



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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB -BLIDA-

FACULTE De Technologie

Département de chimie industrielle

Mémoire de projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de
MASTER

Spécialité : génie chimique Option : physico-chimie

**L'étude de l'influence de l'ajout du
butan-1-ol sur une solution complexe**

☞ Réalisé par : Mr. **MENARI Youcef.**

Promotrice : M^{me}. **Djedri-Bani.S**

2013-2014

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce travail

A mes très chères parents.

A mes frères et sœurs.

A tous les membres de la famille.

A tous mes amis.

A toute personne intéressée par ce travail.

MENARJ YOUCEF



Remerciement

Les années déjà écoulée à l'université SAAD DAHLEB de Blida, et notre cursus universitaire touché à sa fin, pour cela nous tenons tout d'abord à Dieu le tout puissant qui nous a donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

En second lieu, je tiens à remercier ma promotrice Mme S.BANI de m'avoir proposé ce sujet et d'avoir suivi le déroulement de ce travail, tout au long de cette année avec beaucoup de rigueur.

Je remercie tout les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner.

Je remercie tout mes amis de génie chimique et génie des matériaux.

Menari

Résumé

Durant notre travail nous sommes intéressés à l'étude des interactions de tensioactif anionique le (SDBS), et un biopolymère cellulosique neutre (HEC), les effets de certains additifs utilisés dans les différentes industries de la formulation, tels que la concentration en sel ainsi que la présence d'alcool ont fait l'objet de notre étude.

Des résultats intéressants ont été obtenus quant à l'application de ces composants dans les mélanges complexes. On a pu montrer durant notre travail l'effet de la concentration des différents constituants sur la valeur de la viscosité lorsque ces derniers ne montrent pas une séparation de phase lors de la coexistence de tensioactif/polymère/alcool dans même mélange et en présence de forte concentration en sel.

Mots clés : tensioactif anionique (SDBS), polymère non ionique (HEC), alcool (buta-1-ol), viscosité.

Summary

During our work we are interested in studying the interactions of the anionic surfactant (SDBS), and a neutral biopolymer cellulose (HEC), the effects of certain additives used in the various industries of the formulation, such as salt concentration and that the presence of alcohol were the subject of our study.

Interesting results were obtained in the application of these components in complex mixtures. It has been shown in our work the effect of concentration of the various components on the value of the viscosity when the latter do not show phase separation in the coexistence of a surfactant / polymer / alcohol mixture in the same and in the presence of strong concentration salt.

Keywords: anionic surfactant (SDBS), nonionic polymer (HEC), alcohol (buta-1-ol), viscosity.

ملخص

خلال عملنا ونحن مهتمون في دراسة التفاعلات بين العامل السطحي أنيوني (SDBS)، والسليولوز البوليمر الحيوي محايد (HEC)، وأثار بعض المضافات المستخدمة في الصناعات المختلفة لصياغة مثل تركيز الملح و أن وجود الكحول كان موضوع دراستنا .

وتم الحصول على نتائج مثيرة للاهتمام في تطبيق هذه المكونات في مخاليط معقدة. ولقد ثبت في عملنا تأثير تركيز المكونات المختلفة على قيمة اللزوجة عندما يكون هذا الأخير. لا تظهر مرحلة الفصل في التعايش من خليط: العامل السطحي أنيوني / بوليمر / الكحول في نفس الخليط وبحضور قوي الملح .

كلمات البحث: العامل السطحي أنيوني (SDBS)، البوليمر غير أيوني (HEC)، والكحول (Butan-1-ol)، اللزوجة.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Les abréviations

Résumé

Introduction..... 1

Chapitre I : Les Tensioactifs

1.1. Introduction	2
I. Généralités sur les tensioactifs	2
I.2. Les différentes classes de tensioactifs	2
I.2.1. Les tensioactifs anioniques	2
I.2.2. Les tensioactifs cationiques	3
I.2.3. Les tensioactifs zwitterioniques	3
I.2.4. Les tensioactifs non ioniques	3
I.3. Propriétés des tensioactifs	4
I.3.1 Tension de surface	4
I.3.2. Adsorption aux interfaces	5
I.3.3. Micellisation	5
I.3.4. Solubilité	7
I.3.4. 1. Point de Krafft	7
I.3.4. 2. Point de trouble	7
I.4. Les caractéristiques des tensioactifs	8
I.4. 1. Le pouvoir moussant	8
I.4. 2. Le pouvoir mouillant	8
I.4. 3. Le pouvoir dégraissant	8
I.4. 4. Le pouvoir émulsifiant	8
I.5. Les domaines d'applications	9
I.5. 1. Secteur de la détergence	9
I.5. 2. Secteur de la cosmétique	9
I.5. 3. Secteur industriel	10

Sommaire

Chapitre II : Les Biopolymères et L'interaction Polymère-Tensioactif

Introduction.....	11
II.1. Les polymères naturels ou biopolymères.....	11
II.2. Les grandes classes de biopolymères issus du monde végétal.....	11
II.2.1. Les polysaccharides.....	13
II.3. Les propriétés des polymères	14
II.3.1. La biodégradabilité	14
II.3.2. La perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères	14
II.3.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité	15
II.3.4. Les propriétés physico-chimiques	16
▪ Flexibilité	16
▪ Solubilité.....	16
▪ Adsorption de polymères sur une surface	16
▪ Adsorption d'un homopolymère neutre sur une surface :.....	17.
II.4. Les applications.....	17
a. Domaine médical	17
b. Dans le domaine de l'agriculture	17
c. Les emballages et sacs	17.
II.5. Les polymères celluloses neutre (hm HEC)	18
II.6. Interaction polymère-tensioactif	18
II.7. Formation de complexes polymères neutres hydrosolubles-tensioactifs chargés.....	19
II.7.1. Structure des complexes polymères neutres-tensioactifs anioniques	20
II.8. Domaine d'utilisation les mélanges polymère-tensioactif	21

Chapitre III : Expérimentation, Résultats et Discussion.

III.1. Produit et matériels.....	22
III .1.1. Produit utilisés.....	22
• dodécylbenzènesulfate de sodium (SDBS).....	22
• Les polymères L'hydroxyéthylcellulose (HEC).....	22
• L'alcool	23.
III.1.2. Matériels utilisés.....	23

Sommaire

III.1.3. Préparation des solutions	24
III.2. Résultats et discussions	24
III.2.1. Etude de l'effet de la concentration du polymère en fonction de la viscosité en absence de sel.....	24
III.2.2. Etude de l'effet de la concentration du polymère en fonction de la viscosité en présence Na Cl.....	25
III.2.3. Etude de l'effet de la coprésence du SDBS et du HEC sur la viscosité des solutions en présence de sel	26
III.2.4. Etude de l'effet de l'ajoute d'alcool (butan-1-ol) sur une solution contenant du HEC et du SDBS en présence de sel.....	28
III.2.4.1. Effet de l'ajoute d'alcool (butan-1-ol) sur une solution contenant du HEC et du 2% SDBS en présence de sel.....	29
III.2.4.2. Effet de l'ajoute d'alcool (butan-1-ol) sur une solution contenant du HEC et du 3% SDBS en présence de sel.....	30.
III.2.4.3. Effet de l'ajoute d'alcool (butan-1-ol) sur une solution contenant du HEC et du 4% SDBS en présence de sel.....	32
Conclusion.....	34
Références	
Annexe	

III.1. Produit et matériels

III .1.1. Produit utilisés

Dans cette étude nous avons utilisé les produits suivants :

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

Le dodécylbenzènesulfate de sodium(SDBS),est un produit chimiquecommercial,fourniparSigmaAldrich, de formule moléculaire $C_{18}H_{29}NaO_3S$ et de masse molaire 348.48 g/mole. C'est un tensioactif anionique avec lastructuremoléculairereprésentée surlaFigure III.1,La tête polaire se dissocie dans l'eau alors que le groupement reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion Na^+ est libéré en solution. Il est hydrosolubilitéjusqu'à 20% à 25°C.

Nous avons choisi ce tensioactif car d'une part il est chargé négativement (anionique) donc, il présente des interactions dans les milieux existants. Par ailleurs, ce tensioactif, largement étudié, peut être considéré comme un tensioactif modèle.

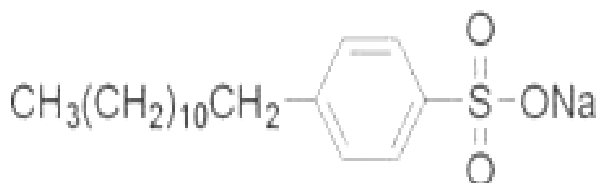


Figure III. 1:Structuremoléculairedu SDBS.

- **Les polymères L'hydroxyéthylcellulose (HEC) :**

L'hydroxyéthylcellulose (HEC) est un biopolymère neutre (non ioniques) et hydrosoluble éristique très recherché dans plusieurs application industrielle, leurs masse moléculaire est de l'ordre de 320 000g/mol, la structure moléculaire de l'hydroxyéthyl cellulose est représentée par la figureIII.2. Ce sont des biopolymères hydrosolubles et nonioniques d'où l'intérêt de leur utilisation dans les systèmes complexes (présentent peu d'interaction).

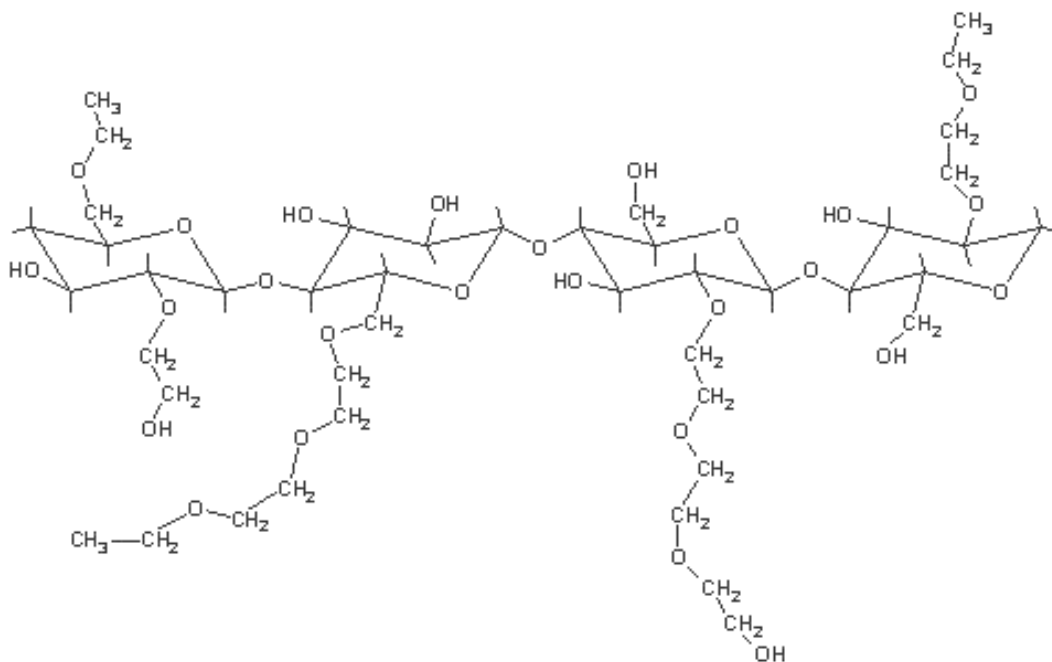


Figure III.2. La structure de l'hydroxyéthylcellulose.

