la viscosité η_0 de R 1/2 (0,1M NaCl) en fonction du pH

ANEXE C

3. Comportement viscoélastique

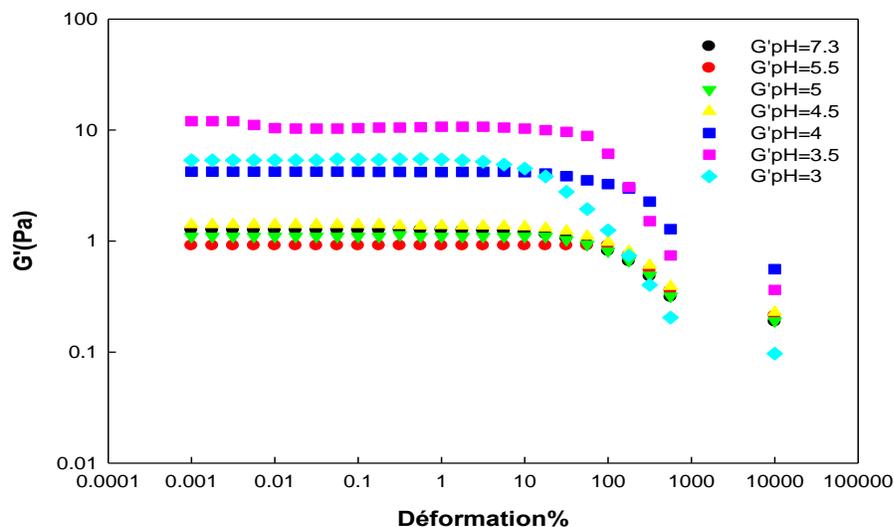


Figure 19 : Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R3/0 avec une force ionique $Na_2S_2O_3$ 0.1M

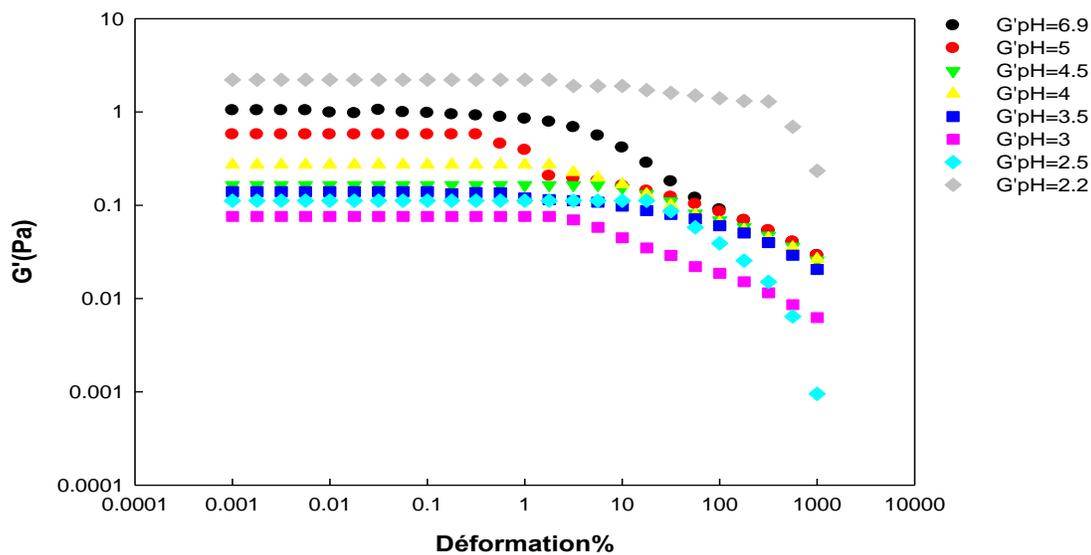


Figure 19 : Variation du mod **Figure 20 :** Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R0/3 avec une force ionique $Na_2S_2O_3$ 0.1M

