

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 CHIMIQUE**

**Option : Génie de la formulation.**

Présenté par :

*Melle KEDJOUR Asma et Melle RAFAA Khalida*

**Effet du glycérol en tant que co-solvant sur le  
comportement en phase des éthers de cellulose**

**Encadreur:**

Dr. FETTAKA Mohamed, Université de Blida 1

Septembre 2015

## **REMERCIEMENTS**

Nous remercions Dieu, le tout puissant qui a éclairé notre chemin et nous a donné la force, le courage et la patience de mener à terme ce présent travail.

Nous exprimons notre gratitude et reconnaissance à notre encadreur monsieur FETTAKA Mohamed pour sa disponibilité, son aide, ses conseils et ses orientations qui nous ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail.

Nos remerciements et nos reconnaissances s'adressent au professeur Issaadi Rachid pour ses conseils et l'aide qu'il nous a apportée.

Nos vifs remerciements à tous les professeurs du département génie des procédés qui nous ont aidés tout au long de notre cursus universitaire.

Nous tenons à remercier sincèrement les membres du jury qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail.

Enfin, très nombreux sont les gens de près ou de loin qui ont participé à la réalisation de ce travail, tout en nous excusant de ne pas les citer, nous leur exprimons nos remerciements les plus sincères.

**Dédicace:**

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ceux qui m'ont appris les belles choses de la vie, Le symbole de la bonté et de la tendresse, l'exemple du dévouement mes chers parents je suis très reconnaissante d'avoir été toujours là pour moi.*

*A mes grands parents, et à la mémoire de mon grand père.*

*Mes frères : Mohamed et Adem.*

*Mes chers oncles et tantes.*

*Mes cousins et cousines, a l'âme immaculée de mon cousin Karim.*

*A ma très chère amie et binôme Khalida ainsi qu'à toute sa famille.*

*A tout mes ami(e)s en plus particuliers à :*

*NAKHOOFA, Sami, Hakima, Habiba, Hafsa, Imene, Meriem.*

*A tout mes collègues de la promotion 2014-2015*

*Mes sincères gratitudes à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Asma*

## Dédicace

A la mémoire de ma chère grand-mère Ourida.

*À mes chers parents*

Pour leur soutien permanent, constant et surtout sans aucune faille ; avec la patience et la confiance que vous avez toujours placée en moi, vous m'avez permis d'avancer en toute quiétude. J'espère qu'ils trouveront en ce modeste travail une récompense de ce qu'ils ont fait.

*À ma sœur, mes frères*

Qui ont toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager d'avantages, J'espère qu'ils trouvent dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour !

*À mon binôme Asma*

*Qui m'a accompagnée durant tout le déroulement de ce projet avec beaucoup de sagesse et de perfection.*

*À mes chères amies : Ahlem, Hakima, Meriem, Imène, Soumia, Habiba et Hafsa.*

*À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force.*

Khalida.

## ملخص:

تحتل أثيرات السليلوز مكانة هامة جدا في التركيبات الصناعية بفضل امكانياتها المختلفة، كان هدفنا من هذا العمل تحديد تأثير الجلوسرين على سلوك أثيرات السليلوز في المحاليل من اجل إيجاد تطبيقات جديدة تجمع بين أثيرات السليلوز و الجلوسرين الذي عرف فائض مع التزايد المذهل لصناعة الديزل الحيوي و في هذا السياق قمنا بدراسة خصائص أثيرات السليلوز في محلول مائي و في وجود الجلوسرين، ارتكز النهج المتبع على الطرق التالية: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية، التوتر السطحي، درجة حرارة تعكر المحلول. أظهرت النتائج أن الجلوسرين يرفع من التركيز الحرج لأثيرات السليلوز في المحلول بينما يخفض من التركيز الحرج في السطح كذلك بالنسبة للتوتر السطحي، يمكن للجلوسرين ان يخفض أو يرفع درجة حرارة تعكر المحلول حسب تركيز البوليمير.

**كلمات مفتاحية:** البوليمر الحساس للحرارة، أثيرات السليلوز، الجلوسرين، التركيز الحرج، درجة حرارة تعكر المحلول.

## Résumé

Les éthers de cellulose occupent une place très importante dans les formulations industrielles en raison de leurs divers pouvoirs, l'objectif de notre travail était de voir l'effet du glycérol sur le comportement en phase des éthers de cellulose afin de pouvoir trouver de nouvelles applications combinant les éthers de cellulose et le glycérol qui connaît un surplus avec la croissance spectaculaire de l'industrie de biodiesel. Dans ce contexte, une étude des propriétés des éthers de cellulose en solution aqueuse et en présence du glycérol a été réalisée, la démarche suivie était basée sur des méthodes de mesure de tension superficielle, d'absorbance par spectroscopie UV-Visible et par des mesures de point de trouble. Les résultats montrent que le glycérol augmente la concentration d'agrégation critique de la solution par contre il fait diminuer la concentration critique à la surface ainsi que la tension superficielle, il peut jouer le rôle d'un sel chaotrope ou lyotrope tout dépend de la concentration du polymère.

**Mots clés :** polymères thermosensibles, éthers de cellulose, glycérol, concentration critique, point de trouble.

**Abstract:**

Cellulose ethers occupy a very important place in industrial formulations due to their various powers; the objective of our study was to see the effect of glycerol on the behavior of the cellulose ethers in solution in order to find new applications combining cellulose ethers and glycerol which is in excess because of the dramatic growth in the biodiesel industry. In this context, a study of the properties of cellulose ether's solutions has been achieved, the approach was based on these methods: tensiometry, UV-Visible spectroscopy and measurement of cloud point. The results show that glycerol increases aggregation's critical concentration of the solution while it decreases the critical concentration at the surface and the surface tension, it can also play the role of a chaotropic or lyotropic salt all depends on polymer's concentration.

**Keywords:** thermosensitive polymers, cellulose ethers, glycerol, critical concentration, cloud point.

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Représentation d'un polymère associatif (A) et d'une micelle de type fleur.....	4
Image I.2 : Formation du trouble au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.....	5
Figure I.3 : Représentation schématique de la concentration d'agrégation critique CAC.....	6
Figure I.4 : Série de Hofmeister de classification de quelques anions monovalents lyotropes et chaotropes.....	8
Figure I.5: Effet de sels inorganiques sur les points trouble de 1% HPMC.....	8
Figure I.6: Effet de molécules organiques sur les points trouble de 1% MC .....	9
Figure I.7: Points de trouble du L62 (2 wt. %) en solutions aqueuses chargées en molécules hydrotropes. (NaXS : xylène sulfonate de sodium, NaTS : toluène sulfonate de sodium, NaBS : benzène sulfonate de sodium).....	10
Figure I.8 : structure moléculaire du glycérol.....	11
Figure I.9 : Voies naturelles d'obtention du glycérol.....	14
Figure I.10: Voies pétrochimiques d'obtention du glycérol.....	15
Figure I.11: Projection de la production mondiale de glycérol et son prix.....	17

### CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Figure II.1 : Formule développée du MC.....	18
Figure II.2 : Formule développée du HPC.....	19
Figure II.3 : structure chimique de l'HPMC .....	20
Figure II.4 : Association donneur-accepteur entre la molécule d'iode et un groupement éther .....	23
Figure II.5 : Spectre d'absorption UV-Visible de la solution iodée (0.06 g / L).....	23
Figure II.6 : méthode de dilution de TA ou EC.....	24
Figure II.6 : Schéma illustrant la mesure de la tension superficielle selon la méthode de Wilhelmy.....	25

### CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Figure III.1: Variation de l'absorbance des complexes Iode - TA en fonction de la concentration en Triton X-100 et Brij 35 QP à 23 °C.....	27
Figure III.2 : Variation de l'absorbance des complexes Iode-EC en fonction de la concentration en MC, HPMC et HPC à 23°C.....	28
Figure III.3 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en Tensioactif à 25 °C.....	30
Figure III.4 : Comportement à la surface d'un TA en fonction de la concentration.....	31
Figure III.5: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des polymères à 25°C.....	31
Figure III.6 : points de trouble de trois polymères en solution aqueuse.....	34
Figure III.7 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de HPC en absence et en présence du glycérol à 23 °C.....	36
Figure III.8 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de HPC en absence et en présence du glycérol à 20% à 25 °C.....	37
Figure III.9: Mesures de tension superficielle de solutions aqueuses de CTAB et de Brij 58 en présence de glycérol à raison de 30%.....	38
Figure III.10 : Variation des points de troubles de HPC en fonction des fractions du glycérol.....	39
Figure III.11: Comportement en phase de HPC (10g/L) en présence du glycérol .....	40



# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Tableau I.1</b> : Viscosité de solutions aqueuses de glycérol en centipoise.....	12
<b>Tableau I.2</b> : Composition du glycérol brut dérivé de transestérification, saponification et réaction d'hydrolyse.....	14

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>Tableau III.1</b> : Tableau récapitulatif des concentrations critiques de TA et EC.....	29
<b>Tableau III.2</b> : Tableau récapitulatif des valeurs de TS, CMC, CAC, AS.....	33
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs des points de trouble (à 1%) des tensioactifs et des éthers cellulosiques.....	35

## LISTE DES ABREVIATIONS

AS : Activité superficielle [ $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ ]

CAC: Concentration d'agrégation critique [ $\text{g/L}$ ]

CMC: Concentration micellaire critique [ $\text{g/L}$ ]

Cp : concentration du polymère [ $\text{g/L}$ ]

LCST: Température critique inférieure de solubilité [ $^{\circ}\text{C}$ ]

TS : Tension superficielle [ $\text{mN/m}$ ]

Abs : Absorbance

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium

EC : Ether de cellulose

HLB : Balance hydrophile lipophile

HP : Hydroxy propyl

HPC : Hydroxy propyl cellulose

HPMC: hydroxy propyl methyl cellulose

IUPAC: Union internationale de chimie pure et appliquée

MC: Methyl cellulose

NaBS: xylène sulfonate de sodium

NaTS : toluène sulfonate de sodium

NaXS: benzène sulfonate de sodium

PHS: Polymère hydro soluble

POE : Polyxyde d'éthylène

POP: Polyxyde de propylène

PT : Point trouble

TA : Tensioactif

TSD : Tensiomètre Digital

UV : Ultra-violet

# SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
--------------------	---

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Dérivés de cellulose .....	3
I.2. Ethers de cellulose .....	3
I.3. Propriétés des éthers de cellulose en solution aqueuse.....	4
I.3.1. Caractère associatif.....	4
I.3.2. Viscosité.....	5
I.3.3. Notion de point de trouble (caractère thermosensible).....	5
I.4. Facteurs influençant les propriétés des éthers de cellulose .....	6
I.4.1. Concentration en matière première.....	6
I.4.2. Température.....	7
I.4.3. L'effet de l'ajout d'additifs organiques et inorganiques .....	7
I.4.3. 1. L'ajout de sels .....	7
I.4.4. L'effet d'additifs organiques .....	9
I.5. Glycérol.....	11
I.6. Propriétés physico-chimiques du glycérol.....	11
I.7. Propriétés physico-chimique du glycérol en solution aqueuse.....	12
I.7.1. Hygroscopie.....	12
I.7.3. Tension superficielle.....	12
I.7.1. Densité .....	12
I.7.2. Viscosité.....	12
I.8. Sources d'obtention.....	13
I.8.1. Bio-glycérol.....	13
I.8.2. Glycérol synthétique.....	14
I.9. Application.....	15
I.10. Evaluation économique.....	16

## CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II.1. Matériel.....	18
II.1.1. Présentation de la matière.....	18

II.1.2. Matériel de Préparation des solutions .....	21
II.1.3. Matériel de caractérisation.....	21
II.2. Méthodes.....	21
II.2.1. Préparations des solutions.....	21
II.2.2. Méthodes de caractérisation.....	22

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation des éthers de cellulose en solution aqueuse.....	26
III.1.1 Délimitation des concentrations critiques d'association d'une série d'éthers cellulosiques par la méthode de l'iode.....	26
III.1.2 Tensiométrie.....	29
III.1.3 Détermination des points de trouble.....	33
III.2 Effet du glycérol sur le comportement des éthers de cellulose.....	35
III.2.1 Spectrométrie UV-Visible.....	35
III.2.2 Tensiométrie.....	37
III.2.3 Détermination du point de trouble.....	38
CONCLUSION .....	41

Références bibliographiques

# **Introduction générale**

---

## INTRODUCTION

Les polymères suscitent un intérêt de plus en plus croissant dans l'industrie, et ont toujours intéressé les spécialistes du génie de la formulation grâce à leurs propriétés physico-chimiques. Celles-ci leur permettent de modifier le comportement des milieux aqueux pour pouvoir être utilisables dans de nombreux domaines industriels tels que les cosmétiques, la pharmacie, l'agroalimentaire entre autres.