HEC est facilement dissous dans l'eau froide ou chaude donnent les solutions cristal-claires des viscosités variables. En outre, à bas au moyen poids moléculaire les types sont entièrement solubles en glycérol et ont la bonne solubilité dans les systèmes hydro alcooliques contenant jusqu'à 60 pour cent d'éthanol. Les caractéristiques sont présentées comme suit :

Taux Typique D'Utilisation : 0.1 - 3%

Aspect: Poudre granulaire grisâtre (blanc cassé)

Produit : CS De Natrosol 250 HHR

Solubilité : Soluble dans l'eau

Viscosité : 3400-5000 mPa.s (1% dans l'eau à 25°C)

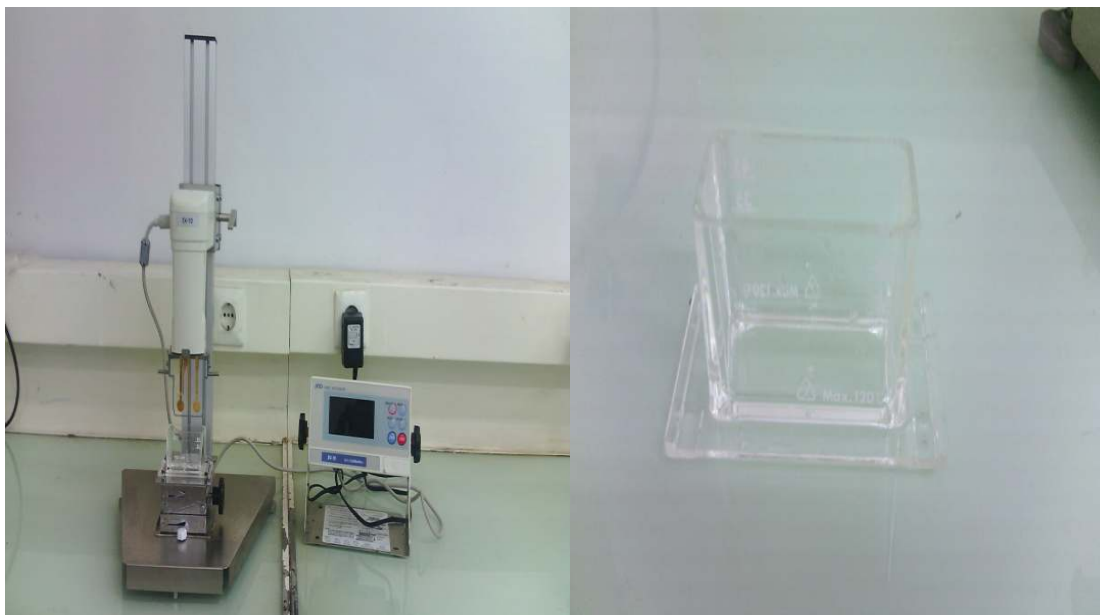
pH : 6 à 7 (1% dans l'eau) .

- **L'alcool :**

Le 1-butanol (C₄H₁₀O) a été utilisé, ce dernier est un alcool de courte chaîne, de masse molaire : 74 g/mol, pur à 98%.

III.1.2. Matériels utilisés

Toutes les mesures de la viscosité ont été effectuées au laboratoire de chimie. Ces dernières ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre type SV_10 (0.3-10.000) mPa.s(voir figure III.3).



Corps de l'appareil

cellule de mesure

Figure III.3. Appareil de mesure de la viscosité.

III.1.3. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées dans des bécher de 200 ml ; différentes masses de polymères ont été pesées et dissoutes avec de l'eau distillée dans un premier temps puis dans de la saumure (NaCl), ces dernières sont mis en agitation modéré durant au moins six heures, les solutions obtenues ont les concentrations suivantes :(0.1%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%). Après un temps de stabilisation d'au moins six heures la viscosité des solutions est mesurée. Sachant que toutes solutions ont été gardées dans des flacons fermés et conservés à basse température afin d'éviter leur dégradation.

III.2. Résultats et discussions

III.2.1. Etude de l'effet de la concentration du polymère en fonction de la viscosité en absence de sel

L'étude de l'effet de la concentration sur la viscosité a été effectuée sur un polymère cellulosique (HEC) et ce pour des concentrations variant de 0,01 à 2%.

Sur la figure III.1, on a pu remarquer que la viscosité reste très faible pour de faibles concentrations en polymère (0.01, 0.1, 0.5%) puis croît subitement au-delà, à partir de 1%. Cette croissance de la viscosité montre que : plus il y a du polymère en solution et plus le nombre d'agrégats formés est grand ou bien plus les agrégats sont gros.

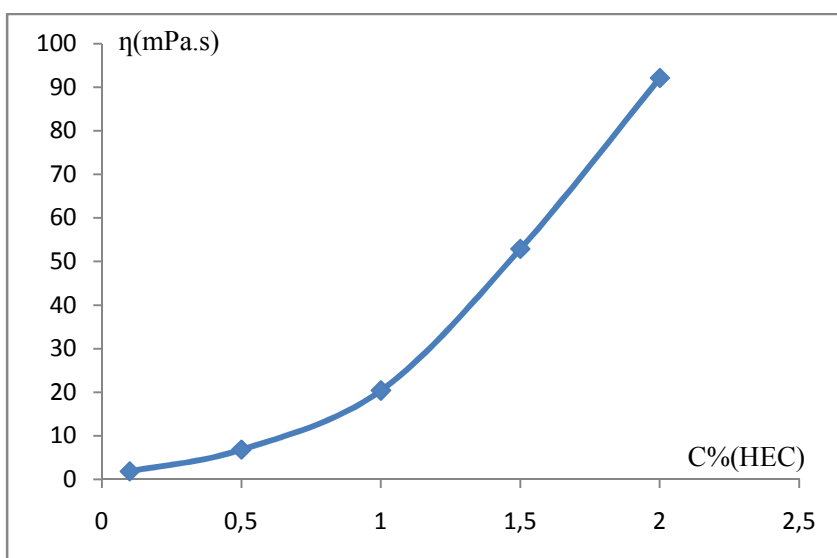


Figure III.4. Variation de viscosité en fonction de la concentration en HEC (%) à T=24.°C.

Il a été constaté sur les valeurs du tableau III.1 que l'accroissement de la viscosité est tellement important qu'entre les deux concentrations 0.1 et 2%, elle est 92 fois plus grande.

Plus l'on concentre les solutions en biopolymère et plus elles deviennent visqueuses. Cette croissance de la viscosité indique que plus il y a de polymère en solution et plus le nombre d'agrégats formés est grand ou bien plus les agrégats sont gros.

Tableau III.1. Etude de l'effet de la concentration du polymère HEC sur la viscosité à T=24°C.

C(%)	0.1	0.5	1	1.5	2
η (mPa.s)	1.89	6.87	20.43	52.9	92.1

III.2.2. Etude de l'effet de la concentration du polymère en fonction de la viscosité en présence Na Cl

Des solutions en polymères ont été préparées de la même manière que précédemment, sauf que le solvant cette fois ci est une saumure (NaCl) à des concentrations variant de (0.5%,1%,1.5%,2%).

Les résultats de l'étude de l'effet de la variation de la viscosité en fonction de la concentration du polymère en présence de sel sont regroupés sur le tableau de l'annexe.

Le tracé de la variation de la viscosité de différentes concentrations en HEC à différents concentrations en sel, montre que ces dernières restent quasi constante, cela peut être expliqué d'une part par le fait qu'à cette concentration en sel, les répulsions électrostatiques de Van Der Waals sont assez importantes.

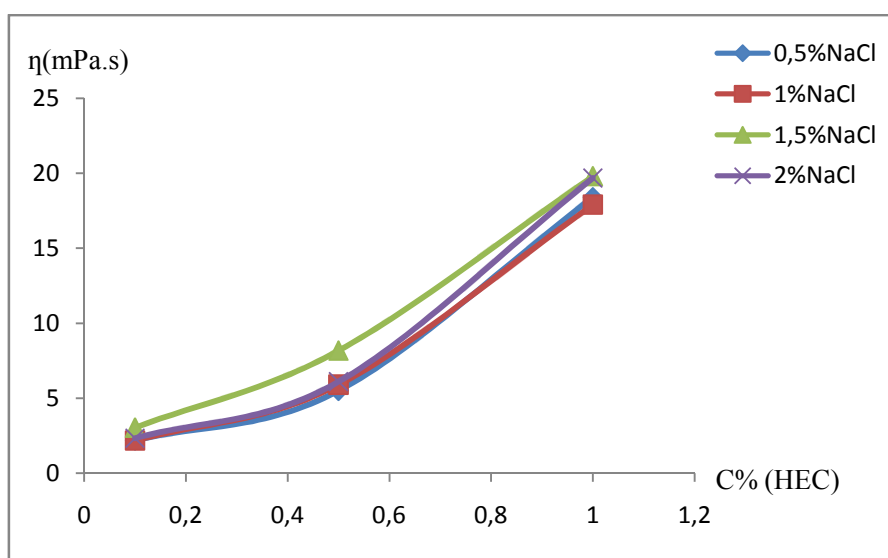


Figure III.5. Évaluation de la viscosité du (HEC) à différentes concentrations en sel.

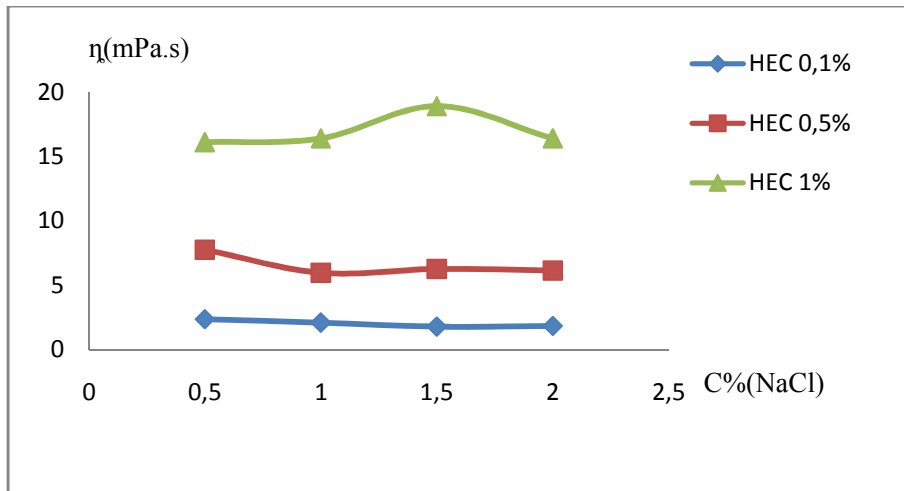
III.2.3. Etude de l'effet de la coprésence du SDBS et du HEC sur la viscosité des solutions en présence de sel

Cette étude a été effectuée pour différentes concentrations en SDBS (2, 3 et 4%), les résultats représentés sur la figure III.6 a, b et c, nous ont permis de constater que pour une concentration de 2% en SDBS pour de faibles concentrations en HEC (0,1, 0,5%) la viscosité reste quasi constante et ce quel que soit la concentration en sel (0,5, 1, 1,5, 2). Une faible variation de la viscosité est observée à une concentration de 1% en HEC pour une salinité de 1,5%. Les mêmes remarques ont pu être constatées pour les solutions HEC contenant 3% de SDBS sauf pour la concentration de 1% en HEC où une diminution est observée à 1% en NaCl.

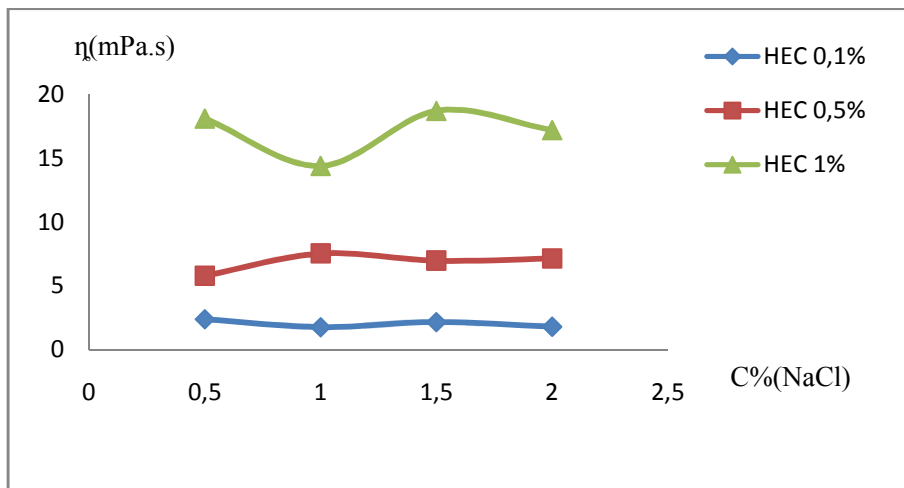
Une augmentation de la concentration du SDBS à 4% rend compte d'une variation de la viscosité et ce pour toutes les concentrations en HEC, une augmentation de cette dernière est observée à 1% en NaCl pour du HEC 0,1 et 0,5% alors que pour du HEC à 1% une augmentation est observée à 2% en sel.