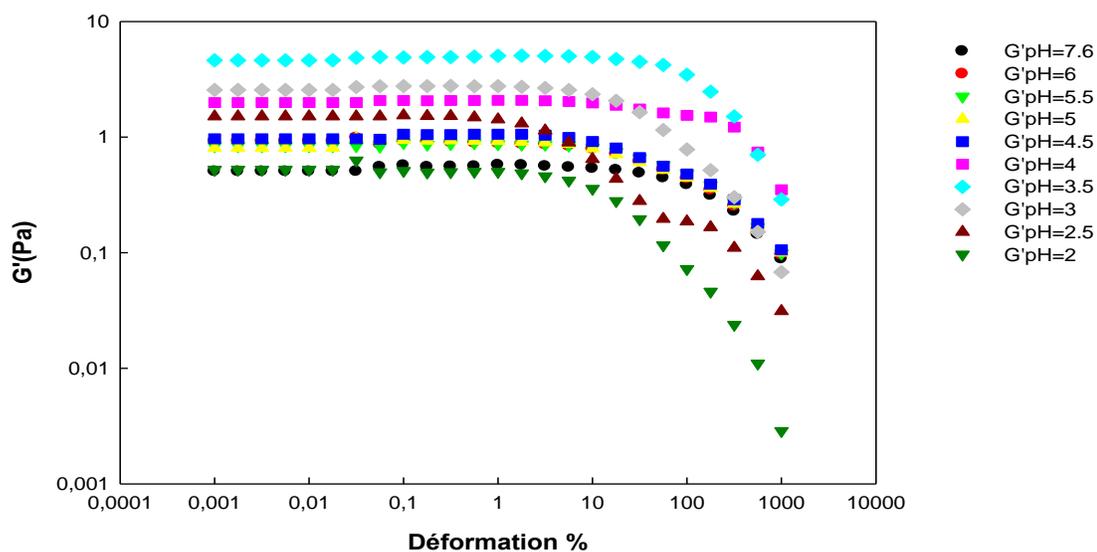


Figure 21 : Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R2/1 avec une force ionique $Na_2S_2O_3$ 0.1M

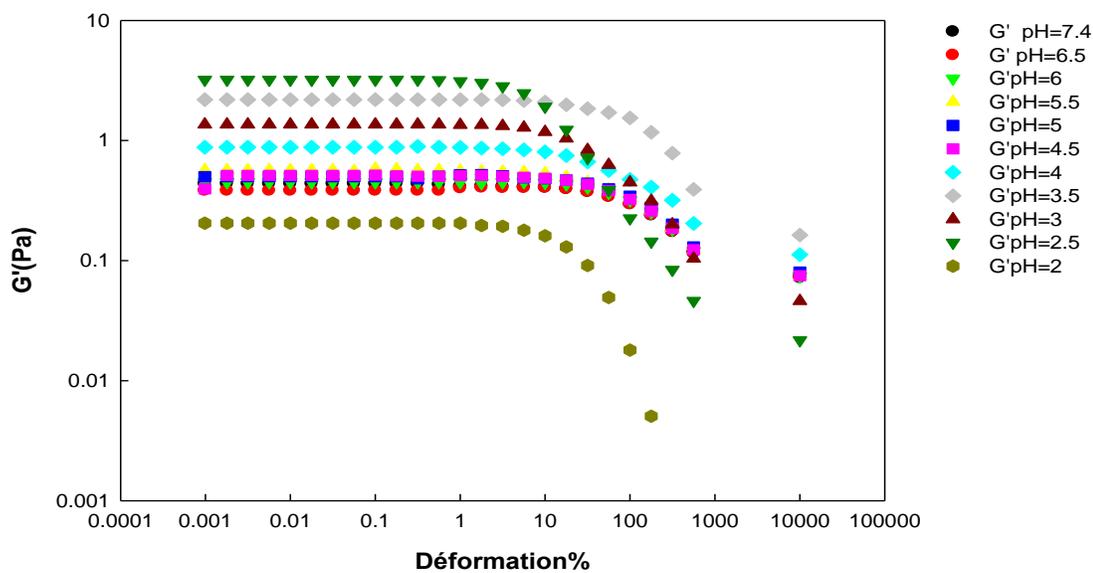


Figure 22 : Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1.5/1.5 avec une force ionique $Na_2S_2O_3$ 0.1M