Parmi ces macromolécules figurent les dérivés de cellulose qui appartiennent à une famille de polymères dits associatifs. Ils possèdent des substituants hydrophobes qui leur confèrent des propriétés thermoassociatives. En effet, les éthers de cellulose font partie des polymères hydrosolubles et connaissent également une large consommation dans différentes industries notamment l'industrie du bâtiment et l'industrie alimentaire [1]. Du point de vue environnemental ils peuvent remplacer plusieurs polymères synthétiques et même les tensioactifs grâce à leur biocompatibilité et leur biodégradabilité [1].

Actuellement, tout procédé ou produit fini à dimension environnementale est un sujet d'actualité. Ainsi, le développement des énergies renouvelables par exemple entraîne une augmentation spectaculaire de la production de biodiesel conduisant à un surplus en glycérol qui est aussi biocompatible et biodégradable. Par conséquent, le déploiement de ce surplus est nécessaire donc on estime trouver de nouvelles applications permettant de lui attribuer une valeur ajoutée [2]. Dans cet esprit on s'est fixé comme thématique d'étudier l'effet d'un co-solvant organique qui est le glycérol sur le comportement en phase aqueuse des éthers de cellulose.

Le mémoire est divisé en deux parties, la première partie est une revue bibliographique dans laquelle nous aborderons une description générale sur les éthers cellulosiques ainsi que sur les études menées sur l'influence des additifs sur leur comportement associatif, une mise au point bibliographique sur le glycérol d'un point de vue chimique, économique et environnemental est également exquise.

La seconde partie est réservée à l'aspect expérimental. Son premier chapitre est réservé à la partie « matériel et méthodes » dans laquelle les produits et le matériel utilisés sont présentés, les différentes techniques de caractérisation des solutions des éthers de cellulose avec ou sans l'adjonction du co-solvant (glycérol) seront également décrites. Le second chapitre

regroupera les résultats expérimentaux, leurs exploitations et leurs interprétations sur l'effet du glycérol sur le comportement en phase des éthers de cellulose.

L'étude se termine en fin par une conclusion générale et des perspectives qui pourront être envisagées pour le futur.

# Partie théorique

---



# **Chapitre I :**

## **Revue bibliographique**

---

Les amphiphiles sont définis comme des molécules constituées de groupements ayant des affinités opposées vis-à-vis d'un même solvant, très souvent l'eau. Plus généralement cette propriété est la conséquence de fortes différences de polarité entre ces groupements. En milieu aqueux les amphiphiles classiques, surfactants ou tensioactifs, sont composés d'une tête hydrophile et d'une ou deux chaînes alkyles hydrophobes. La présence de deux parties antagonistes dans une même structure confère à la famille des amphiphiles des propriétés caractéristiques en présence d'eau, comme l'adsorption aux interfaces ainsi l'auto-organisation dans des micelles ayant des géométries variables [1,3].

Un des intérêts majeurs des macromolécules amphiphiles est la possibilité de prédéfinir et de réaliser une grande diversité de structures et d'architectures. Cela permet d'élargir les investigations scientifiques et éventuellement de définir des solutions optimales dans divers domaines d'applications [1,3]. Parmi toutes les entités macromoléculaires, notre choix s'est porté sur les dérivés cellulosiques.

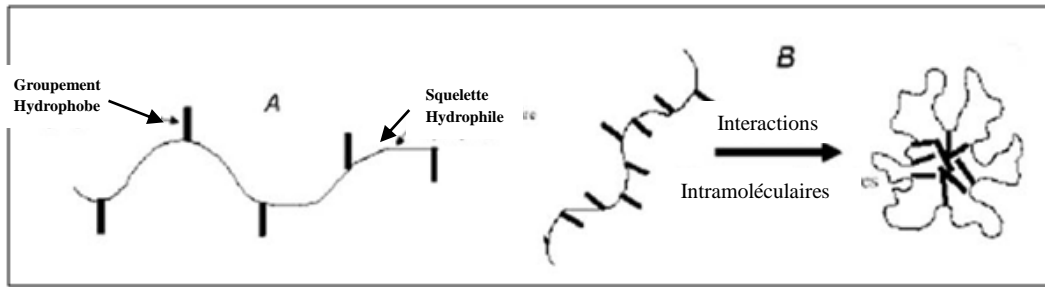
## **I.1 DERIVES DE CELLULOSE**

Les polymères de la cellulose ont une forte tendance à s'agréger et à s'associer entre eux par de fortes liaisons intermoléculaires de type hydrogène entre les groupements hydroxyles (-OH). Ce qui pousse les chaînes à se regrouper en formant des structures cristallines donnant ainsi aux fibres de celluloses la bonne ténacité et l'insolubilité dans l'eau et dans la plupart des solvants [1].

Les deux voies les plus répandues pour fonctionnaliser la cellulose et améliorer sa solubilité sont l'estérification et l'éthérisation. L'éthérisation de la cellulose se fait en substituant les atomes d'hydrogènes des groupements hydroxyles (-OH) par des radicaux (-R) qui vont interférer avec les liaisons hydrogènes, ces radicaux peuvent être des groupements méthoxy (-CH<sub>3</sub>) ou hydroxypropoxy (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-OH). Cette réaction donne des éthers de cellulose [3].

## **I.2 ETHERS DE CELLULOSE**

Les éthers de cellulose sont des polymères associatifs de type « peigne » car les chaînons hydrophobes sont greffés et repartis le long de la chaîne principale. En solution aqueuse, et au-delà d'une concentration d'agrégation critique, ces polymères vont s'associer pour former des agrégats appelés micelles de type " fleur " comme le montre la figure I.1 [4].



**Figure I.1** : Représentation d'un polymère associatif (A) et d'une micelle de type fleur (B) [4].

Les éthers de cellulose sont des dérivés de cellulose obtenus par éthérisation de la molécule de cellulose, la rendant alors soluble et lui conférant des propriétés épaississantes intéressantes. Les propriétés sont très variables d'une substance à une autre et sont étroitement reliées au degré de substitution [3].

Les groupements hydroxyles (-OH) de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner les éthers de cellulose (-OR). Selon le type d'éther de cellulose recherché, les réactifs sont des halogénoalcanes, des époxydes ou des acides carboxyliques halogénés.

### I.3 PROPRIETES DES ETHERS DE CELLULOSE EN SOLUTION AQUEUSE

Les éthers de cellulose possèdent plusieurs propriétés en solution. On cite les plus importantes :

#### I.3.1 Caractère associatif

Les éthers cellulosiques sont définis comme étant des polymères amphiphiles, ils sont constitués d'un squelette macromoléculaire hydrophile portant un nombre de groupements très hydrophobes. En solution aqueuse, les groupes hydrophobes ont tendance à se regrouper donnant à ces polymères un caractère associatif [5].

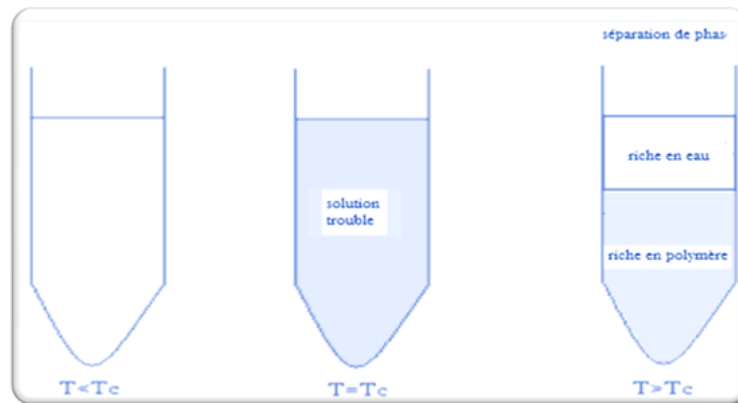
Ces polymères s'associent de façon à minimiser le contact entre l'eau et leurs groupes hydrophobes. Ce processus conduit à des réticulations physiques temporaires qui sont des jonctions intra et intermoléculaires réversibles. De tels réseaux influencent de façon très significative le comportement rhéologique des solutions aqueuses [3].

### I.3.2 Viscosité

La viscosité est la propriété la plus importante pour les applications des éthers de cellulose. Elle dépend fortement de la concentration de la solution, la température, les additifs et les caractéristiques les plus importantes des éthers de cellulose telles que le degré de substitution, le poids moléculaire,...etc [6].

### I.3.3 Notion de point de trouble

A part le caractère associatif, le caractère amphiphile affecte aux éthers cellulosiques une thermosensibilité qui se traduit par une transition de phase au chauffage (figure I.2) qui est un passage d'une phase isotrope à une autre anisotrope à une certaine température. Cette température est définie comme étant le point de trouble.



**Figure I.2 :** Formation du trouble au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.

Le point de trouble peut constituer une caractéristique pour plusieurs systèmes aqueux qui ont la particularité de se séparer quand la température s'élève [7].

Les polymères à haut poids moléculaire provoquent une séparation à faible température alors que ceux à bas poids moléculaire la provoquent à haute température.

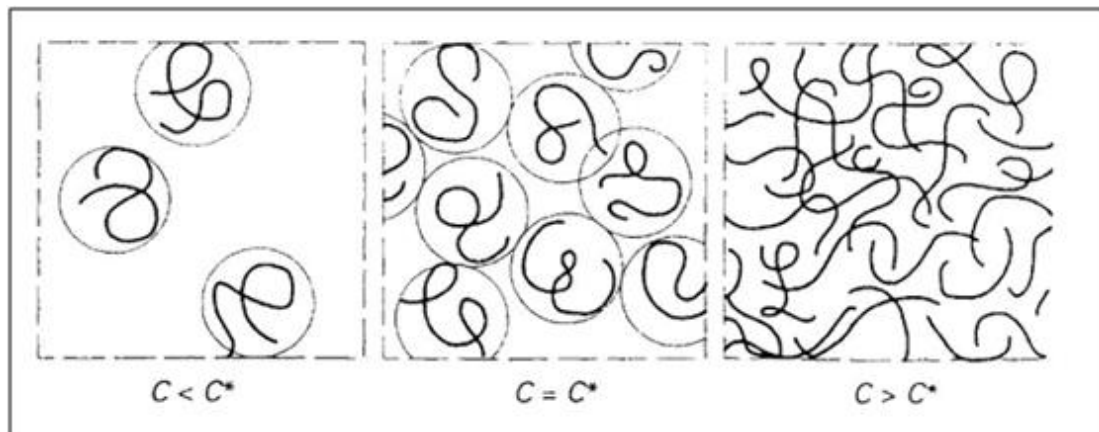
## I.4 FACTEURS INFLUENÇANT LES PROPRIETES DES ETHERS DE CELLULOSE

### I.4.1 Concentration en matière première

Les polymères associatifs présentent des propriétés intéressantes en solution aqueuse grâce aux chaînons hydrophobes, ils s'associent entre eux pour minimiser leur contact avec le solvant.

- A faible concentration, les associations des greffons hydrophobes s'effectuent souvent au sein d'une même chaîne (associations intramoléculaires) et induisent sa compaction.
- A plus forte concentration, les associations des greffons hydrophobes s'effectuent entre plusieurs chaînes (associations intermoléculaires), cela peut conduire à former un réseau physique (gel).

Dans le cadre de l'étude des polymères associatifs en solution, il est important de bien préciser le domaine de concentration dans lequel les analyses sont réalisées. Comme schématisé dans la figure I.3, il existe deux principaux régimes de concentration séparés par la concentration d'agrégation critique (CAC), dans lesquels des effets antagonistes sont attendus.