Cette variation de la viscosité est directement liée à la configuration qui peut se faire entre les micelles (tensioactif) existantes et les chainons du polymère en faisant intervenir dans ce sens les liaisons inter et intramoléculaires de ce dernier, l'écrantage des micelles par l'effet électrostatique provoqué par la présence de sel est interprété par une augmentation de la viscosité. En effet en présence de tensioactif anionique, le sel écrante les interactions électrostatiques entre les têtes polaires tensioactives ce qui diminue la surface par tête diminuant ainsi le diamètre des micelles. A saturation les ions libres provenant de la dissociation des molécules du sel écrante les répulsions électrostatiques entre les micelles ce qui permet leur agrégation.

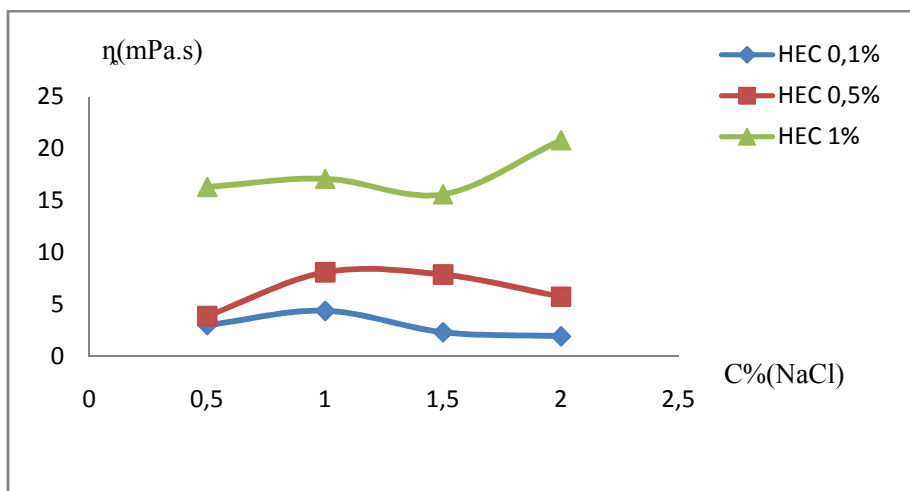
Il est à noter que sur la figure III.6 que l'effet de la concentration en HEC reste assez remarqué, une élévation de la concentration entraîne une augmentation de la viscosité.



(a)



(b)



(c)

Figure III.6. Évaluation de la viscosité du (HEC) en présence de tensioactif (SDBS) : a) 2%, 3% et 4% à différentes concentrations en sel.

III.2.4. Etude de l'effet de l'ajoute d'alcool (butan-1-ol) sur une solution contenant du HEC et du SDBS en présence de sel

Une étude de l'effet de l'alcool (butan-1-ol) sur les solutions polymère (HEC) et tensioactif (SDBS) a fait l'objet de notre étude. La préparation des solutions se fait en plusieurs étapes :

- Préparation de la saumure à différentes concentrations en Na Cl (0.5%, 1%, 1.5%, 2%).
- A partir de ces saumures on prépare les solutions tensioactives à différentes concentrations (2%, 3%, 4%).
- Préparation à partir de solutions saumure et tensioactives, des solutions contenant de polymère à différentes concentrations (0,1%, 0.5%, 1%).
- on ajoute du alcool (1-butanol) à différentes concentrations (0, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 15%).
- Agitation modérée durant au moins six heures.
- Après un temps de stabilisation d'au moins quatre heures la viscosité des solutions est mesurée.

Une séparation de phase a été observée pour les concentrations supérieures ou égales 16% en alcool. On remarque que les solutions sont troubles. Par conséquent les mesures de la viscosité ont été effectuées que pour des concentrations inférieures à 16% en butan-1-ol).

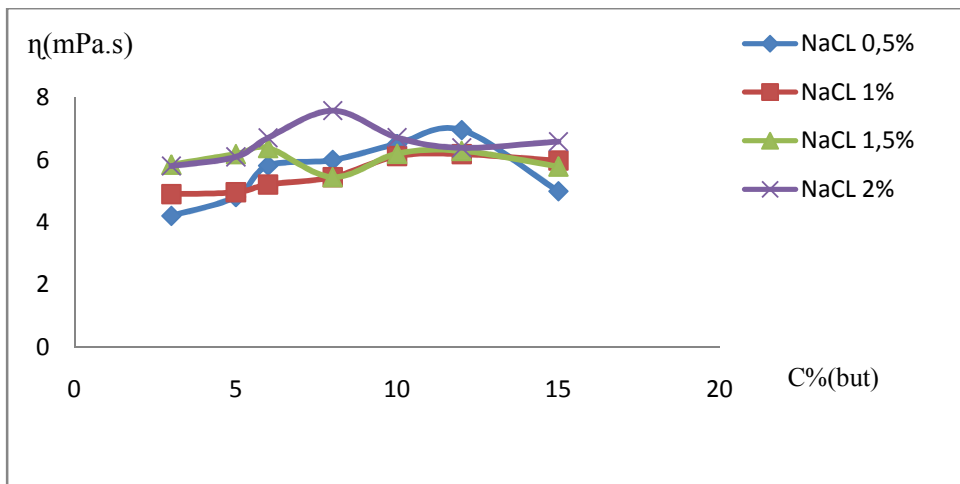
III.2.4.1. Effet de l'ajoute d'alcool (butan-1-ol) sur une solution contenant du HEC et du 2% SDBS en présence de sel

Sur la figure III.7, l'effet de la présence de l'alcool (butan-1-ol) est constaté par une augmentation assez remarquable de la viscosité pour de faibles concentrations en HEC (0,1 et 0,5%) puis une chute pour 1%. Comparant les résultats avec ceux obtenus en absence de sel (figure III.6.a) on remarque une faible augmentation de la viscosité, elle passe de valeurs de l'ordre de 2 à 3 mPa.s à des valeurs de l'ordre de 4 à 8 mPa.s, pour une concentration de 0,1% HEC. Cette augmentation est encore plus considérable pour une concentration de 0,5% en HEC, elle passe de 5 à 19 mPa.s pour une concentration en sel de 1,5%.

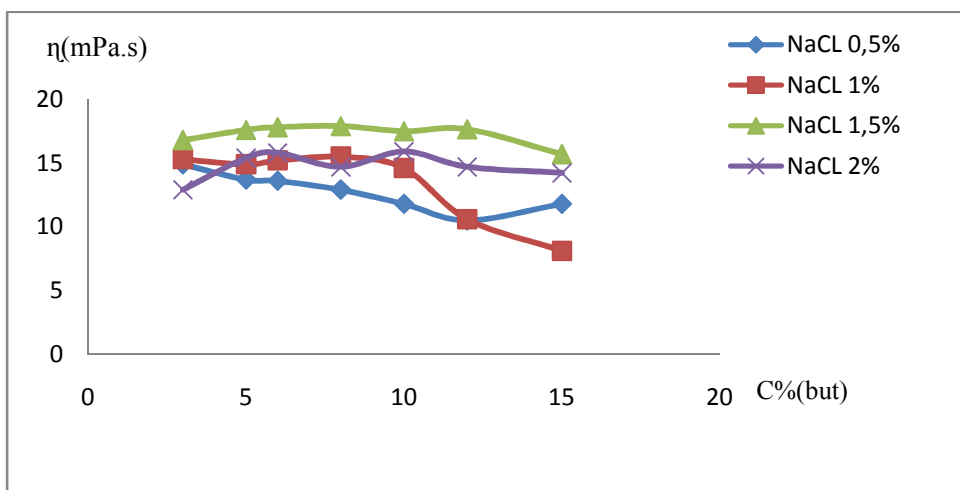
Pour les solutions contenant 1% de HEC (régime semi dilué) la viscosité diminue considérablement, elle passe de 22 à une valeur inférieure à 3 mPa.s. Cette diminution de la

Chapitre III Partie Expérimentale

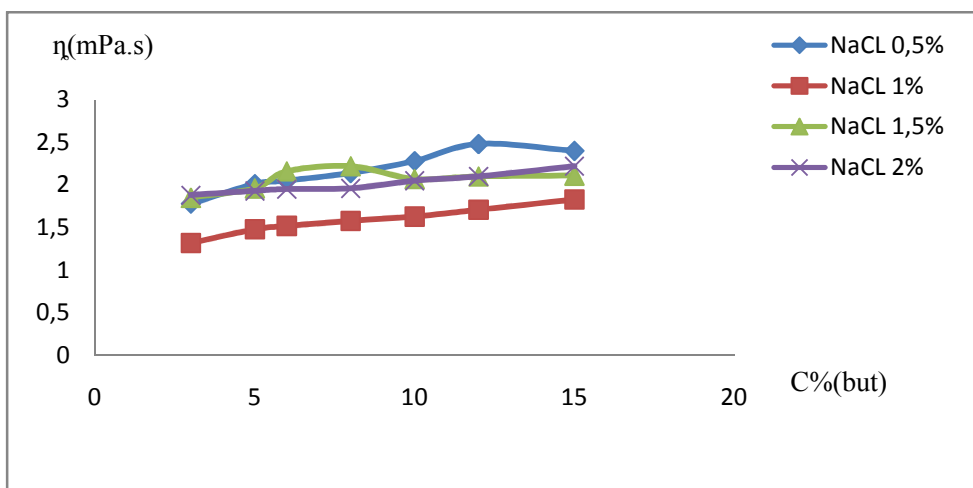
viscosité est due principalement à la diminution de l'effet hydrophobe. Les molécules de l'alcool vont intercaler les molécules du tensioactif sur la micelle et par conséquent la taille de la micelle diminuée, provoquant la rupture des liaisons existantes entre le polymère et la micelle, chaque micelle se lie préférentiellement avec une chaîne hydrophobe, le séparant ainsi d'une autre chaîne voir figure III.8.



(a)



(b)



(c)

Figure III.7. Évaluation de l'effet du butan-1-ol sur la viscosité d'une solution contenant 2% de SDBS et : a) 0,1%, b) 0,5%, c) 1% en HEC à différentes concentration en sel.

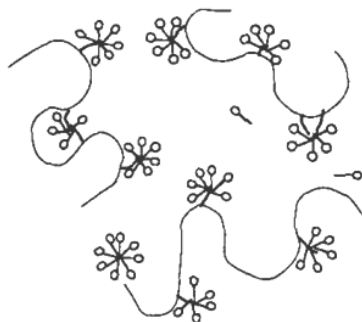
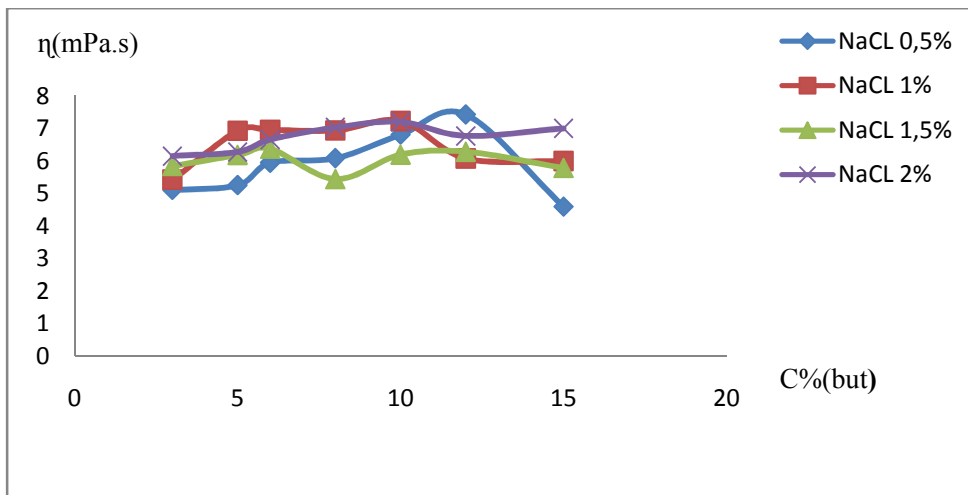


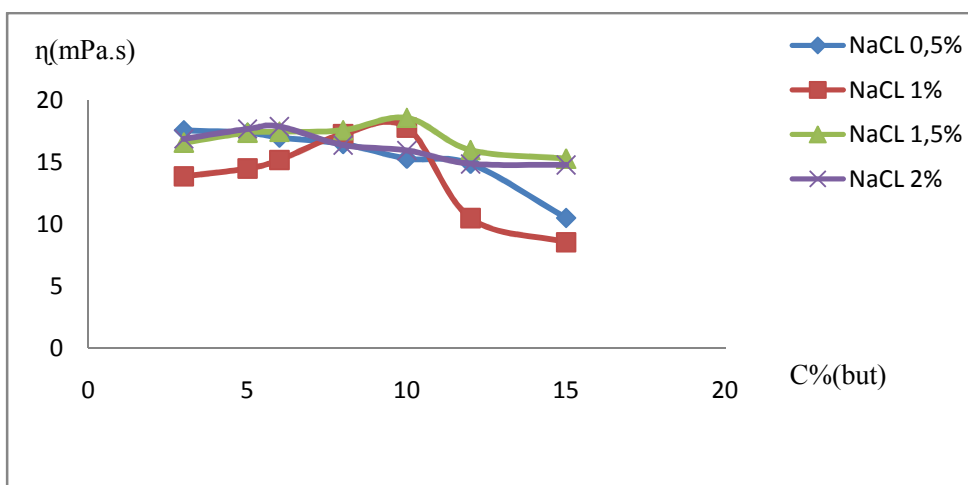
Figure III. 8.Présentation de la structure d'un polymère en présence de tensioactif anionique (SDBS) et d'alcool.