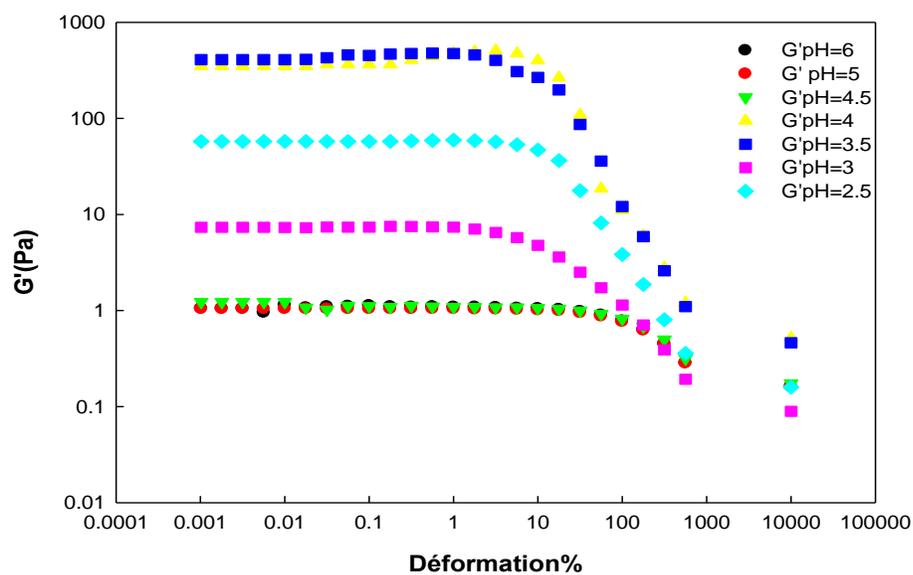


Figure 23 : Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R3/0 avec une force ionique KCl 0.1M

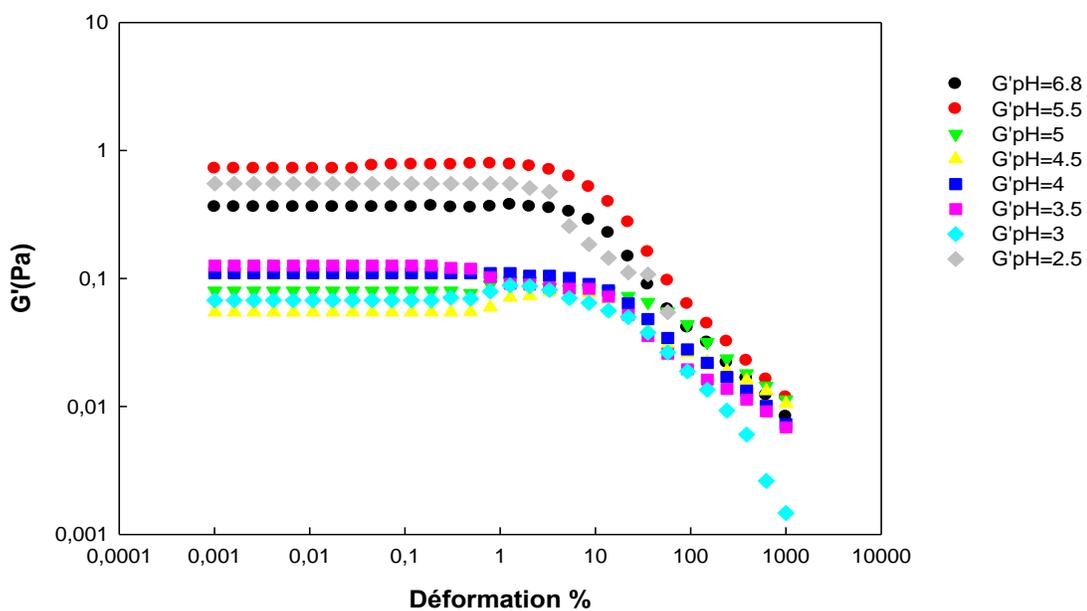


Figure 24 : Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R0/3 avec une force ionique KCl 0.1M