**Figure I.3 :** Représentation schématique de la concentration d'agrégation critique CAC [8].

- Pour  $C_p < CAC$ , le système est en régime dilué et les interactions potentielles entre les groupements associatifs sont très majoritairement intramoléculaires. La mise en œuvre de ce type d'association conduit à une contraction de la chaîne.

- A  $C_p = CAC$ , les chaînes macromoléculaires commencent à se recouvrir et s'interpénétrer: c'est le début du régime semi dilué.
- Pour  $C_p > CAC$ , l'interpénétration des chaînes macromoléculaires augmente et les associations intermoléculaires dominent alors en solution.

Dans ces conditions, la proximité des chaînes permet d'étendre le processus associatif à longue portée avec la formation d'un réseau transitoire (gel physique). Les modèles d'association des polymères associatifs en peigne sont beaucoup plus complexes que ceux des polymères téléchéliques. Les comportements possibles sont multiples et dépendent de divers paramètres comme la concentration, le taux des groupements hydrophobes, et l'architecture des macromolécules [8].

#### **I. 4.2 La température**

Les études effectuées jusqu'à présent sur le comportement des polymères associatifs en fonction de la température démontrent qu'il y a pratiquement toujours diminution de l'associativité par augmentation de la température [9]. Des mesures de fluorescence sur des polyacrylamides alkylés ont confirmé la diminution du nombre de microdomaines d'associations hydrophobes lorsque la température augmente [10].

#### **I. 4.3 L'effet de l'ajout d'additifs organiques et inorganiques**

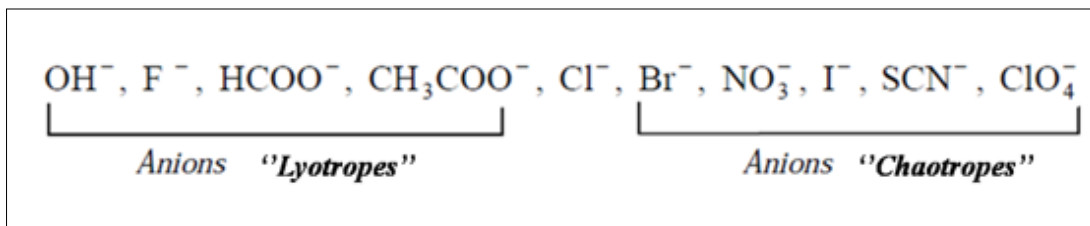
Les solutions des polymères amphiphiles sont influencées par la présence ou non d'additifs organiques ou inorganiques. Ces additifs, selon leur mode de solubilisation ou de décomposition en solution auront un effet non négligeable sur les modes d'interactions [polymère – solvant] ou [polymère – polymère]. Les mécanismes de confinement de ces entités au voisinage des macromolécules sont les réponses à toute transition de phase causée par un stimuli comme la température [10,11].

Pour cette raison, on présentera brièvement, l'effet de la force ionique (causée par la présence de sels inorganiques) ou la présence de co-soluté organique sur le comportement en phase des polymères amphiphiles.

##### **I. 4.3.1 L'ajout de sels**

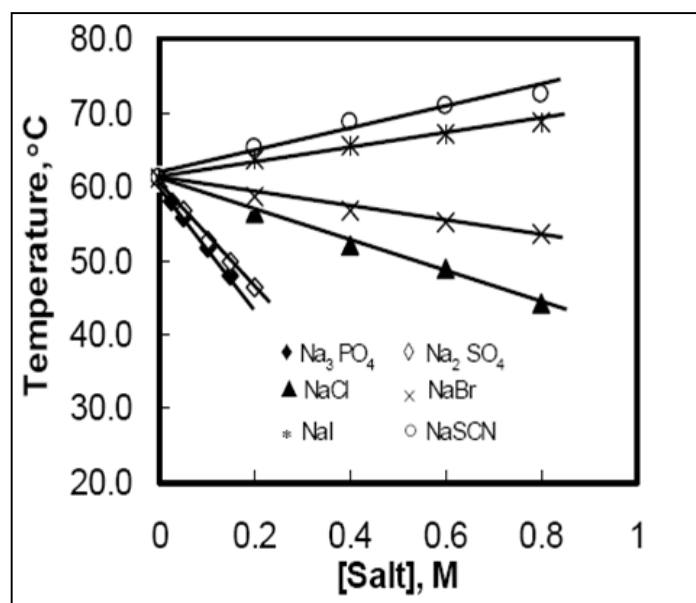
Depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, l'effet de la nature de l'anion du sel sur le comportement des polymères en solution a été mis en évidence. Franz Hofmeister en 1988 a démontré que la solubilité des protéines (polymères associatifs) dépendait de la nature de l'électrolyte présent

dans le milieu solubilisant d'une part et de la nature de l'anion de l'électrolyte utilisé d'autre part [12].



**Figure I.4** : Série de Hofmeister de classification de quelques anions monovalents lyotropes et chaotropes [12].

Il existe des sels qui favorisent l'auto-association ou ce qu'on appelle le phénomène de « salting-out ». Ces sels vont se distinguer des sels solubilisant en provoquant le « salting-in ». Les anions lyotropes (à gauche de  $\text{Cl}^-$ ) ont de petites tailles et possèdent d'importantes couches de solvation, ne cédant pas facilement l'eau, ils défavorisent la solvation des polymères. Au contraire les anions à droite de  $\text{Cl}^-$  sont dits anions chaotropes ou « salting-in » ont une faible hydratation et une plus importante taille par rapport à celle des anions lyotropes. Lors de leur interaction avec des macromolécules, les anions chaotropes sont supposés céder facilement l'eau de solvation au profit du polymère [11, 13, 14].

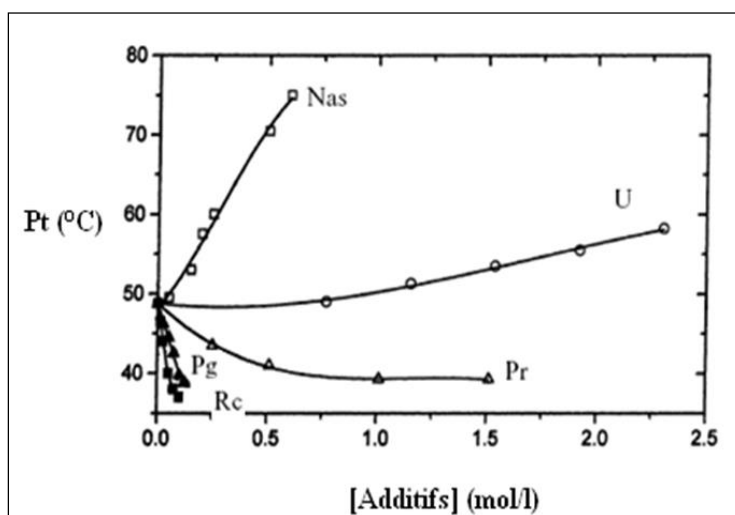


**Figure I.5**: Effet de sels inorganiques sur les points trouble de 1% HPMC [15].

## I.4.3.2 Effets d'additifs organiques

Les molécules hydrotropes représentent une classe de molécules qui ne peuvent former des associations telles que les micelles en milieu aqueux mais pourraient doper la solubilité d'entités organiques dans l'eau. Des effets de synergie ont été observés lors de l'ajout de molécules organiques à des solutions de tensioactifs ou de polymères. Des études récentes se sont occupées des effets des hydrotropes sur le comportement en phase, la solubilité, la viscosité, la tension superficielle, l'agrégation [16].

Parmi les molécules hydrotropes les plus communes on cite l'urée, l'acide citrique, le benzoate de sodium, le salicylate de sodium, l'acide benzène sulfonique et ses sels correspondants (figure I.6).



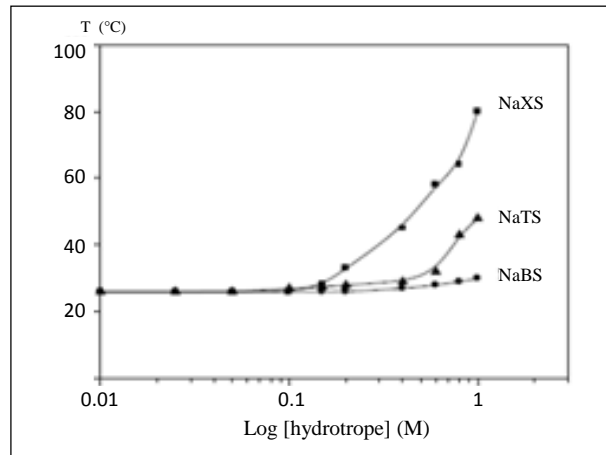
**Figure I.6:** Effet de molécules organiques sur les points trouble de 1% MC [16].

Dans la littérature, plusieurs travaux ont été réservés aux interactions [additif - matière active] en milieu aqueux. Les premiers résultats ont d'abord concerné les milieux micellaires, plus organisés et plus faciles à caractériser. En plus, l'application des tensioactifs en génie de formulation a précédé celui des polymères hydrosolubles.

Pour cette raison un parallélisme entre le comportement des tensioactifs et celui des PHS sera soulevé au cours de cette étude bibliographique. Les tensioactifs non ioniques en solution ont été toujours classés comme systèmes LCST. L'effet d'additifs organiques sur leur point de trouble a été abordé très largement [17].



Les molécules hydrotropes ont montré une influence certaine sur les points de trouble et les concentrations d'agrégation critique de plusieurs polymères non ioniques de la famille des copolymères en bloc. Kujawa et al ont examiné les effets du xylène sulfonate de sodium, du toluène sulfonate de sodium et du benzène sulfonate de sodium sur le comportement en phase aqueuse du copolymère triséquencé POE /POP/POE (L62): poly (oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène) (Figure I.7) [9].



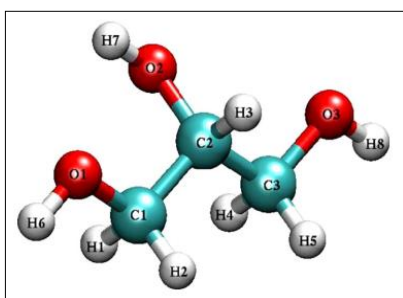
**Figure I.7:** Points de trouble du L62 (2 wt. %) en solutions aqueuses chargées en molécules hydrotropes. (NaXS : xylène sulfonate de sodium, NaTS : toluène sulfonate de sodium, NaBS : benzène sulfonate de sodium)[9].

Très peu de travaux ont été réservés à l'effet du glycérol sur le comportement en phase des éthers de cellulose. Pour cette raison, on développera dans ce qui suit un volet réservé au glycérol, ses propriétés physico-chimiques, ses sources et ses applications.

## I.5 GLYCEROL

Le glycérol est le composant principal des triglycérides, trouvé dans des graisses animales et des huiles végétales. Il est dérivé de la production du savon, du biodiesel et de la réaction d'hydrolyse [18, 19].

Il est le plus simple des alcools et est connu par le nom systématique : propane-1,2,3-triol selon l'IUPAC. Il est aussi commercialement connu par la glycérine, le 1,2,3-Propanotriol, trihydroxypropane, glyceritol ou alcool glycidique [20].



**Figure I.8** : Structure moléculaire du glycérol [20].

## I.6 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU GLYCEROL

C'est un liquide huileux, visqueux, inodore, incolore, et a un goût sirupeux doux. Il contient trois groupes hydroxyle hydrophiles responsables de son hygroscopie et de sa solubilité dans l'eau [21, 22].

Le glycérol est totalement miscible avec de nombreuses substances [23].

Il est très visqueux:

- A des températures normales, il reste un liquide visqueux sans se cristalliser.
- A basse température, des solutions concentrées de glycérol ont tendance à super geler. Sa viscosité augmente dans un premier temps jusqu'à ce qu'il devienne rapidement vitreux autour -89 °C.
- Les solutions aqueuses de glycérine à faibles concentrations ont tendance à avoir une viscosité plus faible [24].

Il possède une faible volatilité et une faible pression de vapeur, qui est strictement liée à sa propriété hygroscopique. Entre 0 °C et 70 °C, les changements de température ont peu d'effet sur la pression de vapeur des solutions de glycérol [24]. Il est pratiquement non toxique pour la santé humaine et pour l'environnement.