III.2.4.2. Effet de l'ajoute d'alcool (butan-1-ol) sur une solution contenant du HEC et du 3% SDBS en présence de sel

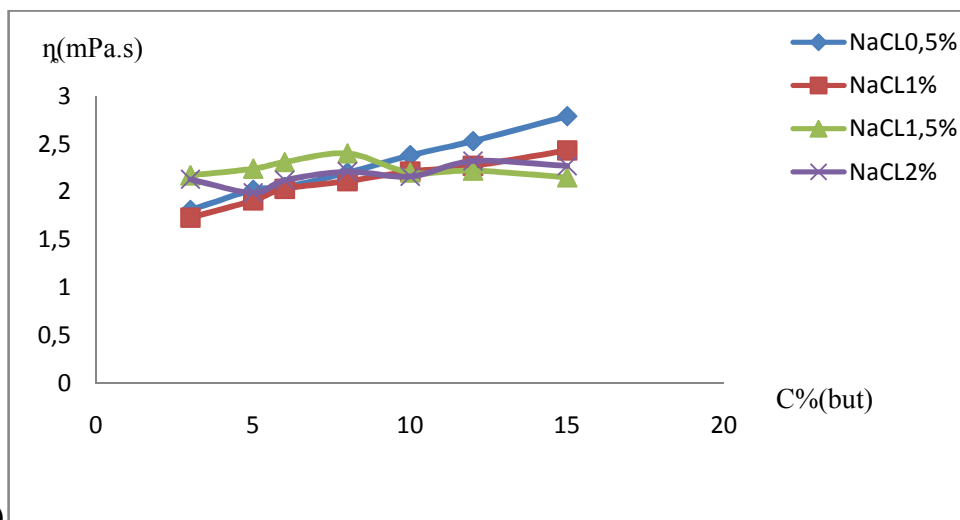
L'effet de l'alcool dans ce cas ne peut permettre de tirer des constatations globales. Sur la figure III.9, On remarque que l'ajout de l'alcool a un bon effet sur l'augmentation de la viscosité et ce pour de faibles concentrations en HEC (0,1 et 0,5%) et pour une concentration en sel de 0,5%, une augmentation de cette viscosité est constatée permettant d'avoir un maximum à 10% de butan-1-ol puis une chute est observée au-delà. Pour une concentration en HEC de 1%, la forte chute de la viscosité est observée pour toutes les concentrations en HEC et toutes les concentrations en NaCl, cette diminution peut être provoquée non seulement par la diminution de la taille des micelles mais aussi par une dégradation du polymère.



(a)



(b)

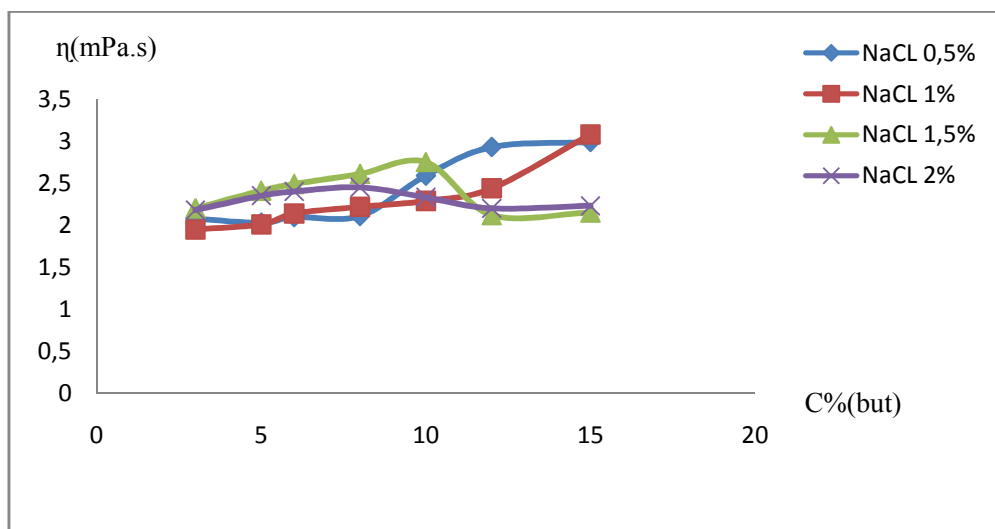


(c)

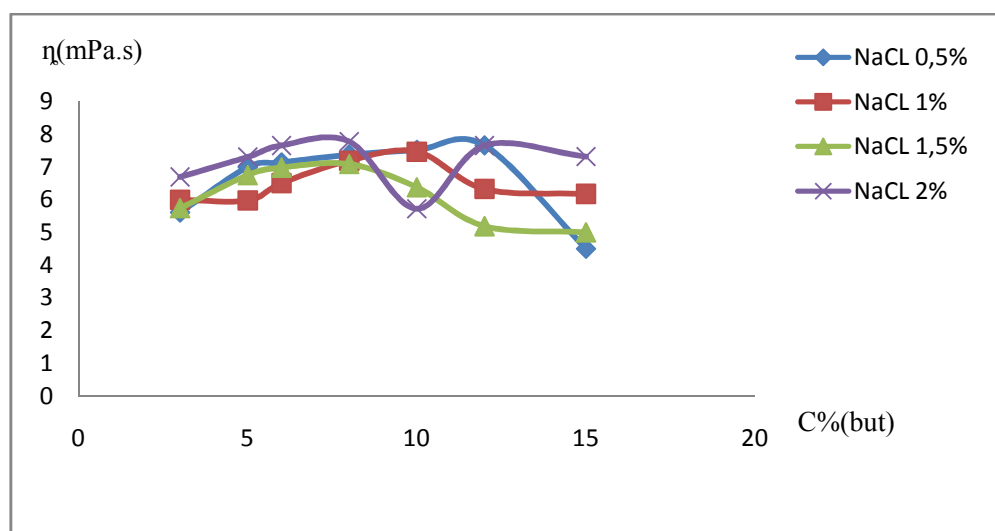
Figure III.9. Évaluation de l'effet du buta-1-ol sur la viscosité d'une solution contenant 3% de SDBS et : a) 0,1%, b) 0,5%, c) 1% en HEC à différentes concentration en sel.

III.2.4.3. Effet de l'ajoute d'alcool (butan-1-ol) sur une solution contenant du HEC et du 4% SDBS en présence de sel

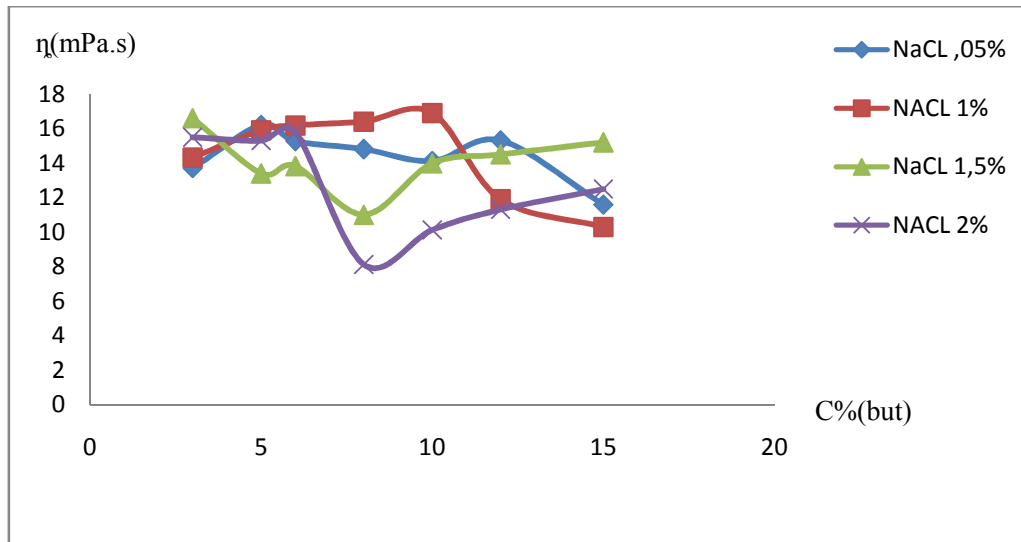
Il a été remarqué sur la figure III.10 a et b, que l'effet de l'alcool sur de faible concentration en HEC (0,1) a fait une fois de plus diminué la viscosité de la solution (SDBS, HEC), cette diminution est plus marqué pour de faible concentration en alcool. Pour une concentration en HEC de l'ordre de 1% la viscosité devient un peu plus importante mais elle n'a pas atteint la moitié de sa valeur en absence d'alcool.



(a)



(b)



(c)

Figure III.10. Évaluation de l'effet du buta-1-ol sur la viscosité d'une solution contenant 4% de SDBS et : a) 0,1%, b) 0,5%, c) 1% en HEC à différentes concentration en sel.

Références

Conclusion

Annexe

Introduction

Chapitre I

Les

Tensioactifs

Chapitre II

Les

Biopolymères

Chapitre III

Partie

Expérimentale

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau II. 1. Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal	12
Tableau II. 2. Notions de renouvelabilité et de biodégradabilité pour les biopolymères (sur la base d'un document CEN).....	14
Tableau II. 3. Perméabilité à la vapeur d'eau quelques biopolymères	15
Tableau III.1. Etude de l'effet de la concentration du polymère HEC sur la viscosité à T=24°C.....	25

List des figures

Liste des figures :

Figure I. 1 : Schéma simplifié d'un tensioactif.....	2
Figure I. 2 : Exemples de tensioactifs anioniques.....	3
Figure I. 3 : Exemples de tensioactifs cationiques.....	3
Figure I. 4 : exemple de tensioactifs zwitterioniques.....	3
Figure I. 5 : exemples de tensioactifs non ioniques.....	4
Figure I. 6 : Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface.....	4
Figure I. 7 : comportement des tensioactifs en milieu aqueux-phénomène de micellisation.....	6
Figure I. 8 : Les différentes sortes de micelles: micelles directes (a), et micelles inverses (b).....	6
Figure II. 1. Les voies d'obtention des biopolymères végétaux.....	12
Figure II. 2. Formule de la cellulose.....	13
Figure II.3. Application des biopolymères : libération contrôlée des Principes actifs.....	15
Figure II.4. Représentation schématique des configurations adoptées par des chaînes de polymère adsorbées ou greffées sur une surface	17
Figure II.5. Structure des polymères hmHEC et HEC.....	18
Figure II.6. Représentation schématique de la structure de chapelets.....	20
Figure III. 1: Structure moléculaire du SDBS.....	22
Figure III.2. La structure de l'hydroxyéthylcellulose.....	23
Figure III.3. Appareil de mesure de la viscosité.....	24
Figure III.4. Variation de viscosité en fonction de la concentration en HEC (%) à T=24.6°C.....	25
Figure III.5. Évaluation de la viscosité du (HEC) à différentes concentrations en sel.	
Figure III.6. Évaluation de la viscosité du (HEC) en présence de tensioactif (SDBS) : a) 2%, 3% et 4% à différentes concentrations en sel.....	28
Figure III.7. Évaluation de l'effet du butan-1-ol sur la viscosité d'une solution contenant 2% de SDBS et : a) 0,1%, b) 0,5%, c) 1% en HEC à différentes concentrations en sel.....	30

List des figures

Figure III. 8. Présentation de la structure d'un polymère en présence de tensioactif anionique (SDBS) et d'alcool.....	30
Figure III.9. Évaluation de l'effet du buta-1-ol sur la viscosité d'une solution contenant 3% de SDBS et : a) 0,1%, b) 0,5%, c) 1% en HEC à différentes concentration en sel.....	31
Figure III.10. Évaluation de l'effet du buta-1-ol sur la viscosité d'une solution contenant 4% de SDBS et : a) 0,1%, b) 0,5%, c) 1% en HEC à différentes concentration en sel.....	32

Les abréviations

Les abréviations :

TA : Tensioactif.