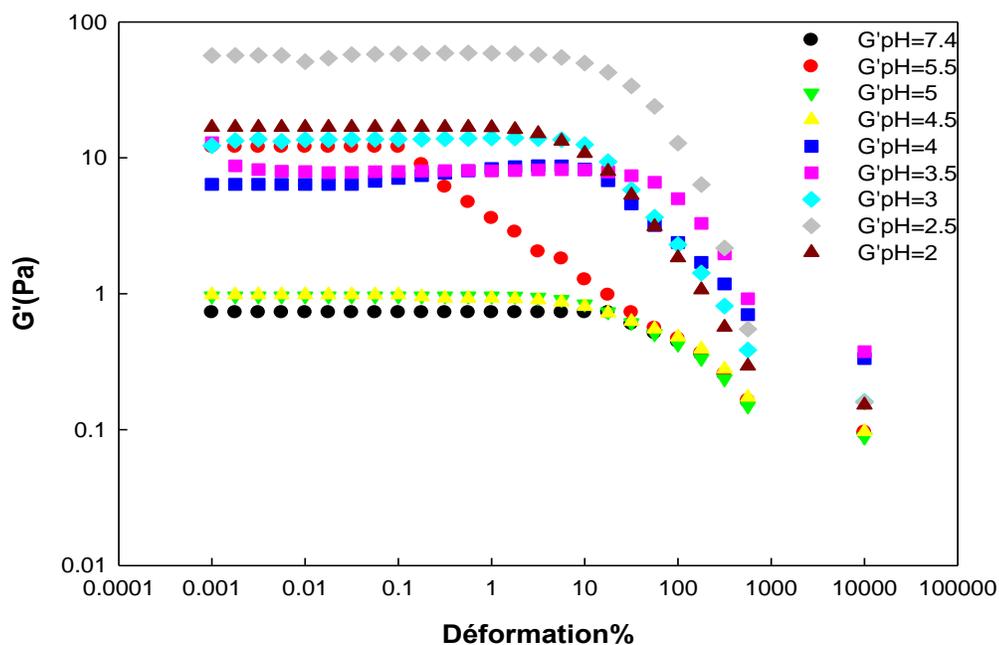


Figure 25 : Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R2/1 avec une force ionique KCl

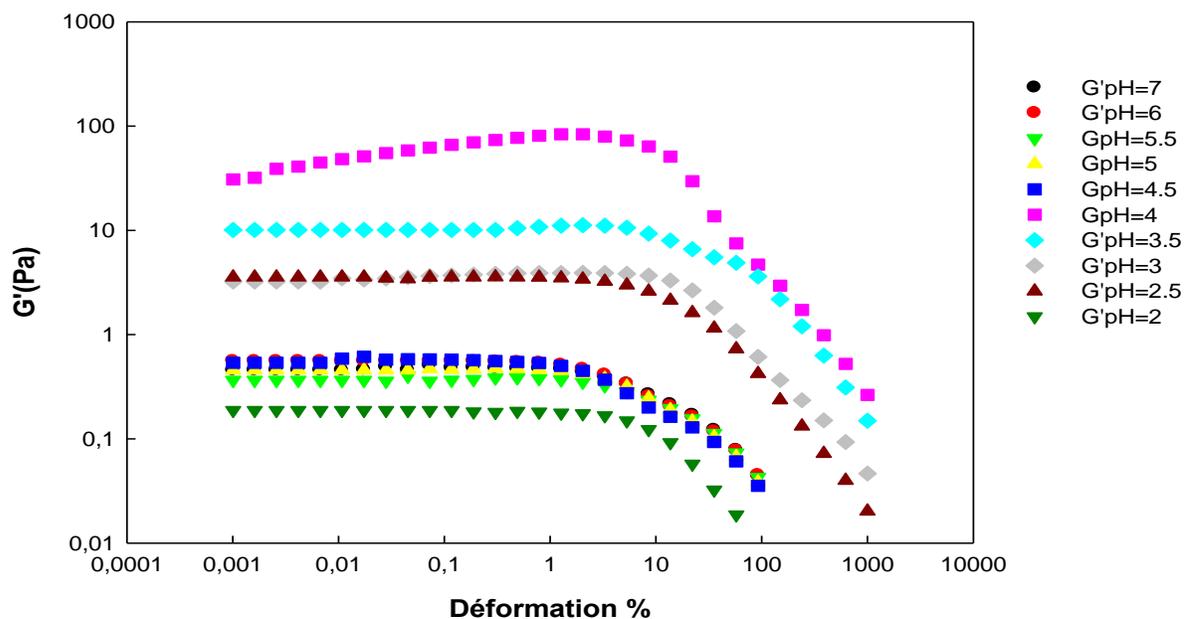


Figure 26 : Variation du module de conservation G' en fonction de la déformation pour R1.5/1.5 avec une force ionique KCl