## 1.7 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU GLYCEROL EN SOLUTION

### 1.7.1 Hygroscopicité

Des solutions de glycérol, à une concentration quelconque, reçoit ou fournit de l'humidité jusqu'à ce qu'une concentration, qui est en équilibre avec l'humidité de l'air soit atteinte [24].

### 1.7.2 Tension superficielle

La tension superficielle du glycérol est inférieure à celle de l'eau, bien qu'elle soit plus élevée que la plupart des liquides organiques, elle diminue lorsque la température augmente et est soulevée légèrement par l'addition de l'eau [25].

### 1.7.3 Densité

La densité du mélange eau-glycérol augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la fraction de glycérol alors qu'elle diminue en augmentant la température. Elle peut être calculée en faisant la somme des contributions des composantes fractionnaires pures, eau et glycérol [26].

### 1.7.4 Viscosité

De nombreuses mesures de la viscosité des solutions de glycérol ont été faites, en utilisant différents types de viscosimètres. Par conséquent, il y a un certain désaccord dans les données provenant de diverses sources. Un travail précis effectué par Sheeley couvre toute la gamme de concentration dans plus de 100 mesures, et a été recommandé comme approprié pour l'étalonnage de viscosimètres dans la plage de température de 20 °C à 30°C [27]. Les Viscosité des solutions aqueuses de glycérol en centipoise sont données dans le tableau I.1. Le glycérol est bien considéré comme un viscosifiant en milieux aqueux.

**Tableau I.1** : Viscosité de solutions aqueuses de glycérol en centipoise [28].

Glycérol %	Température (°C)							
	0	10	20	30	40	50	60	70
0	1,792	1,308	1,005	0,800	0,656	0,549	0,468	0,406
10	2,440	1,740	1,310	1,030	0,826	0,680	0,575	0,500
20	3,440	2,410	1,760	1,350	1,070	0,870	0,731	0,635
30	5,140	3,490	2,500	1,870	1,460	1,160	0,950	0,810
40	8,250	5,370	3,720	2,720	2,070	1,620	1,300	1,090
50	50,000	9,010	6,000	4,210	3,100	2,370	1,860	1,530

## **I.8 SOURCES D'OBTENTION DU GLYCEROL**

Il existe deux types de glycérol qui dépendent de la source d'obtention qui sont :

### **I.8.1 Bio glycérol**

Le glycérol naturel est obtenu à partir des triglycérides selon trois méthodes:

#### a- Réaction de transestérification:

Le glycérol peut être généré à partir de la transestérification des matières grasses et des huiles en usine de biodiesel. La transestérification est une réaction chimique grâce à laquelle des graisses et des huiles (triglycérides) réagissent avec l'alcool généralement le méthanol ou l'éthanol en présence d'un catalyseur pour produire l'ester méthylique avec le glycérol comme sous-produit [29, 30].

La réaction de transestérification est effectuée en discontinu ou en continu, lors de la progression de la réaction de transestérification le courant réactionnel se sépare en 2 phases, la première est riche en biodiesel (couche supérieure) et la deuxième riche en glycérol se dirige vers le bas (couche basse) [29, 30].

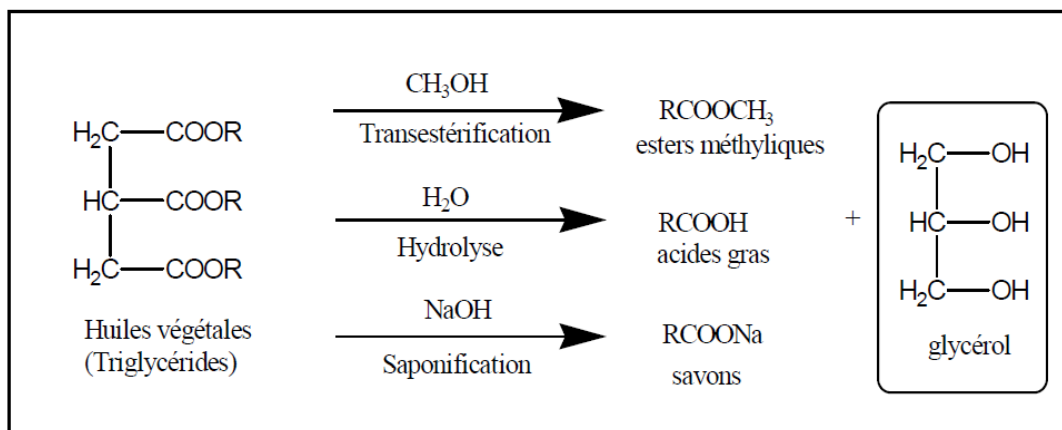
Le glycérol brut issu de cette réaction représente 10% de la quantité de biodiesel traitée [31], avec un degré de pureté d'environ 75% [32], il est riche en sel et est en excès d'alcool. De nos jours, la production de glycérol dans l'industrie de biocarburant est devenue une source majeure de glycérol [30].

#### b- Saponification:

Le glycérol est formé en grande quantité en tant que sous-produit dans les procédés de saponification des triglycérides. La réaction de saponification est l'hydrolyse des graisses et des huiles (triglycérides) en milieu basique pour obtenir deux produits, qui sont des sels d'acide gras (également appelés savon) et le glycérol [33].

#### c- L'hydrolyse:

L'hydrolyse des graisses et des huiles donnent des acides gras et du glycérol. Cette réaction est similaire à la réaction de saponification, mais dans ce cas la graisse et l'huile réagissent avec l'eau. L'hydrolyse est une réaction réversible, donc le glycérol sous-produit doit être soutiré continuellement pour forcer la réaction à s'arrêter [34]. La figure I.9 regroupe les réactions des trois Voies d'obtention du glycérol.



**Figure I.9 :** Voies d’obtention du glycérol [35].

Le glycérol produit par ces procédés est sous forme brute et contient diverses impuretés telles que les composants huileux, alcalins, du savon, ou des sels, selon le procédé et le type de matière traitée comme le montre le tableau suivant [30].

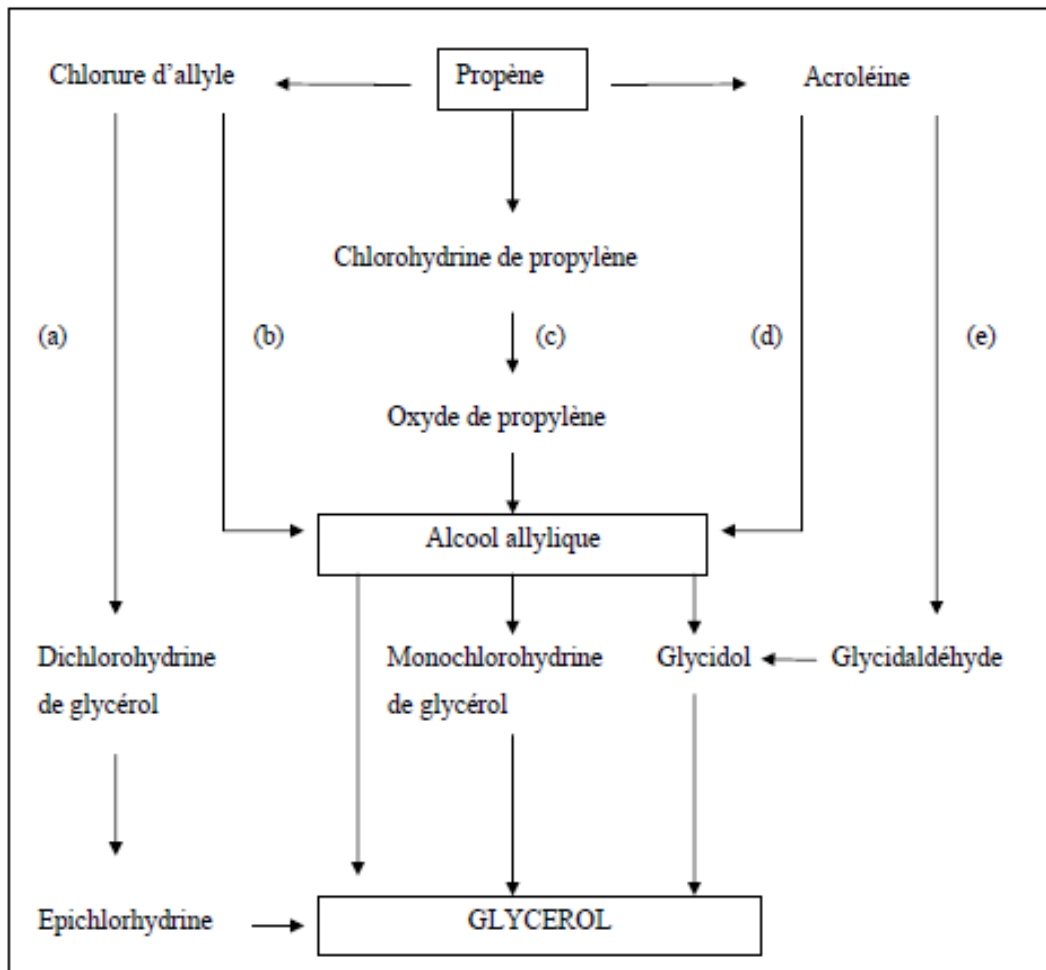
**Tableau I.2 :** Composition du glycérol brut dérivé de transestérification, saponification et réaction d’hydrolyse [32].

Composant	Transestérification %	Saponification %	Hydrolyse %
Glycérol	75	83-84	88-90
Résidus non aqueux (ash)	10	8,5-9,5	0,7- 1
Eau	10	6-7	8-9
Matières organiques (mong)	5	3-4	0,7- 1
Triméthylène glycol	1	0,1	0,2

La faible pureté de glycérol limite son application dans les industries, donc un développement des méthodes de purification est nécessaire pour produire un glycérol très purifié capable d’être utilisé comme matière première industrielle [36].

### I.8.2 Glycérol synthétique

A l’heure actuelle, le glycérol synthétique est obtenu par voie pétrochimique. Le propène est converti en glycérol en passant par des intermédiaires tels que l’épichlorhydrine (voie a), l’alcool allylique (voie b et c) et le glycidaldéhyde (voie e) (Figure I.10) [35, 37].



**Figure I.10:** Voies pétrochimiques d'obtention du glycérol [35].

## I.10 APPLICATIONS

Le glycérol est une substance qui a une multitude d'utilisations dans plusieurs domaines [38]. Actuellement, il a plus de deux mille différentes applications [39].

En pharmacie, il est utilisé comme:

- Co - solvant pour améliorer la solubilité du principe actif, des solutions aqueuses sont préférées en raison de l'absence de toxicité de l'eau comme véhicule. Cependant, si la solubilité de l'agent thérapeutique rend cette approche inappropriée, l'incorporation de co-solvant au sein de la formulation offre une approche acceptable en pharmacie [40].
- humectant pour prévenir le dessèchement des produits [36].
- une source de nutriments pour la croissance de certaines cultures bactériennes utilisées pour la production d'antibiotiques [41].

En cosmétique :

- Emollient dans les crèmes [37].
- Humectant étant hygroscopique permet l'hydratation de la peau [42].

En alimentaire :

- Pour les produits et les emballages alimentaires, où le contact est direct avec l'utilisateur, le caractère non-toxique du glycérol le rend très recommandé [41].
- Solvant dans les arômes et les produits de colorations [41].
- Permet de prévenir la cristallisation du sucre dans les aliments [41].