SDBS : Dodécylbenzènesulfate de Sodium.

HEC : Hydroxy Ethyl Cellulose.

CMC : Concentration Micellaire Critique.

CAC : Concentration d'Agrégation Critique.

HmHEC : hydrophobiquement modifié Hydroxy Ethyl Cellulose.

Butn-1-ol : But.

Introduction

Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les petites molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces et les macromolécules leurs propriétés rhéologiques. Lorsqu'elles coexistent dans un milieu, ces deux espèces peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques supplémentaires au système ou bien au contraire causer des problèmes indésirables. Ces interactions de la formulation offrent des structures nouvelles et originales qui peuvent aboutir à des effets synergiques.

L'étude de la variation de la viscosité des solutions polymères (hydroxyéthylcellulose « HEC ») en présence de tensioactif anionique (SDBS) a fait l'objet de ce travail. L'effet de la présence de sel (Na Cl) et la présence d'un alcool (butan-1-ol) ont été aussi pris en considération.

Ce manuscrit se décompose en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous décrirons, à partir de la littérature, les propriétés du tensioactif.

Dans le deuxième nous tenterons une description théorique d'un polymère et l'interaction polymère-tensioactif.

Après une description du type d'associations possible entre un biopolymère neutre tel que l'hydroxyéthyl cellulose (HEC) et un tensioactif anionique (SDBS), nous présentons au chapitre trois nos résultats, par la mesure de la viscosité les différentes remarques et nos constatations quant à l'effet de la présence du sel (NaCl) puis de l'alcool (butan-1-ol).

I. Généralités sur les tensioactifs

1.1. Introduction

Durant les années 20 et 30, les développements en chimie ont permis des progrès dans le domaine des tensioactifs et des détergents en augmentant le nombre de familles de matériaux utilisables.

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

Pour avoir une définition assez claire, il est facile d'envisager que les tensioactifs sont des molécules aux propriétés spécifiques : détergente, mouillante, et solubilisant, etc...., grâce à leur structure amphiphile puisqu'ils possèdent d'une part une chaîne à caractère lipophile qui s'accroche à la graisse (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile qui s'accroche à l'eau (aussi appelé tête polaire) comme illustré sur la figure I.1.

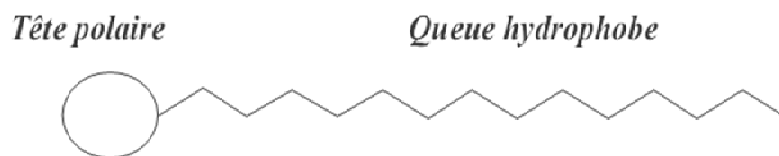


Figure I.1 : Schéma simplifié d'un tensioactif.

I.2. Les différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes familles [1, 2] : anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères et non ioniques.

I.2.1. Les tensioactifs anioniques : comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonâtes ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement (figure I.2).

I.2.2. Les tensioactifs cationiques : sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement [3]. Ils sont généralement des sels d'ammonium quaternaire (figure 3).

I.2.3. Les tensioactifs zwitterioniques : comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent

parfois classifiés comme non ioniques. Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bêtaines et les sulfobêtaines (figure I.4).

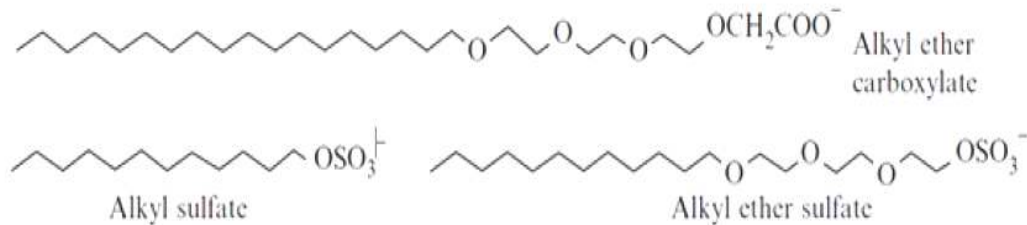


Figure I.2 : Exemples de tensioactifs anioniques.

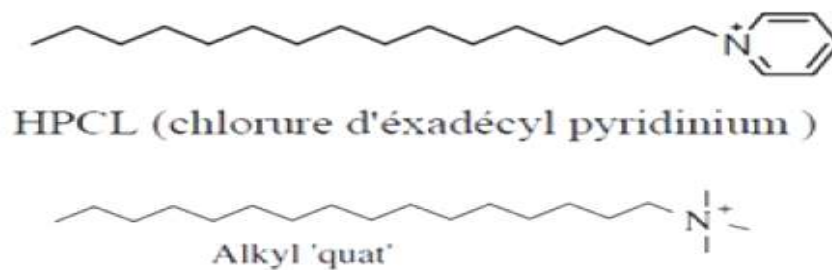


Figure I.3 : Exemples de tensioactifs cationiques.

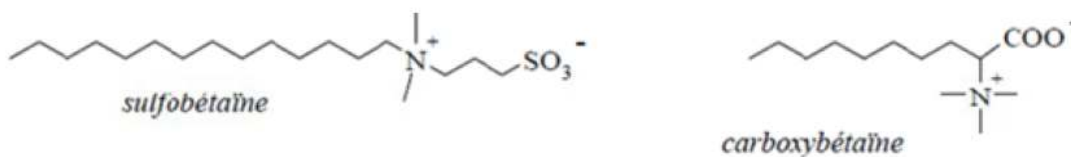


Figure I.4 : exemple de tensioactifs zwitterioniques.

1.2.4. Les tensioactifs non ioniques : Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse [4]. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine [5] (figure 5). En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels : polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou polyols (tensioactifs dérivés de sucres).

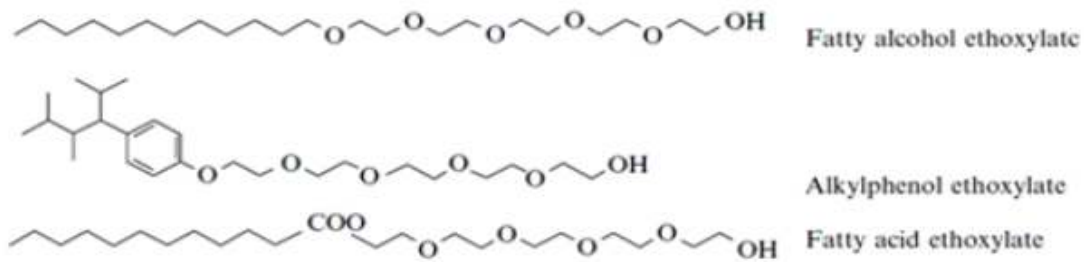


Figure I.5 : exemples de tensioactifs non ioniques.

I.3. Propriétés des tensioactifs

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

I.3.1 Tension de surface

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals ou interactions dipôle-dipôle), et à l'intérieur du liquide (Figure 6).

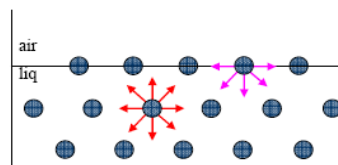


Figure I. 6 : Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface.

Les forces intermoléculaires, d'intensité égale dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules, qui malgré tout se déplacent librement au sein du liquide. En revanche à la surface du liquide, les molécules vont subir l'action d'une force vers l'intérieur du liquide. Afin de conserver un équilibre, l'interface va alors générer une tension élastique tout le long de la surface. La propriété de l'interface qui lui permet d'exercer cette tension est appelée la tension de surface γ . On parle de tension de surface ou tension superficielle dans le cas d'une interface liquide-gaz et tension interfaciale dans le cas d'une interface liquide-liquide.

I.3.2. Adsorption aux interfaces

Les molécules de tensioactifs comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter, à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/phase aqueuse et partie lipophile/phase organique). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide (eau-hydrocarbure ou huile), liquide-solide (eau-surface apolaire, huile-surface polaire) qu'aux interfaces liquide-gaz (eau-air). Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs ; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

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

- la dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide-liquide (émulsions) et aux dispersions solide-liquide (suspensions) qu'aux dispersions air-liquide (mousses);
- le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide-liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile.

L'isotherme d'adsorption et la valeur minimale de la tension interfaciale constituent donc des critères de choix fondamentaux du tensioactif à utiliser pour deux phases données

I.3.3. Micellisation

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

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

petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelle dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécule dissoute dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC) voir figure I.7. Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

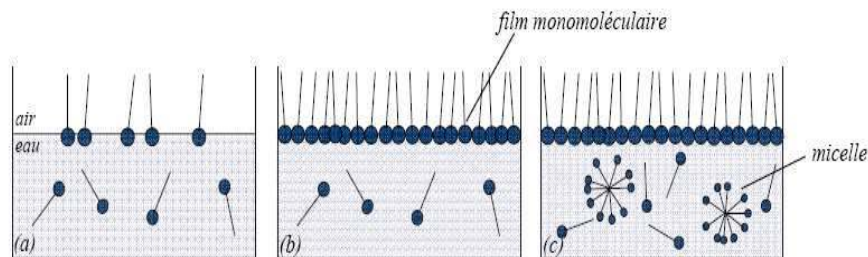


Figure I.7 : comportement des tensioactifs en milieu aqueux-phénomène de micellisation [12].

Il existe deux types de micelles (figure I.8) : Les micelles directes et les micelles inverses. Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupes polaires sont au contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

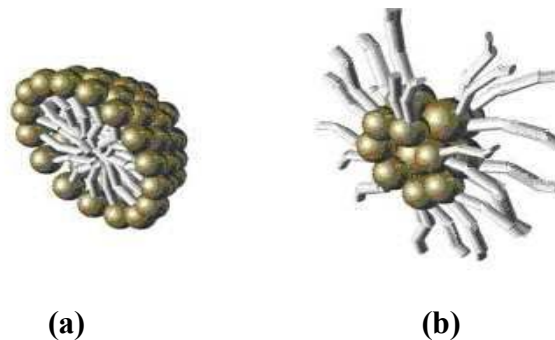


Figure I.8 : Les différentes sortes de micelles: micelles directes (a), et micelles inverses (b) [20].

I.3.4. Solubilité

En général, la solubilité d'un tensioactif dans l'eau est gouvernée par la valeur d'énergie libre ΔG de la solubilité d'un tensioactif, elle décroît avec la croissance de la chaîne hydrocarbonée et devient nulle lorsque le caractère hydrophobe est suffisamment prononcé [6].

La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de kraft. La solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés diminue lorsque la température augmente. La température à partir de laquelle une solution de concentration donnée en tensioactif polyéthoxylé démixe est appelée point de trouble [7].

I.3.4. 1. Point de Krafft

La solubilité des agents de surface est fonction de leur constitution mais aussi, de la température. Krafft [8] a montré que la solubilité d'un tensioactif ionique augmente rapidement au-delà d'une certaine température dite de Krafft, une certaine énergie thermique est nécessaire à détruire le cristal pour former des micelles. On règle généralement la température de Krafft, augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée de la molécule, En réalité, il s'agit bien d'une température à laquelle les chaînes hydrocarbonées fondent en même temps, l'eau a de ce fait accès aux groupements fonctionnels, hydrophiles des molécules pour entraîner la dissolution de l'ensemble [9].

I.3.4. 2. Point de trouble

C'est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques, lorsque l'on chauffe une solution refermant des tensioactifs l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement des chaînes hydrocarbonées du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre, la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat, l'autre phase est diluée, avec une concentration en tensioactif en général voisine de la CMC [10].

I.4. Les caractéristiques des tensioactifs**I.4. 1. Le pouvoir moussant**

C'est le degré d'aptitude à former la mousse, c'est un ensemble de cellules gazeuse séparées par des lames minces de liquide et formé par juxtaposition de bulles que donne un volume important du gaz dispersé dans un volume du liquide [5].