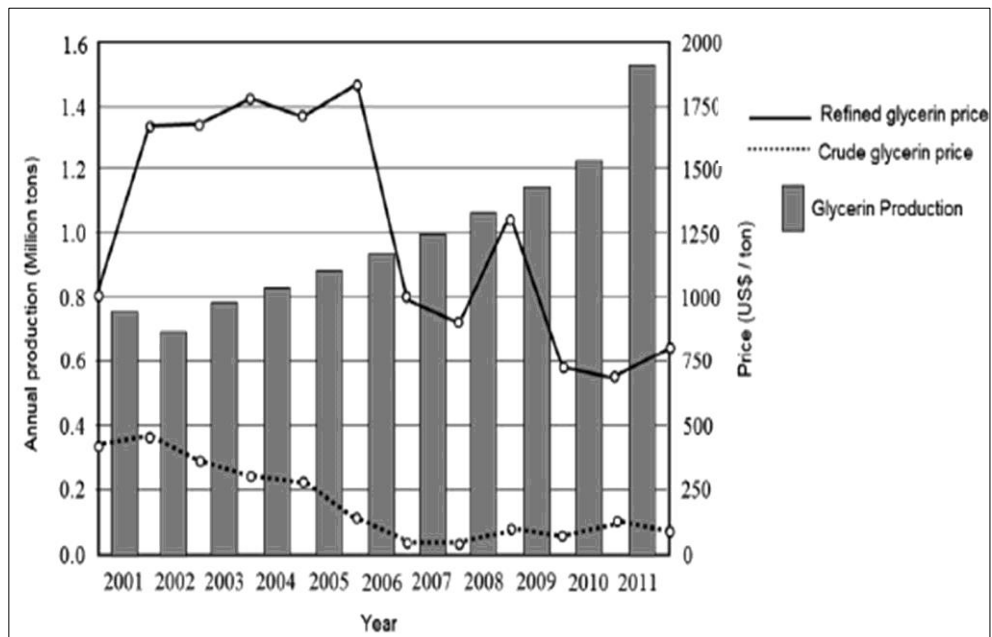
Il est aussi utilisé :

- Dans l'industrie du tabac, pour réguler son humidité afin d'éliminer le goût irritant Désagréable [41].
- Dans l'industrie de textile, pour ses propriétés lubrifiantes pour adoucir le tissu [41].
- Dans la synthèse chimique de polyglycérol ou d'esters de polyglycérol qui sont communément employés dans différentes industries [42].
- En tant qu'agent de séchage des gaz, grâce à sa très forte affinité pour l'eau et sa capacité d'attirer l'humidité de l'air et de la maintenir [24].

## **I.11 EVALUATION ECONOMIQUE**

La production mondiale de glycérol est estimée à environ 750 000 tonnes par an, presque entièrement produite à partir de triglycérides (bio glycérol) et seulement 12% de la production mondiale est réalisée par synthèse [43].

Les prix du glycérol sont fortement dépendants sur l'offre. Dans un proche avenir, l'offre de glycérol brut pourrait être largement tributaire de l'usine de biodiesel en raison de la croissance de sa production, avec une capacité estimée de biodiesel de 12 mégatonnes par année 1,2 mégatonnes de glycérol seront produites et devenues un vrac de matières premières renouvelables [43].



**Figure I.11:** Production mondiale de glycérol et son prix [44].

La croissance spectaculaire de l'industrie de biodiesel a créé un surplus de glycérol qui a abouti à la baisse de son prix comme le montre la figure I.3. La saturation du glycérol sur le marché cause continuellement la décroissance de son prix d'environ (0,11\$/Kg) [45, 46].



# Partie expérimentale

---

# **Chapitre II :**

## **Matériels et méthodes**

---

Dans cette partie du travail, nous présenterons le matériel utilisé ainsi que les méthodes suivies pour la caractérisation des éthers de cellulose en absence et en présence du glycérol.

## II.1 MATERIEL

### II.1.1 PRESENTATION DE LA MATIERE PREMIERE

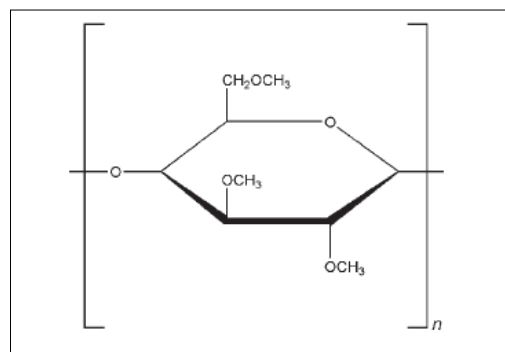
Notre choix s'est porté sur les dérivés cellulosiques d'origine industrielle de la famille des éthers cellulosiques, à savoir la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et l'hydroxypropylméthylcellulose : MC, HPC et HPMC.

#### A- Méthylcellulose MC (Alfa Aesar®) :

La méthylcellulose est un composé chimique dérivé de la cellulose. C'est une poudre blanche hydrophile, inodore, insipide, avec une densité de  $1.341 \text{ g/cm}^3$ .

La solubilité du MC varie avec le degré de substitution et avec le degré de Polymérisation, elle se dissout dans l'eau froide en donnant une solution colloïdale et elle est aussi soluble dans l'éthanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le benzène, et le toluène [47, 48].

La méthylcellulose est un polymère LCST avec une température de solution critique inférieure comprise entre  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . À des températures inférieures à la LCST, elle est facilement soluble dans l'eau, et devient insoluble au dessus de la LCST.



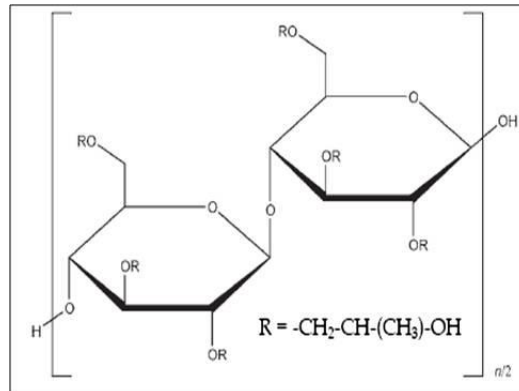
**Figure II.1** : Formule développée du MC [49].

**B- Hydroxypropylcellulose HPC (Alfa Aesar®):**

L'hydroxypropylcellulose est un éther de cellulose dans lequel une partie des groupes hydroxyles dans les unités répétitives de glucose ont été hydroxypropylés en utilisant l'oxyde de propylène. C'est une poudre grisâtre, inodore et insipide.

L'HPC a une structure amphiphile, de sorte qu'il possède une température de solution critique (LCST) aux alentours de 45 °C. A des températures inférieures à la LCST, l'HPC est facilement soluble dans l'eau. A cause de son haut degré de substitution et de son caractère hydrophile, l'HPC est soluble dans un grand nombre de solvants organiques polaires (tels que l'éthanol, le propylène glycol, le dioxane, l'alcool d'isopropyle, le sulfoxyde diméthylque et le formamide diméthylque) mais également dans l'eau [48,50].

L'Hydroxypropylcellulose est largement utilisée dans les formulations topiques et pharmaceutiques, dans les produits buvables. Elle est principalement utilisée dans la formulation des comprimés comme liant, pour le pelliculage... [49].

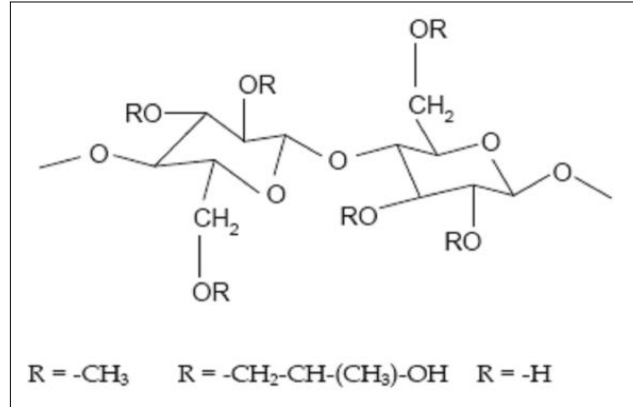


**Figure II.2 :** Formule développée du HPC [50].

**C- Hydroxypropylmethylcellulose HPMC (Alfa Aesar®) :**

L'HPMC est un éther de propylène glycol de la méthylcellulose. C'est un produit semi-synthétique. L'Hydroxypropylmethylcellulose est un copolymère, dérivé du MC, selon le degré de substituant l'HPMC est soluble dans l'eau et divers solvants organiques.

L'Hydroxypropylméthylcellulose est un copolymère largement utilisé dans les formulations pharmaceutiques à usage orale. Il est également utilisé comme un agent de suspension, agent émulsifiant et stabilisant dans les gels topiques [48].



**Figure II.3** : Structure chimique de l'HPMC [51].

**D- Glycérol (Panreac®) :**

C'est un triol, son vrai nom propane1,2,3 triol, le glycérol (ou glycérine) se présente sous la forme d'un liquide, transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré, d'une formule  $C_3H_8O_3$ , qui a une densité de 1,59 kg/L et une viscosité 1,49 Pa.s à 20°C [2].

**E- Triton X-100 (Panreac®) :**

Le Triton X-100 est un agent tensioactif non-ionique biodégradable de formule  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ , il se présente sous forme de liquide anhydre à 100 % de matières actives, limpide, doux, incolore à jaune clair qui a une valeur de HLB 13,5 et une densité de 1,07 g/cm<sup>3</sup>. Il s'agit d'un octylphenol ethoxylate soluble en milieu aqueux. Il s'utilise comme émulsifiant, agent de mouillage et détergent [52].

**F- Brij QP 35 (Panreac®):**

Le Brij QP 35 est un tensioactif non-ionique de formule  $C_{58}H_{118}O_{24}$ , se présente sous forme d'un solide inodore de couleur blanche, sa valeur de HLB est de 16,9 et sa densité est de 1,06 kg/L. Il est soluble dans l'eau, le méthanol et l'éthanol.

Ce polyoxyéthylèneglycol dodécyl éther utilisé communément dans les applications HPLC. Il est connu que Brij 35 QP est également bénéfique dans le contrôle UV de protéines solubilisées en raison de leur faible absorbance UV [53].

### **II.1.2 MATERIEL DE PREPARATION DES SOLUTIONS**

- Bain thermostaté « Memmert » pour le chauffage des échantillons afin de poursuivre le point trouble.
- Balance électronique « Sartorius analytic A200S » avec une précision de 0,0001g et un poids maximal de 202 g pour la pesée des échantillons.
- Agitateurs magnétiques de type IKA RH-KT/C.
- Verrerie usuelle (Béchers, fioles, pipettes graduées, tubes à essais,...etc.).

### **II.1.3 MATERIEL DE CARACTERISATION**

- Spectromètre UV-Visible de type Shimadzu UV-17, 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, la cellule utilisée est en quartz avec un passage de 1 cm [54].
- Tensiomètre de type gibertini TSD digital où la tension de surface est déterminée par la valeur maximale de la force mesurée au moment du contact entre l'échantillon et la plaque de verre [55]. Le TSD est un tensiomètre qui permet d'obtenir une mesure de la tension superficielle en utilisant la technique de Wihelmy [56].

## II.2 METHODES

### II.2.1 PREPARATION DES SOLUTIONS

Chaque dérivé cellulosique (MC, HPC, HPMC) est mis en solution à différentes concentrations à savoir le régime dilué (de 0,1 à 0,5 g/L) et le régime concentré (10 g/L) dans l'eau pure.

HPC est ensuite mis dans des solutions eau-glycérol à différentes fractions (20%, 30%, 40%) pour pouvoir déterminer l'effet du glycérol sur sa température de transition

Sous les conditions de préparation suivantes :

- Une agitation modérée pendant 24h et 48h pour les solutions diluée et concentrée respectivement.
- une conservation à 5°C des solutions préparées pendant une nuit.

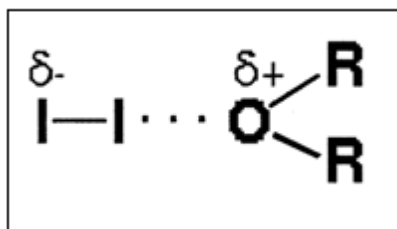
### II.2.2 METHODES DE CARACTERISATION

Avant de présenter les résultats obtenus, il est commode de présenter les méthodes utilisées:

#### A- Spectrophotométrie UV-visible

Notre stratégie repose sur cette approche, considérant que les polymères associatifs ont également une tendance à l'agrégation et un phénomène identique ou similaire doit arriver en présence de la molécule d'iode. Toutefois, contrairement à la littérature [57] on s'est proposé de l'adopter sur une substance ne présentant aucun chromophore qui puisse absorber dans l'UV.

Mais avant de passer à l'étude des spectres d'absorbance des solutions d'iode, il convient de rappeler que l'iode forme un complexe jaune - marron avec l'oxygène des groupements éthers. La plupart des auteurs décrivent ce complexe comme étant une association entre deux entités ; l'une donneuse et l'autre accepteuse d'électrons (figure III.1) [60].

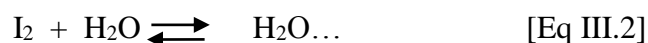


**Figure II.4:** Association donneur-accepteur entre la molécule d'iode et un groupement éther [60].

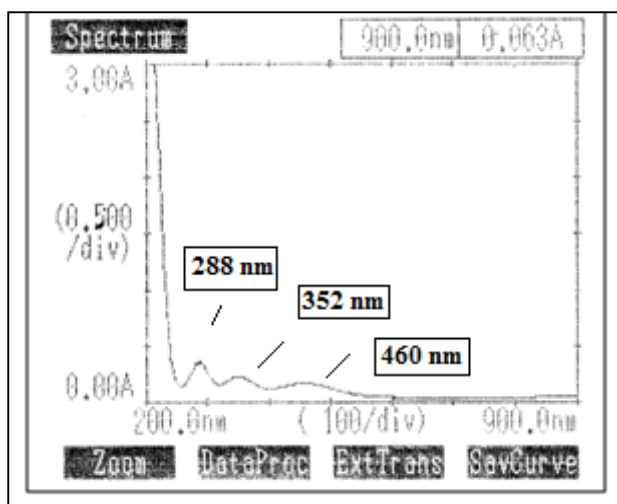
Ce complexe doit posséder sa propre longueur d'onde d'absorption dans le domaine Ultra Violet. D'après Hirsch et coll l'interaction de  $I_2$  avec les entités éthers peut s'opérer de deux manières [61]. La première consiste en la formation d'un complexe issu d'un transfert directe de charge, selon l'équation suivante :



La seconde se réalisera en deux temps, d'abord un complexe  $I_2/H_2O$  est formé pour causer un transfert ultérieur avec l'entité au doublet non liant en question, selon les équilibres suivants:



Dans cette partie de travail la solution iodée représente une solution de référence donc il est nécessaire de déterminer ses longueurs d'ondes.



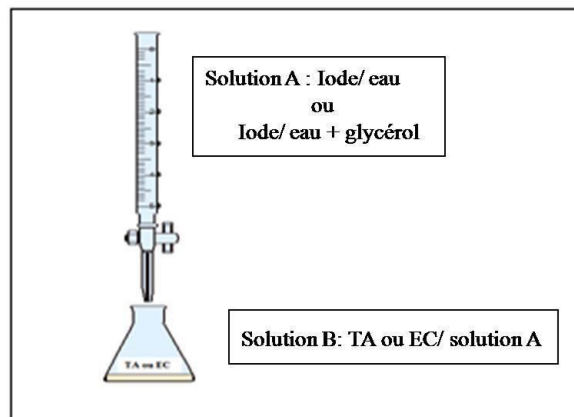
**Figure II.5 :** Spectre d'absorption UV-Visible de la solution iodée (0,06 g / L).



Le spectre d'absorbance de  $I_2$  dans l'eau présente plusieurs bandes comme le montre la figure II.5, Parmi les bandes d'absorption enregistrées, figure celle à 288 nm correspondante à la forme hydratée de l'iode.

La méthode de solubilisation de  $I_2$ , inspirée de celle adoptée pour les tensioactifs non ioniques, consiste à préparer une solution d'iode (solution A) à la limite de sa solubilité. Ensuite à préparer une solution B en principe actif, qu'il soit tensioactif ou polymère, à une concentration C assez éloignée de la concentration critique d'agrégation [58].

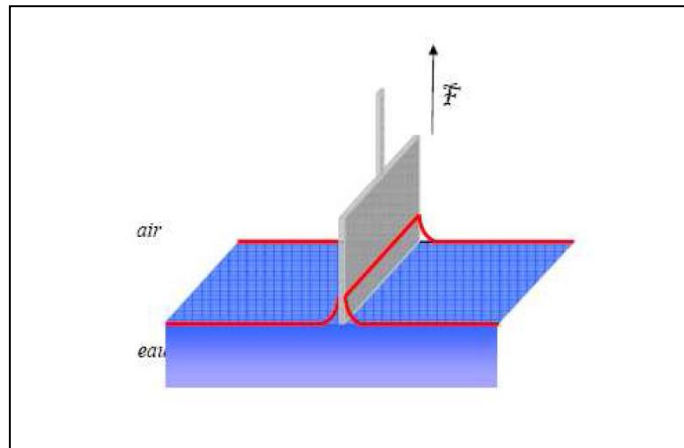
Par effet de dilution de la solution B par la solution A, il est question de suivre l'absorption en UV de ces solutions tout le long de l'opération de dilution (Figure II.6). La solution de référence est la solution iodée (60 mg/L).



**Figure II.6** : méthode de dilution de TA ou EC.

## B- Tensiométrie

La tension superficielle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi les quelles nous avons choisi la méthode de Wilhelmy. Son principe repose sur le comportement de la surface du liquide en fonction de la quantité de principe actif qu'il contient. Sur le plan expérimental, on plonge une lame de verre (lame de Wilhelmy) de surface connue, liée à une balance, dans une solution de tensioactif afin de mouiller l'intégralité de la lame, ensuite la lame est remontée jusqu'à ce que son extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide [59]. La figure II.6 illustre la mesure de la tension superficielle selon la méthode de Wilhelmy.



**Figure II.7** : Schéma illustrant la mesure de la tension superficielle selon la méthode de Wilhelmy [59].

### C- Détermination du point de trouble

On met les solutions dans des tubes à essais bien fermés puis on les plonge dans un bain thermostaté en augmentant la température par palier (5°C) jusqu'à 95°C, puis on suit visuellement l'aspect de ces solutions pour pouvoir déterminer leur température de transition.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussions**

---

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus lors de cette étude et cela afin de montrer principalement l'effet du glycérol sur les propriétés des éthers de cellulose en solution. Ce chapitre est divisé en deux parties:

- La première consiste à proposer une nouvelle méthode de caractérisation des éthers de cellulose non ioniques déjà appliquée sur les tensioactifs non ioniques.
- La seconde comprend une étude préliminaire sur l'effet du glycérol sur un dérivé cellulosique associatif qu'est l'hydroxypropylcellulose.

### **III.1 CARACTERISATION DES ETHERS DE CELLULOSE EN SOLUTION AQUEUSE**

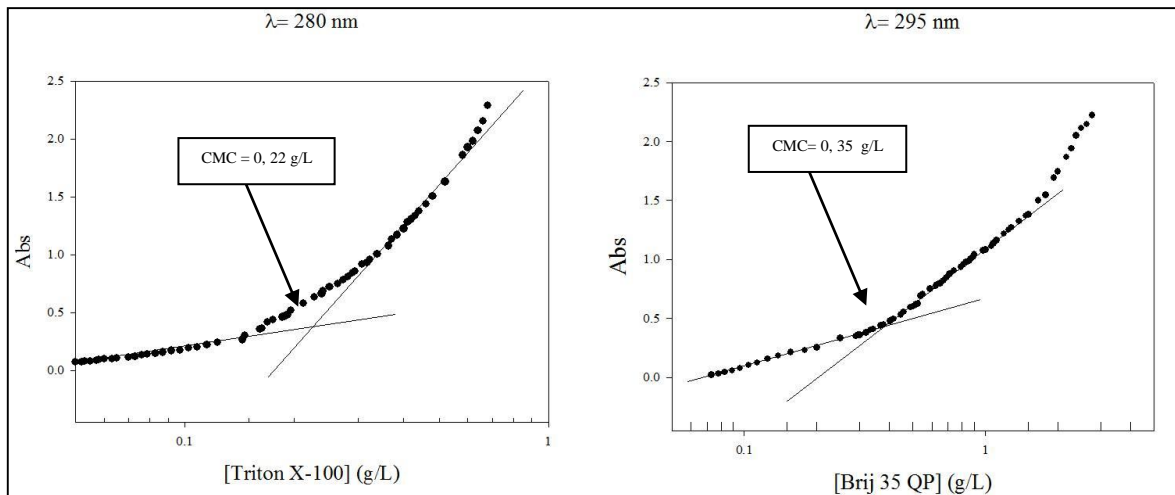
#### **III.1.1 Délimitation des concentrations critiques d'association d'une série d'éthers cellulosiques par la méthode de l'iode**

Cette technique a déjà permis de déterminer les concentrations micellaires critiques des tensioactifs. On s'est proposé alors de l'appliquer pour les polymères hydrosolubles non ioniques afin de déterminer éventuellement leurs concentrations critiques d'association.

On utilisera la spectrophotométrie UV-visible pour déterminer d'abord les concentrations micellaires critiques de deux tensioactifs, à savoir le Triton X-100 et le Brij 35 QP. On appliquera, selon le même principe, cette technique sur trois éthers de cellulose qui sont : la méthylcellulose (MC), l'hydroxypropylcellulose (HPC) et la l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). L'objectif étant de déterminer les concentrations d'agrégation critiques de ces derniers.

On a suivi l'absorption en UV des solutions tout au long de l'opération de dilution. La solution de référence est la solution iodée (60mg/L). Une fois qu'on obtient les valeurs d'absorbance, à la longueur d'onde au maximum d'absorption, on trace la courbe de la variation d'absorbance en fonction de la concentration, de la matière associative en solution.

Notons que les longueurs d'onde maximales d'absorption sont de 280 nm et 295 nm pour le Triton X-100 et le Brij 35 QP respectivement. Les résultats obtenus sont exploités dans les figures suivantes:



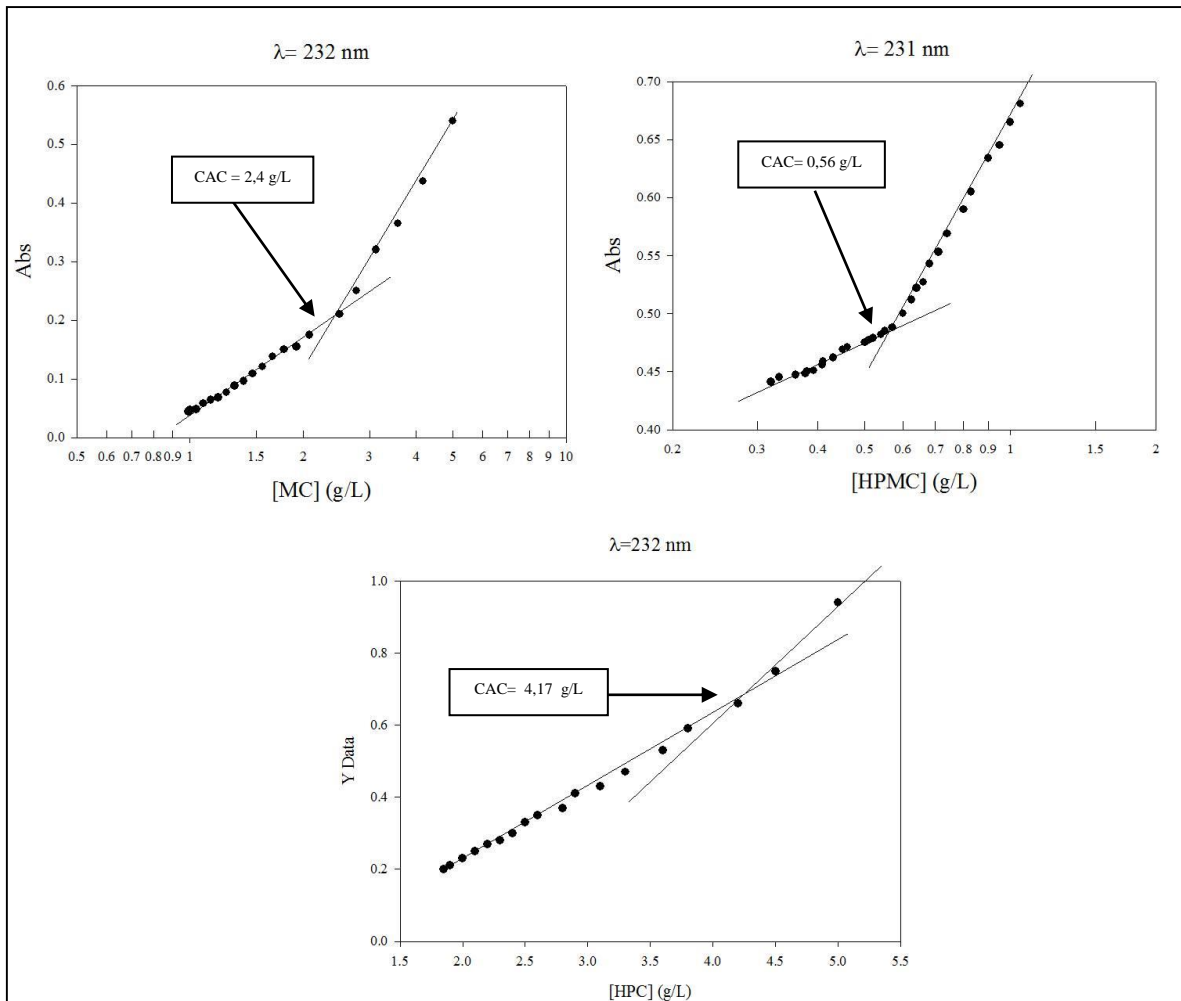
**Figure III.1:** Variation de l'absorbance des complexes Iode - TA en fonction de la concentration en Triton X-100 et Brij 35 QP à 23 °C.