Les variations du pouvoir moussant sont :

- ✓ La constitution chimique du tensioactif.
- ✓ La constitution en agent de surface.
- ✓ La température.
- ✓ La présence d'électrolytes.
- ✓ La présence de substance anti-mousse.

I.4. 2. Le pouvoir mouillant

C'est la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface, Les variations du pouvoir mouillant sont liées à :

- ✓ La concentration en agent de surface.
- ✓ La constitution chimique du tensioactif.
- ✓ La température.
- ✓ La présence d'électrolytes

I.4. 3. Le pouvoir dégraissant

C'est l'effet du liquide à éliminer les graisses résiduelles sur une surface, Les pouvoir dégraissant sont liées à:

- ✓ La concentration en agent de surface.
- ✓ La constitution chimique du tensioactif.
- ✓ La température.
- ✓ La présence d'agents favorisant la mise en dispersion des graisses.

I.4. 4. Le pouvoir émulsifiant

Une émulsion est un système macroscopique organique et hétérogène constitué deux phases on dit continue et discontinue (dispersée, dispersent). Ces émulsions ne peuvent stable coprésence d'un troisième constitué dit tensioactif.

La phase continue est constituée d'un liquide (aqueux ou organique), et la phase dispersée est elle aussi constitué d'un liquide (organique ou aqueux) présent sous forme de

fines gouttelettes. L'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion, mais celle-ci ne peut être stable dans le temps que sous l'action de tensioactif. Ce dernière se solubilisé pour former de fines gouttelettes de diamètre de l'ordre du micromètre. L'émulsification est influencé par :

- ✓ La taille des gouttelettes.
- ✓ Le rapport de densité des deux phases.
- ✓ La concentration des deux phases.
- ✓ L'agitation.
- ✓ Le PH.
- ✓ La température.
- ✓ La présence de substances non tensioactives favorisant ou détruisant les émulsions [11].

I.5. Les domaines d'applications

Les domaines d'applications des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

I.5. 1. Secteur de la détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyennent 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselles et les produits d'entretien. A noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché.

I.5. 2. Secteur de la cosmétique

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavant tels que les shampoings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La

cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsion.

I.5. 3. Secteur industriel

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et du engrais, également la métallurgie et le textile.

Introduction

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [14].

Les polymères, sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités . Les polymères en solution aqueuse sont d'une très grande variété, ce qui a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, leurs natures, ou encore leurs applications [16].

II.1. Les polymères naturels ou biopolymères

La chimie des polymères est née de la connaissance d'un biopolymères courant : la cellulose plus connue sous le nom de bois. En effet, la cellulose appartient à la famille des polysaccharides qui est une des familles de biopolymères. Les biopolymères sont donc des polymères issus exclusivement d'organismes vivant ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et de leur surtout de leur caractère biodégradable [13].

II.2. Les grandes classes de biopolymères issus du monde végétal

Les biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine. Ils servent également de réserve aux plantes en vue de leur croissance. On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement des plantes. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules. Par polymérisation de ces monomères, des polymères que l'on dit issus du végétal sont obtenus [15].

Les microorganismes, par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères [21]. La figure II.1 résume les voies d'obtention des biopolymères d'origine végétal.

Les différentes classes de polymères issus des plantes sont reprises dans le tableau II.1.

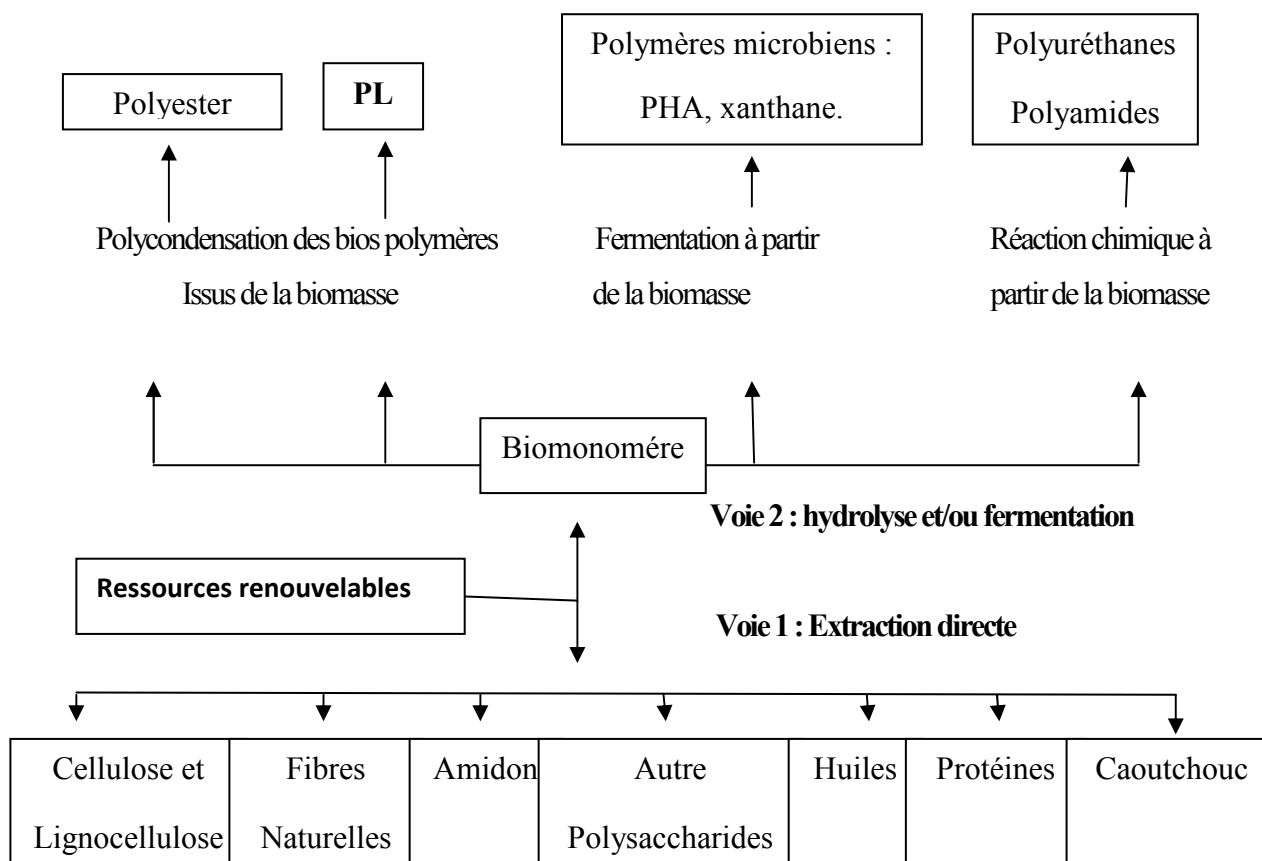


Figure II.1. Les voies d'obtention des biopolymères végétaux. [17].

Tableau II. 1. Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal [17].

<p>Polysaccharides (plantes/algues)</p> <p>Amidon</p> <p>Cellulose</p> <p>Agar, Alginate, Carraghénane</p> <p>Pectine, Gommés, Konjac</p> <p>Polysaccharides (par fermentation bactérienne)</p> <p>Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan</p> <p>Pullulane, Elsinane</p> <p>Protéines</p> <p>Zéine, Gluten, Polyacides aminés</p> <p>Polyphénols</p> <p>Lignines, Tannins, Acides humiques</p>
--

Polyesters

Polymères d'acides lactiques (PLA)

Polyhydroxyalcanoates (PHA)

Autres polymères

Polymères synthétisés à partir d'huile (nylon)

Polyisoprènes : caoutchouc

II.2.1. Les polysaccharides

Ils sont les homologues macromoléculaires des oses simples naturels ; ils peuvent être modifiés chimiquement pour donner des polymères artificiels qui connaissent, depuis plus d'un siècle, une importance économique certaine.

Dans l'eau, les polysaccharides s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent au cours du temps.

La cellulose (du latin cellula, « petite chambre » et « ose », un type de glucide) est un polymère naturel particulièrement important puisqu'il est le constituant principal de la masse végétale et, à ce titre, est produit par la nature par dizaines de milliards de tonnes chaque année. La cellulose est probablement le premier polymère à savoir connu une industrialisation puisqu'elle est la base de toutes les fibres textiles végétales [28].

La cellulose est un glucide, polymère du glucose (ou polysaccharides de glucose), de formule $(C_6 H_{10} O_5)_n$, (n est compris entre 200 et 14000), voire figure II.2. Ce polymère de glucose constitue la structure de nombreux végétaux. La teneur varie l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois de 95 à 99% dans les fibres de coton [19].

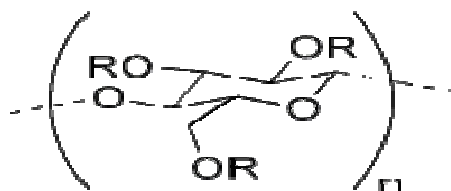


Figure II.2. Formule de la cellulose.

II.3. Les propriétés des polymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie. Parmi ces propriétés on cite :

II.3.1. La biodégradabilité

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique.

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragment de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [22].

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment dans de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables. Le tableau II.2 montre comment toutes les combinaisons de renouvelabilité et de biodégradabilité peuvent se rencontrer pour les biopolymères.

Tableau II. 2. Notions de renouvelabilité et de biodégradabilité pour les biopolymères (sur la base d'un document CEN).

Origine du matériau	Biodégradabilité	Exemple
Renouvelable	Biodégradable	Polyhydroxyalkanoates (PHA) ; PLA, amidon
Non renouvelable	Biodégradable	Polycaprolactone (polyester aliphatique)
Renouvelable	Non biodégradable	Polyéthylène à base végétale
Non renouvelable	Non biodégradable	Polyétheréthercétone (PEEK ; biocompatible)

II.3.2. La perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau.

Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonction polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes [23].

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

Quelques exemples des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères sont donnés dans le tableau II. 3.

Tableau II. 3. Perméabilité à la vapeur d'eau quelques biopolymères [24].

polymères	exemples	perméabilité à la vapeur d'eau ($\text{gm}^{-2} \text{j}^{-1} \text{atm}^{-1}$)
A base d'amidon	MATER-BI TM	250-1000
D'acides lactiques	NATUREWORKS [©]	325
A base de cellulose	NATUREFLEX TM	30-600

2.3.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de trois facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et demande fonctionnelle pour le matériau [25.26].

En pharmaceutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important comme illustrée à la figure II.3.

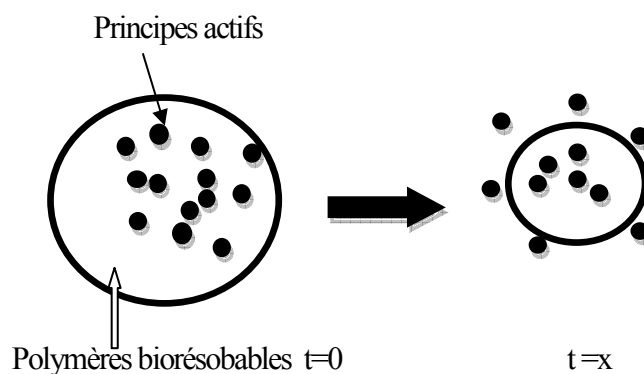


Figure II. 3. Application des biopolymères : libération contrôlée des Principes actifs [27].

II.3.4. Les propriétés physico-chimiques :

- **Flexibilité**

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

La flexibilité ainsi définie est donc dépendante principalement de la contribution électrostatique des chaînes à la viscosité. La nature des substituants et le nombre de charges portées par les chaînes peuvent l'influencer [34].

- **Solubilité**

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

Elle se lie à l'état d'ionisation des groupes carboxyles mais aussi au degré de polymérisation et à leur distribution. En effet, l'ionisation des fonctions carboxyliques permet l'individualisation des chaînes grâce aux répulsions électrostatiques entre les charges et donc la solubilisation du polymère. Dans un milieu aqueux, il se produit d'abord un gonflement des chaînes, puis celles-ci s'individualisent et la solubilisation proprement dite a lieu. Ce processus se traduit par augmentation de la viscosité du milieu [36].