Chaque courbe présente deux pentes différentes, le point d'intersection des deux droites permet de déterminer la valeur de la CMC.

- CMC Brij QP 35 : 0,35 g/L.
- CMC Triton X-100 : 0,22 g/L.

Il apparait à travers l'évolution de l'absorbance que les interactions entre les complexes iodés et les groupements hydrophiles s'accroissent dès la formation des micelles. L'arrangement micellaire met en évidence la couronne hydrophile plus riche en groupements hydrophiles et le nombre des liaisons [Iode - TA] est de plus en plus important.

La même procédure est engagée avec la série des éthers celluloses choisie. D'abord, on note un changement des valeurs de la longueur d'onde maximale d'absorption par rapport à celles correspondantes aux tensioactifs non ioniques suscités. La figure III.2 regroupe la variation de l'absorbance des solutions d'éthers celluloses aux  $\lambda_{\text{max}}$  d'absorption. Les concentrations d'agrégation critiques sont déduites des points d'intersection des deux tendances d'évolution des graphes tracés.



**Figure III.2 :** Variation de l'absorbance des complexes Iode-EC en fonction de la concentration en MC, HPMC et HPC à 23°C.

D'après les courbes, on observe que l'absorbance augmente de façon parallèle avec la concentration du polymère, on constate donc que les absorbances des complexes (EC - I<sub>2</sub>) sont plus importantes que celles des solutions (H<sub>2</sub>O - I<sub>2</sub>), et cela est dû au fait que les interactions (EC - I<sub>2</sub>) sont plus intenses que celles existantes entre (H<sub>2</sub>O - I<sub>2</sub>).

La variation des pentes d'évolution des absorbances doit correspondre à la transition d'un régime unimère à un régime d'association semblable à celui des tensioactifs. Il se pourrait que la transition du régime dilué au régime semi-dilué soit accompagnée par le passage de la conformation des polymères en solution de la forme d'une pelote gonflée qui est plus flexible à une pelote plus compacte. Cette transition est accompagnée par un désengagement des interactions (EC - Solvant) au profit des interactions (EC - EC) intramoléculaires. Ce passage diminuera le contact des portions hydrophobes avec la phase

aqueuse, et les interactions (EC - I<sub>2</sub>) augmentent car I<sub>2</sub> forme des complexes avec les portions hydrophiles des EC.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs des concentrations critiques déduites des deux analyses effectuées sur les tensioactifs et sur les éthers de cellulose. Les concentrations critiques sont évidemment déduites de la méthode d'iode.

**Tableau III.1:** Tableau récapitulatif des concentrations critiques de TA et EC.

Substance	CMC <sub>UV</sub> (g/L)	CAC <sub>UV</sub> (g/L)
Triton X100	0,22	-
Brij QP 35	0,35	-
HPMC	-	0,56
MC	-	2,40
HPC	-	4,17

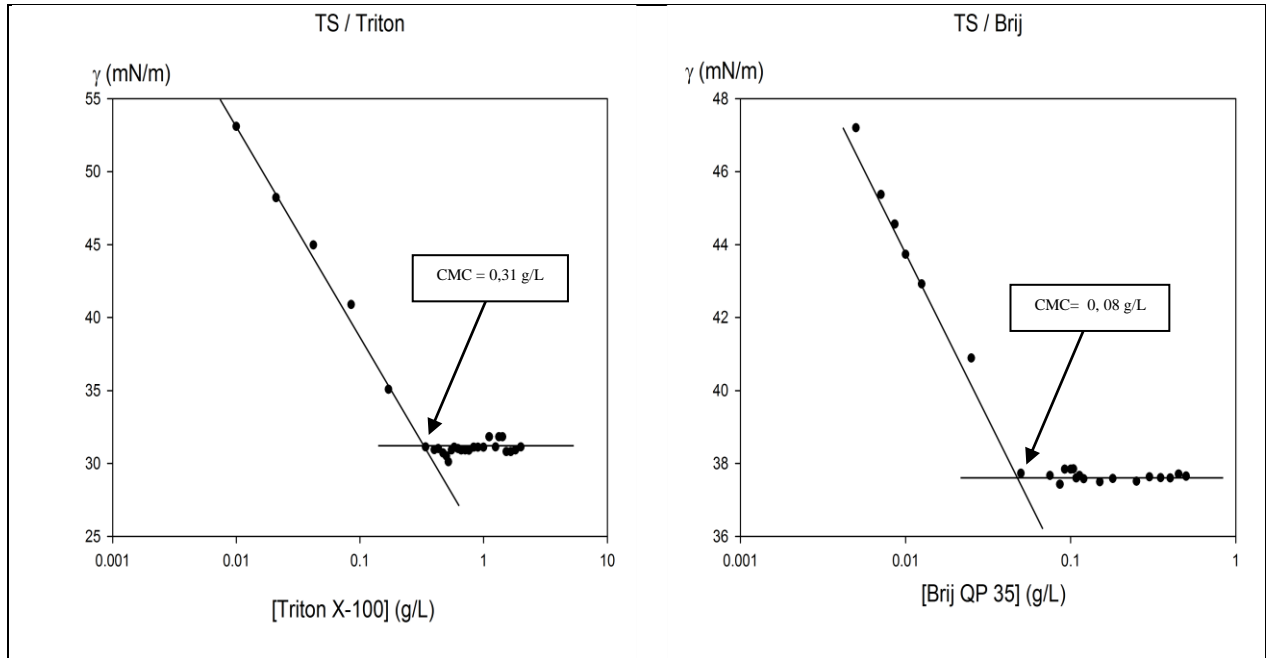
A première vue, les concentrations critiques des tensioactifs sont du même ordre de grandeur. Celles des polymères sont plus importantes et celle de HPC, au plus bas poids moléculaire, est la plus grande. Pour situer ces concentrations de transition avec celles attribuées au début d'association moléculaires, on fait suivre ces mesures par des mesures de tension superficielle.

### III.1.2 Tensiometrie:

La tensiométrie figure parmi les méthodes les plus exploitées pour la mise en évidence de l'auto-association des tensioactifs, elle permet d'évaluer le caractère amphiphile des tensioactifs à travers son activité superficielle à une interface air/eau.

Notre travail consiste à mesurer la tension superficielle à différentes concentrations de tensioactif ou de polymère en réalisant des dilutions successives des solutions. On peut ensuite tracer la courbe de la variation de tension superficielle en fonction de la concentration de la substance en solution  $\gamma = f(C)$ .

L'étude est réalisée sur deux tensioactifs (Triton X-100, Brij QP 35), ainsi que pour trois dérivés cellulosiques (MC, HPMC et HPC). Les courbes de  $\gamma = f(C)$  sont représentées dans les figures suivantes:



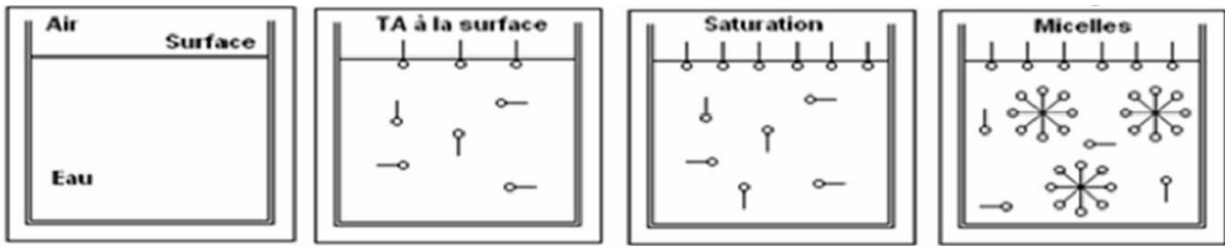
**Figure III.3** : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en Tensioactif à 25 °C.

D'après la figure III.3, on constate que les courbes représentent deux droites de pentes différentes, le point d'intersection de ces deux droites nous permet de déterminer la CMC de chaque tensioactif.

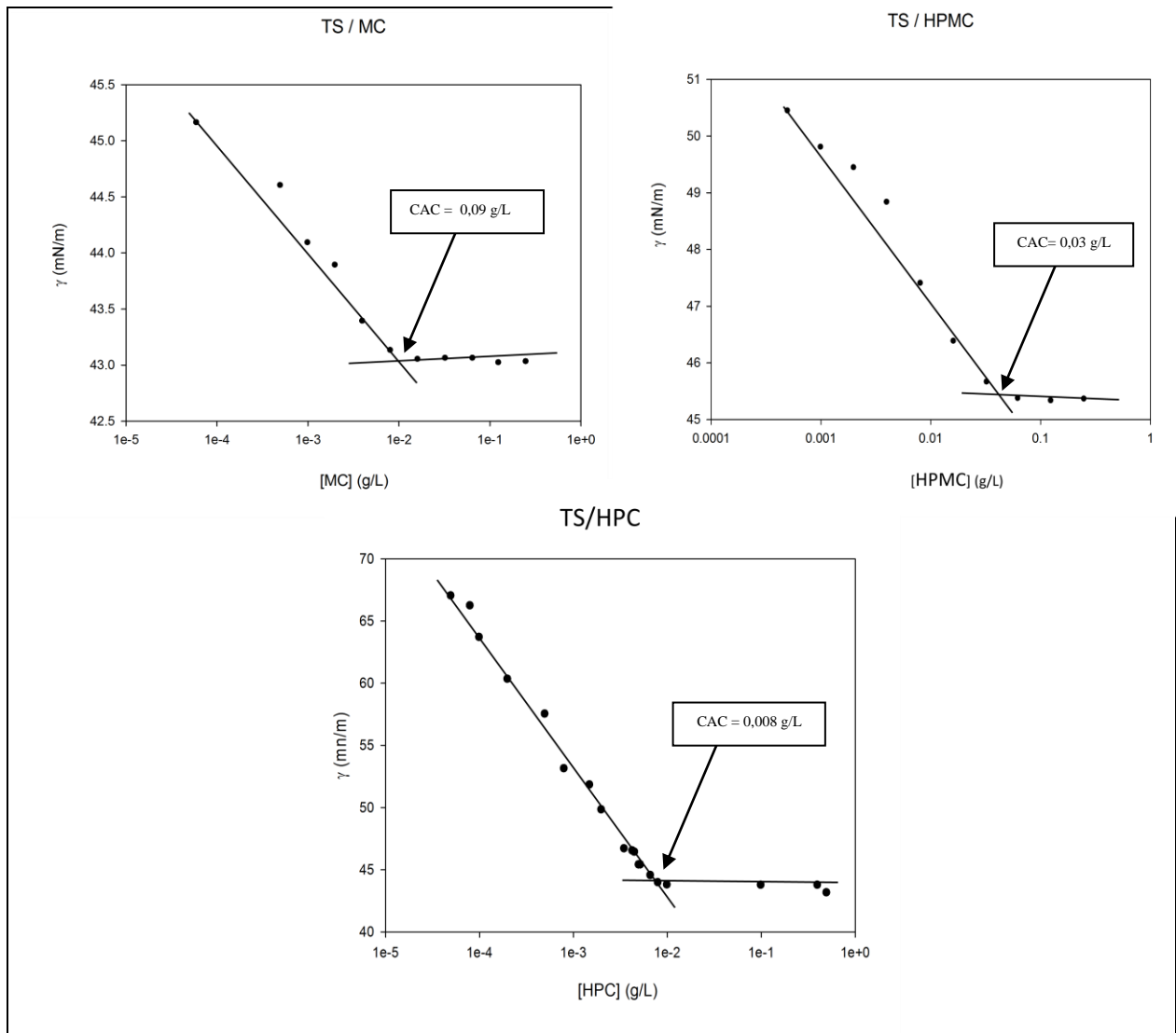
- La première droite descendante représente la diminution de la tension superficielle en augmentant la concentration en tensioactif, ce qui correspond à l'équilibre qui s'établit entre les molécules de tensioactif et la surface. Cette diminution est due à l'adsorption des molécules du TA en solution aqueuse à l'interface (air/solution).
- Pour la deuxième droite où les concentrations sont plus élevées l'allure de la courbe change et la vitesse de diminution de tension superficielle est petite par rapport à la première droite, car à partir de la CMC la surface de la solution se sature en TA, les molécules de tensioactifs s'agrègent et s'associent souvent en micelles de façon à



réduire la surface de contact des queues hydrophobes avec l'eau, donc la tension de surface atteint son minimum et reste constante.