- **Adsorption de polymères sur une surface**

Une molécule en solution va s'adsorber sur une surface si l'énergie d'adsorption est plus grande que kT . Pour les chaînes de polymère, même si l'énergie d'adsorption par segment est relativement faible devant kT , le grand nombre de contacts entre la macromolécule et la surface peut engendrer une énergie d'adsorption élevée. Le gain énergétique résultant de l'adsorption est en partie compensé par une perte d'entropie configurationnelle. Cependant, si les monomères présentent une affinité pour la surface et abaissent la tension superficielle, alors le polymère va s'adsorber fortement et bien souvent de façon irréversible [18].

Les polymères en solution explorent un grand nombre de configurations. Leur adsorption sur une surface va par conséquent limiter leur nombre de conformations et impliquer un changement de leur structure. Selon la nature des monomères qui constituent la chaîne, différents comportements à la surface peuvent être distingués figure II.4.

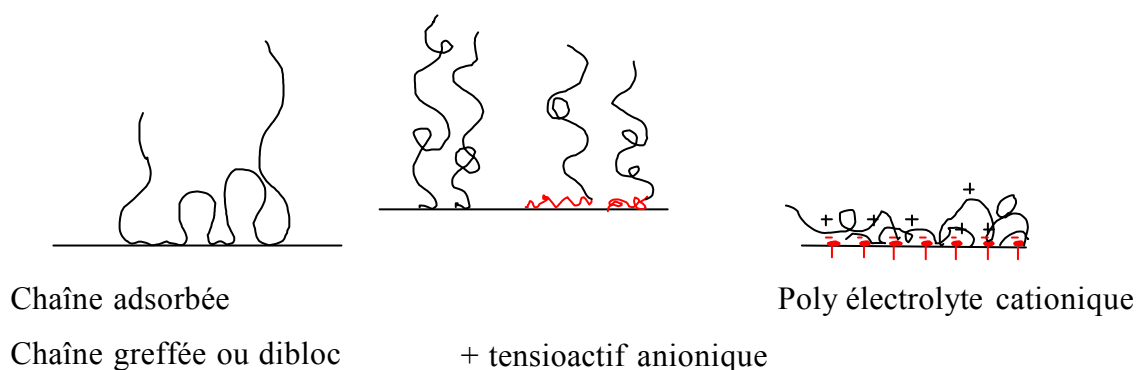


Figure II.4. Représentation schématique des configurations adoptées par des chaînes de polymère adsorbées ou greffées sur une surface.

▪ Adsorption d'un homopolymère neutre sur une surface

Globalement, l'adsorption d'un homopolymère neutre en bon solvant ne change pas sa conformation de façon dramatique. L'épaisseur de la couche adsorbée en régime dilué aussi bien que son extension latérale sont de l'ordre de RG . La description usuelle des conformations d'une chaîne adsorbée distingue trois sous unités.

- ✓ les trains, qui ont tous leurs segments en contact direct avec la surface,
- ✓ les boucles qui n'ont pas de contact avec la surface et connectent deux trains,
- ✓ Les queues qui sont des bouts de chaînes non-adsorbés qui plongent vers le volume.

II.4. Les applications

a. Domaine médical

Le polymère a surtout une importance dans le domaine médical pour les sutures, les fixations orthopédiques, dans des applications chirurgicales, osseuses, cardiovasculaires. Parmi les biodégradables utilisés, on retrouve surtout le PHA, le PGA.

b. Dans le domaine de l'agriculture

On utilise souvent de l'amidon dans les films de paillage agricole. Et bien sur, l'emploi dans les secteurs, d'horticulture, d'agriculture et de foresterie. Dans le domaine de l'agriculture, Ces plastiques sont un très gros avantage du point de vue agronomique car on les utilise pour de courte durée, du point de vue économique, on a besoin de main-d'œuvre, et lorsque les films de paillage sont brûlés ils ne produisent pas de gaz toxiques.

c. Les emballages et sacs

Maintenant, on utilise souvent le plastique biodégradable pour des emballages que ce soit industriel ou alimentaire. Dans le domaine alimentaire, on retrouve souvent des pots de yaourt en PLA, des barquettes pour les fruits et légumes composés de cellulose ou amidon.

On emploie également des sacs de collecte et réutilisables maintenant en polymère biodégradable. Ce sont souvent des sacs Mater bi.

II.5. Les polymères celluloses neutre (hm HEC)

Le hm HEC est un hydroxyéthylcellulose modifiée hydro-phobiquement, des grandes masses moléculaires, peut atteindre 250000 g/mole ou plus (voir figure II.5), cet agent rhéologique hydrosoluble offre plusieurs avantages par rapport à la gamme de HEC standards. Cet épaississant associatif cellulosique combine les avantages des éthers cellulosiques standards (efficacité d'épaississement, compatibilité avec les colorants) avec les performances rhéologiques des épaississants associatifs synthétiques (viscosité plus élevée, meilleur étalement, tendu et meilleure résistance aux éclaboussures) tels que les épaississants à base d'uréthane éthoxylée modifiée hydrophobiquement (HEUR) et d'émulsion alcalino-soluble modifiée hydrophobiquement (HASE).

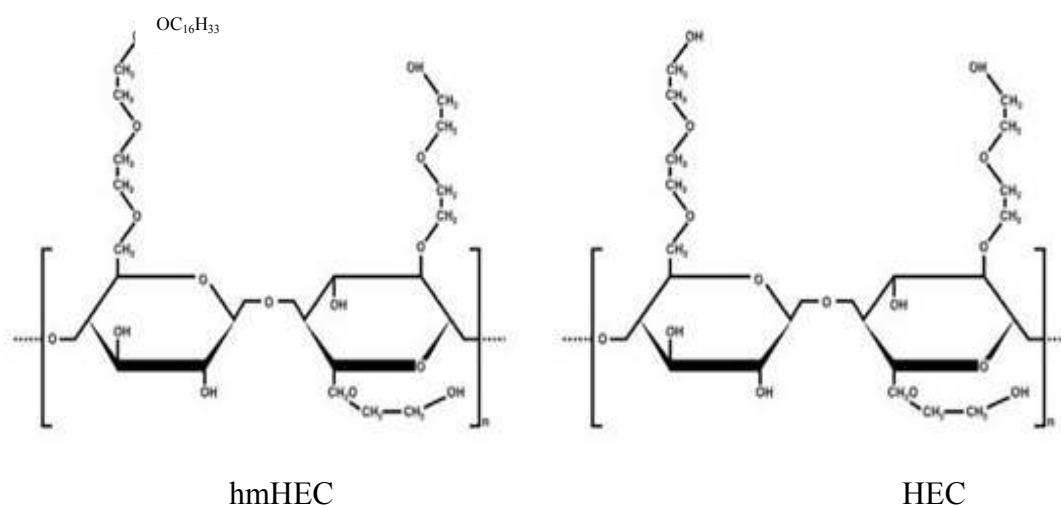


Figure II. 5. Structure des polymères hmHEC et HEC.

II.6. Interaction polymère-tensioactif

Les mélanges polymère-tensioactifs ioniques ont été étudiés intensivement les dernières décennies dues à de nombreuses applications de ces systèmes dans les formulations pharmaceutiques, le soin personnel et les produits alimentaires, et dans d'autres secteurs industriels. En outre, la motivation de ces études vient certainement de l'intérêt fondamental des interactions intermoléculaires et des phénomènes d'auto association

[29, 30].

Les propriétés et la structure du complexe polymère-tensioactif dépendent des caractéristiques moléculaires de chaque constituant.

L'interaction est plus prononcée dans le système composé du polymère et de tensioactif de charge opposée, souvent accompagnée d'une séparation de phase [31]. Puis viennent les systèmes polymères neutres-tensioactifs ioniques, des interactions plus faibles existent entre les deux.

Il y a deux mécanismes d'interaction entre le polymère et le tensioactif, à mettre en évidence : électrostatique et hydrophobe [32].

Selon le système polymère- tensioactif et la concentration en tensioactif, le tensioactif peut s'adsorbé sur le polymère sous forme de molécules individuelles ou de petits agrégats.

Les micelles formées à partir des molécules de tensioactif, peuvent être liées aux segments hydrophobes de polymère.

A des concentrations suffisamment élevées en tensioactif, seulement les micelles libres de tensioactif sont formées dans la solution. Lorsque l'interaction entre le polymère et le tensioactif aura lieu, les propriétés du système changent, et cela peut être détecté par plusieurs techniques comme la viscosimétrie, la tensiométrie, la conductimétrie [33], la rhéologie, et d'autres.

En fonction des caractéristiques du polymère, celui-ci pourra ou non être un bon candidat pour être associé avec des tensioactifs pour des applications industrielles. Un cas particulièrement intéressant est celui ou non seulement le polymère développe des interactions avec certaines molécules amphiphiles mais ou de plus ce polymère est lui-même tensioactif.

Par ailleurs, si l'on cherche à privilégier une classe de polymère, il peut être souhaitable du point de vue des applications, de choisir un polymère hydrosoluble qui permet d'éviter les problèmes environnementaux et toxicologiques liés à l'utilisation de solvants organiques. La solubilité dans l'eau offre de plus un vaste champ d'application en biologie, médecine, dans les domaines de l'hygiène, de l'alimentaire et des produits détergents.

II.7. Formation de complexes polymères neutres hydrosolubles-tensioactifs chargés :

On considère un polymère neutre hydrosoluble composé typiquement de zones hydrophiles et de régions hydrophobes. Si la macromolécule est suffisamment flexible, alors il est possible d'envisager une configuration permettant à la fois une association ion- dipôle entre la tête ionique du tensioactif et la partie hydrophile de la chaîne de polymère et un contact entre les régions hydrophobes du polymère et l'aire hydrocarbonée de la micelle exposée à l'eau.

II.7.1. Structure des complexes polymères neutres-tensioactifs anioniques :

La structure permettant de relaxer une partie des deux contraintes décrites envisagée par différents auteurs est appelée structure de chapelet. Elle est constituée d'une macromolécule décorée de micelles de tensioactifs (Figure II.6).

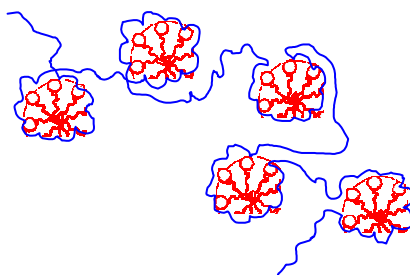


Figure II. 6. Représentation schématique de la structure de chapelets.

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

Plusieurs conditions sont liées à la formation de la structure de chapelets :

- ✓ Cette structure nécessite des chaînes de polymère suffisamment longues avec un squelette flexible
- ✓ Plus le polymère est hydrophobe et plus l'interaction avec les tensioactifs aura lieu tôt à la fois en termes de concentration en tensioactifs et de longueur minimale de la chaîne de polymère. Parallèlement, les macromolécules très peu hydrophobes comme le PAM interagissent peu avec les tensioactifs.
- ✓ L'association avec les tensioactifs est renforcée quand, à l'interaction hydrophobe, s'ajoute une interaction hydrophile. C'est le cas du PVP avec les tensioactifs anioniques car ce polymère présente un résidu de charge positive sur chaque monomère qui permet une

attraction électrostatique forte avec les têtes polaires de charge opposée.

II.8. Domaine d'utilisation les mélanges polymère-tensioactif

L'utilisation des mélanges polymère-tensioactif peut être exploitée dans le contrôle du comportement de phases, des propriétés interracialles ou bien dans la formation de réseaux moléculaires pour application spécifique, les interactions sont dues aux associations établies entre les molécules composant le mélange considéré [35].

Conclusion

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la compréhension des interactions existantes dans des mélanges complexes utilisés dans les formulations industrielles et leurs effets sur la valeur de la viscosité.

Il nous a été judicieux de commencer d'abord par confirmer l'effet de la concentration du polymère existant seul dans un solvant en absence de sel sur la viscosité. Dans cette étude on a pu constater que la viscosité se multiplie par 96 lors qu'on passe d'une concentration de 0,5 à 1% de HEC.

La présence de sel à des concentrations allant de 0,5 à 2% n'a montré aucun effet sur la variation de la viscosité, elle reste quasi constante et ce pour les différentes concentrations en polymère mises à l'étude (0,1, 0,5 et 1%).

L'ajout de tensioactif (SDBS) à des solutions de polymère (HEC) à différentes concentrations en sel montre une augmentation de la viscosité pour de faible concentration en HEC, une diminution de cette viscosité est observée à 1% en HEC. Cette diminution peut être due aux répulsions électrostatiques de Van Der Waals qui devient assez importantes, ce qui fait que les interactions intramoléculaires diminuent et la viscosité diminue par conséquent.

Cette étude nous a permis de déterminer la variation de la viscosité des solutions contenant du HEC-SDBS, à différentes concentrations en alcool (but-1-ol) et en présence de sel.

Les mesures de la viscosité réalisées avec des concentrations élevées en sel, ont mis en évidence une mauvaise solubilité des solutions polymères avec une diminution importante de cette dernière, montrant une séparation de phase à partir de concentration d'alcool supérieur ou égale 16%.

On peut conclure que la variation de la viscosité de ces systèmes complexes est gouvernée par les interactions des chaînes hydrophobes qui sont en effet renforcées par les forces électrostatiques traduites par la présence de sel en accordant au solvant une polarité plus importante favorisant ou non une synergie entre les différents composants existant dans une formulation.

Pour chaque système, il existe un intervalle pour lequel on atteint ce qu'on appelle la formulation optimale. D'autres paramètres doivent être étudiés afin de pouvoir ajuster les interactions existantes permettant de donner une synergie entre les différents composants permettant d'obtenir les valeurs de viscosité désirées.

Références Bibliographiques

[1] Pour revue : Morelli, J. J., Szajer G, J., « Analysis of Surfactants: Part I », J. Surfactants Deterg, V.3, n°4 (2000), 539-552.

[2] Yu Y, Zhao J, Bayly A. « Development of surfactants and builders in detergent formulations. Chinese J Chem Eng. 2008;16(4):517-527.

[3] Nowiki J., Sokolowski A., Reksa D., « J. Surfact. Deterg », 2010, V.14, 179-184.

[4] Bonnevie C. Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux Chambéry, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Chambéry, Université de savoie,thèse de doctorat. (1998)

[5] Giardi, C.; Lapinte, V.; Charnay, C.; Robin, J. J. Reactive & Functional Polymers, Luxenhofer, R.; Bezen, M.; Jordan, R. Macromolecular . 69, 643-649. (9),(2009).

[6] (c) Valuation of charitable remainder unitrusts having certain payout sequences. which the valuation date is after December 31, 1970, and before December 1, 1.664-3(a)(1)(v) ,(1983).

[7] Chantal, Harpent., « Tensioactifs ». Technique d'ingénieur, Vol .K 342,(1993).

[8] KRAFFT,F., Wiglow. H., Ber. Dtsch.Ges. V. 28, 2566,(1985).

[9] D.DERVICHIAN « Technique d'ingénieur », chimie génie-chimique, 635, (1985).

[10] BENKHELIFA ABDELLATIF « etude physico-chimique d'interactions entre tensioactif et polymère » PFE Université de Blida,(2009).

[11] C.E. Chitour ; « physico-chimie des surfaces, Les interfaces liquide-liquide et gaz-liquide dans les solutions aqueuses.» ; OPU, algerie (1992).

[12] Israelachvili, J. N., Intermolecular and surface forces. 2nd ed.; Academic Press: London, 1991. 15. Horn, R. G.; Smith, D. T. App. Optics , 30, 59-65. 14. (1991).

[13] Technique de l'ingénieur, Les biopolymères : différentes familles, propriétés et application ». Technique de l'ingénieur, AM3580; paris, France, (2008).

[14] G.Jakobi, A, Lohr, M.J.Schwuuger, D.Jung, W.K.fischer, Pgerike, K.Kunstler ; « Detergents in Ullmann'sn Encyclopedia of industrial chemistry fifth completely », (1985).

[15] S. Mecking*: Nature or Petrochemistry - Biologically Degradable Materials. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 1078 – 1085. Angew. Chem, 116, 1096 – 1104. (2004).

[16] Esquente, C., « propriétés structurales et dynamique des solutions de polyélectrolytes rigdes et semé- rigdes et de polysaccharides associatifs », thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, (2003).

- [17] CS.Reddy, R.Ghai, Rashmi, VC.Kalai ; « polyhydroxyalcanoates : an overview »Bioresources, Technol. 87,p.137-146.(2003).
- [18] Bruno, JEAN : « un polymère thermosensible à l'interface eau-air :interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces ». thèse de doctorat de l'Université paris (2000).
- [19] FOUL Fatima et ARBAOUI safia : Etude du comportement physico-chimique en milieu aqueux d'une méthyl cellulose et de la lécithine ». Université SAAD DAHLEB de Blida, PFE (2009).
- [20] Krister Holmberg, Bo Jonsson, Bengt Kronberg and Bjorn Lindman. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Copyright John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49883-1; (2002).
- [21] W.Ruan, J.Chen, S.Lun ; « production of biodegradable polymer by a Eutrophus using volatile fatty acids from acidified waste water », Process Biochem., 39 (3). 295-299. (2003)
- [22] Gu, J.D., « Microbiological Deterioration and Degradation of Synthetic Polymérie Materials »: Recent Research Advances , Int biodegr. V. 52, p. 69-91, (2003)
- [23] R.Auras,B.H,S.Selke ; « An overview of polylactides as packaging Materials ».Macromol.biosci. 4,p. 835-864, (2004).
- [24] HN.Rabetafika,M.Paquot et P.Dubios, « les polymères issu du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des application ciblées en industrie plastique », Biotechnologie Agron.Soc.Environ. 10(3) 185-196 (2006).
- [25] JC.Middleton,AJ.Tipton ; « Synthetic biodegradable polymères as médical devices » Med.plast.Biomatre.Mag.march 1998, p. 30–39. Okada M. (2002).
- [26] Liu, JW., zhao, Q., Wan, CX., « Research progresses on degradation mechanism in vivo and medical application of polylactic acid », Space Med.eng. V. 14, (4), 308-312(2001).
- [27] X.Lui,Q. Sun, H. Wang , L Zhang, JY. Wang ; « Microspheres of corn protein », zein, for an ivermectin drug delivery system.Biomaterials » . 26,p. 109-115,(2005).
- [28] M.Fontanille, Y.Gnanou ; « chimie et physic-chimie des polymers,2^{ème} et 3^{ème} cycles ». Ecoles d'ingénieurs, Bordeaux I, Dunod. 2100039822 ,(2002).
- [29] J.C.T. Kwak, editor. « Polymer–surfactant systems, Surfactant »Science Series 77, Chapter 9. 2.Marcel Dekker (1998).
- [30] L. Picullel, B. Lindman, G. Karlström. In: Kw ak J.C.T, editor. Polymer–surfactant Systems, Surfactant Science SeriesMarcel Dekker, Chapter 3 (1998).
- [31] C. Onesippe, « Etude des systèmes polyélectrolytes/tensioactif », Thèse de doctorat, Montpellier I I, France (2005).
- [32] N. Beheshti, K. Zhu, A.L. Kjoniksen, B. Nyström, Colloids and Surfaces A:

Physicochem. Eng. Aspects 328, 79–89 (2008).

[33] C. Onésippe, S. Iagerge, Colloids and Surface s A: Physicochem. Eng. Aspects 336, 201– 206 (2008).

[34] M.A.V.Axelos &J.F.Thibault, « Influence of the substituents of the carboxyls groups and the rhamnose content on the properties and flexibility of pectin ». International journal of biological Macromolecules 13 :77-82 (1991).

[35] BENNACER Bahmed, « Etude de compatibilité de xanthane avec un tensioactif anionique. PFE Université de blida, (2006).

[36] J.C.T.Kwak, «Polymer-Surfactant systems » Ser. No. 77. New York: Dekker (1998).

ANNEXE

2%TA SDBS

NaCl	0,5	1	1,5	2
HEC 0,1%	2,35	2,09	1,78	1,83
HEC 0,5%	7,74	5,96	6,26	6,13
HEC 1%	16,1	16,4	18,9	16,4

3%TA SDBS

NaCl	0,5	1	1,5	2
HEC 0,1%	2,4	1,77	2,18	1,81
HEC 0,5%	5,8	7,54	6,98	7,15
HEC 1%	18,1	14,4	18,7	17,2

4%TA SDBS

NaCl	0,5	1	1,5	2
HEC 0,1%	3	4,38	2,32	1,93
HEC 0,5%	3,88	8,1	7,88	5,75
HEC 1%	16,3	17,1	15,6	20,8

2% SDBS.0.1% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCl 0,5%	1,78	2,01	2,05	2,14	2,28	2,48	2,4
NaCl 1%	1,32	1,48	1,52	1,58	1,63	1,71	1,83
NaCl 1,5%	1,85	1,96	2,16	2,22	2,07	2,1	2,11
NaCl 2%	1,88	1,93	1,95	1,96	2,05	2,1	2,22

2% SDBS.0.5% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCl 0,5%	4,21	4,82	5,82	6	6,52	6,96	5
NaCl 1%	4,9	4,96	5,21	5,45	6,13	6,19	5,98
NaCl 1,5%	5,85	6,19	6,38	5,45	6,2	6,29	5,79
NaCl 2%	5,81	6,1	6,71	7,58	6,72	6,39	6,59

2% SDBS.1% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCl 0,5%	14,9	13,7	13,6	12,91	11,8	10,5	11,8
NaCl 1%	15,3	14,9	15,2	15,5	14,6	10,6	8,12
NaCl 1,5%	16,8	17,6	17,81	17,9	17,5	17,65	15,7
NaCl 2%	12,9	15,4	15,8	14,7	15,9	14,7	14,22

3% SDBS.0.1% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCl 0,5%	1,81	2,02	2,05	2,2	2,38	2,53	2,79
NaCl 1%	1,73	1,91	2,03	2,11	2,21	2,27	2,43
NaCl 1,5%	2,17	2,24	2,31	2,4	2,2	2,22	2,15
NaCl 2%	2,13	1,99	2,12	2,21	2,16	2,32	2,27

ANNEXE

3% SDBS.0.5% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCL 0,5%	5,11	5,26	5,95	6,09	6,81	7,43	4,6
NaCL 1%	5,43	6,93	6,96	6,94	7,23	6,08	6
NaCL 1,5%	5,85	6,19	6,38	5,45	6,2	6,29	5,79
NaCL 2%	6,15	6,28	6,66	7,03	7,2	6,77	7

3% SDBS.1% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCL 0,5%	17,6	17,4	17,01	16,5	15,31	14,89	10,51
NaCL 1%	13,88	14,51	15,2	17,3	17,81	10,5	8,55
NaCL 1,5%	16,6	17,4	17,48	17,6	18,6	16	15,3
NaCL 2%	16,9	17,7	17,9	16,4	15,97	14,89	14,8

4% SDBS.0.1% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCL 0,5%	2,08	2,03	2,1	2,11	2,59	2,93	2,99
NaCL 1%	1,95	2,01	2,14	2,22	2,29	2,44	3,08
NaCL 1,5%	2,2	2,41	2,49	2,61	2,75	2,12	2,15
NaCL 2%	2,18	2,35	2,4	2,45	2,33	2,2	2,23

4% SDBS.0.5% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCL 0,5%	5,61	7	7,14	7,38	7,52	7,66	4,5
NaCL 1%	6	5,98	6,51	7,2	7,47	6,33	6,18
NaCL 1,5%	5,74	6,75	6,98	7,09	6,38	5,19	5
NaCL 2%	6,7	7,31	7,66	7,78	5,73	7,66	7,32

4% SDBS.1% HEC

BUT	3	5	6	8	10	12	15
NaCL ,05%	13,7	16,2	15,27	14,8	14,11	15,3	11,59
NaCL 1%	14,32	15,9	16,18	16,4	16,9	11,9	10,3
NaCL 1,5%	16,6	13,4	13,82	11	13,98	14,5	15,2
NaCL 2%	15,5	15,3	15,8	8,13	10,13	11,31	12,5

ANNEXE

1.5% NaCl. 1%HEC.2% SDBS :



C% (alcool) : 0% 3% 5% 8% 10% 12% 15%

1.5% NaCl. 0.1%HEC.2% SDBS.



C% (alcool) : 0% 3% 5% 8% 10% 12% 15%

1.% NaCl. 1%HEC.2% SDBS :



C% (alcool) : 0% 3% 5% 8% 10% 12% 15%

ANNEXE

1.5% NaCL.0.5% HEC .3% SDBS :



C% (alcool) : 0% 3% 5% 8% 10% 12% 15%

2% NaCL.0.1% HEC .2% SDBS :



C% (alcool) : 0% 3% 5% 8% 10% 12% 15%