**Figure III.4 :** Comportement à la surface d'un TA en fonction de la concentration [62].



**Figure III.5:** Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des polymères à 25°C.

L'allure de la courbe des polymères ressemble à celle des tensioactifs. Au début, une chute brutale de la tension de surface par rapport à celle de l'eau aura lieu quand la concentration est faible, le point d'intersection des deux droites représente la concentration d'agrégation critique CAC, au delà de laquelle apparaît un palier où la tension superficielle devient constante.

La chute est due à l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface solution/air. Au dessus de la concentration d'agrégation critique la formation des agrégats aura lieu après saturation de la surface.

La détermination de la concentration micellaire critique pour les tensioactifs et la concentration d'agrégation critique pour les polymères nous permet de calculer l'activité superficielle de chaque substance. L'activité superficielle est une notion empirique généralement définie comme étant le rapport de la différence de tension superficielle du solvant et de l'échantillon sur la concentration critique. Elle exprime le pouvoir d'adsorption positive des matières actives aux surfaces air/eau. Celui-ci est le plus considéré aux plus faibles concentrations avec le plus grand écart entre les tensions superficielles du solvant et de la solution : soluté - solvant. Elle s'écrit :

$$AS = \frac{\gamma_0 - \gamma_{min}}{C_{critique}} \quad [\text{Eq III.4}]$$

D'où :

AS: Activité superficielle (mN.m<sup>2</sup>/g).

$\gamma_0$ : Tension superficielle de l'eau (72 mN/m).

$\gamma_{min}$ : Tension superficielle de la substance, polymère ou tensioactif, au palier (mN/m).

$C_{critique}$  : Concentration critique de la substance, polymère ou tensioactif (g/L).

Le tableau III.2 regroupe les CAC, les CMC et les tensions superficielles (TS) correspondantes aux polymères (HPMC, MC, HPC) et aux surfactants (Triton X-100, Brij QP 35) ainsi que leur activité superficielle (AS).

**Tableau III.2** : Tableau récapitulatif des valeurs de CMC, CAC, TS et AS.

Substance	$\gamma_{\min}$ (mN/m)	CMC <sub>UV</sub> (g/L)	CAC <sub>TS</sub> (g/L)	AS (mN.L/m.g)
Triton X100	31,00	0,31	-	0,13
Brij QP 35	38,00	0,08	-	0,42
HPMC	45,50	-	0,03	0,88
MC	43,10	-	0,01	2,89
HPC	43,50	-	0,009	3,11

L'examen des valeurs des  $\gamma_{\min}$  dégage la notoriété des tensioactifs synthétiques à abaisser la tension superficielle de l'eau. Néanmoins, cette tendance couplée avec la quantité de matière mise en jeu à travers l'activité superficielle montre bien les pouvoirs aux interfaces que pourraient engendrer les polymères amphiphiles en peigne.

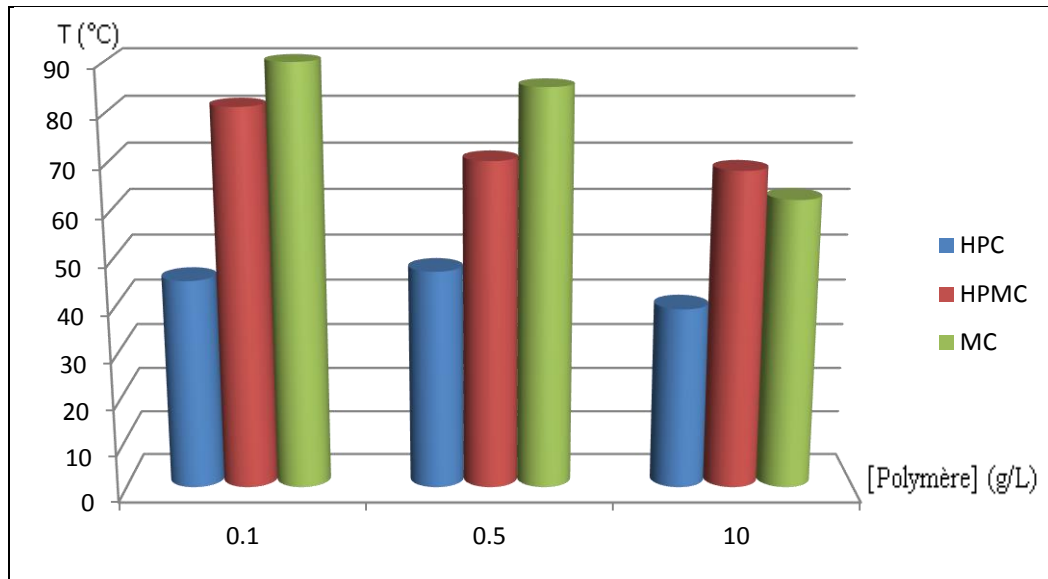
Cette tendance à l'association, prouvée par la méthode de l'iode et par la tensiométrie, des tensioactifs et des éthers celluloses sont responsables d'un autre comportement d'une grande utilité. Ce comportement est lié à la thermosensibilité de ces entités en solution aqueuse. Ils sont dits systèmes thermosensibles dont la solubilité diminue avec le chauffage. Cette diminution de la solubilité se traduit par l'apparition d'un trouble à une température critique appelée point de trouble.

### III.1.3 détermination des points de trouble

Les éthers de cellulose sont des polymères qui possèdent une température critique inférieure de solubilité (LCST) en solution, ils sont donc solubles à une certaine température puis une séparation de phase aura lieu lors du chauffage.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la température de séparation de phase de ces solutions. Nous avons suivi l'aspect visuel des trois polymères en solution aqueuse à différentes concentrations (0,1g/L, 0,5g/L et 10g/L) en les mettant dans des tubes à essais bien fermés puis on les plonge dans un bain thermostaté en augmentant la température par palier de 5°C jusqu'à 95°C.

Dans le cadre de compléter les fiches techniques des dérivés cellulosiques, la figure III.6 reprend les valeurs des points de trouble des trois polymères à trois concentrations : 0,1 g/L, 0,5 g/L et 10 g/L.



**Figure III.6** : points de trouble de trois polymères en solution aqueuse

Comme la figure le montre, la température de trouble diminue en élevant la concentration de polymère. En effet, lorsqu'on augmente la concentration du polymère la proportion du soluté augmente, alors les macromolécules se déshydratent à des températures plus faibles.

Par ailleurs, les températures de trouble de HPC sont nettement inférieures à celles de HPMC et MC et cela est relatif à la microstructure de HPC, riche en groupements plus hydrophobes qui sont les HP (hydroxypropyles).

Une vision comparative des points de trouble des tensioactifs non ioniques avec ceux des éthers cellulosiques montre bien la tendance plus accentuée à l'association des dérivés cellulosiques. Le tableau III.3 résume les points de trouble des Triton X-100 et Brij 35 QP avec ceux des HPC, MC et HPMC aux limites de 10 g/L.

**Tableau III.3** : Valeurs des points de trouble (à 1%) des tensioactifs et des éthers celluloses.

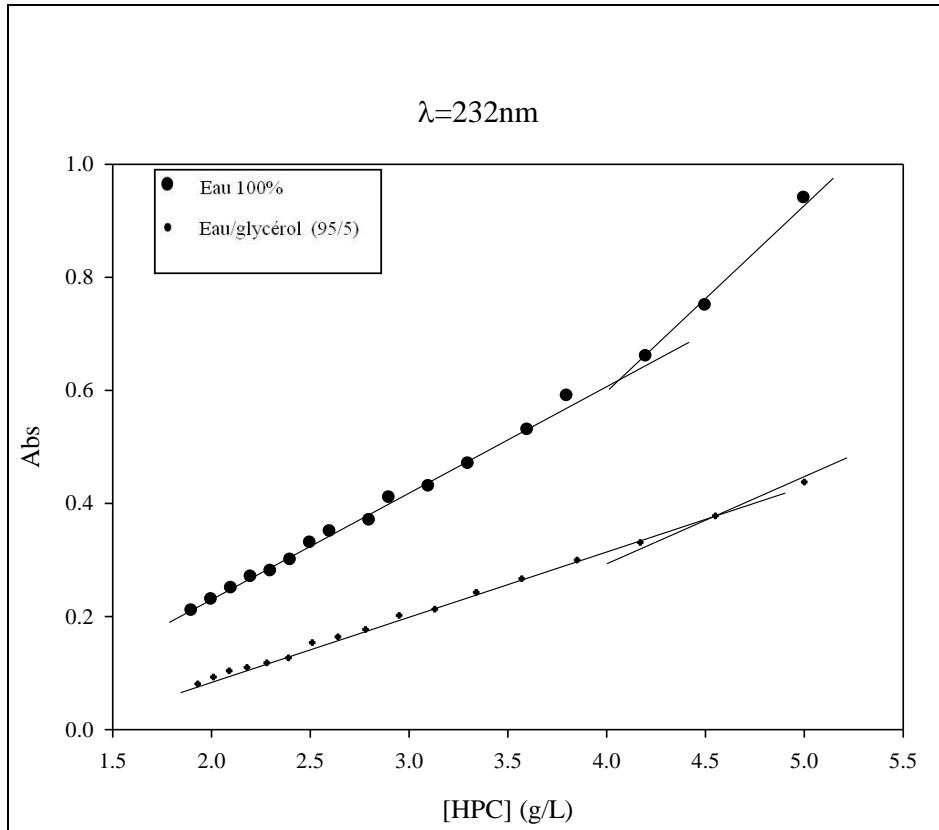
Matière active	PT (°C) à 1%
Triton X-100	69
Brij 35 QP	> 80
HPC	<b>39</b>
MC	62
HPMC	68

## III.2 EFFET DU GLYCEROL SUR LE COMPORTEMENT DES ETHERS DE CELLULOSE

Pour la suite de ce travail, notre choix s'est porté sur HPC pour lui étudier l'effet de l'adjonction du glycérol en tant que co-solvant. Le choix du dérivé hydroxypropylé revient à sa capacité à montrer une thermosensibilité aux plus faibles températures d'une part et à son utilité d'application dans les formulations pharmaceutiques d'autre part. On commencera par dépister l'influence du glycérol sur les concentrations d'association du HPC par les deux méthodes analytiques développées dans cette partie expérimentale. Ensuite, suivre l'évolution des points de trouble en présence du glycérol en prenant en considération les concentrations.

### III.2.1 Spectrométrie UV-Visible

Le suivi de l'absorbance UV le long d'une opération de dilution d'une solution de HPC à une combinaison volumique (eau/glycérol: 95/5) a permis de dégager l'évolution représentée dans la figure III.7.



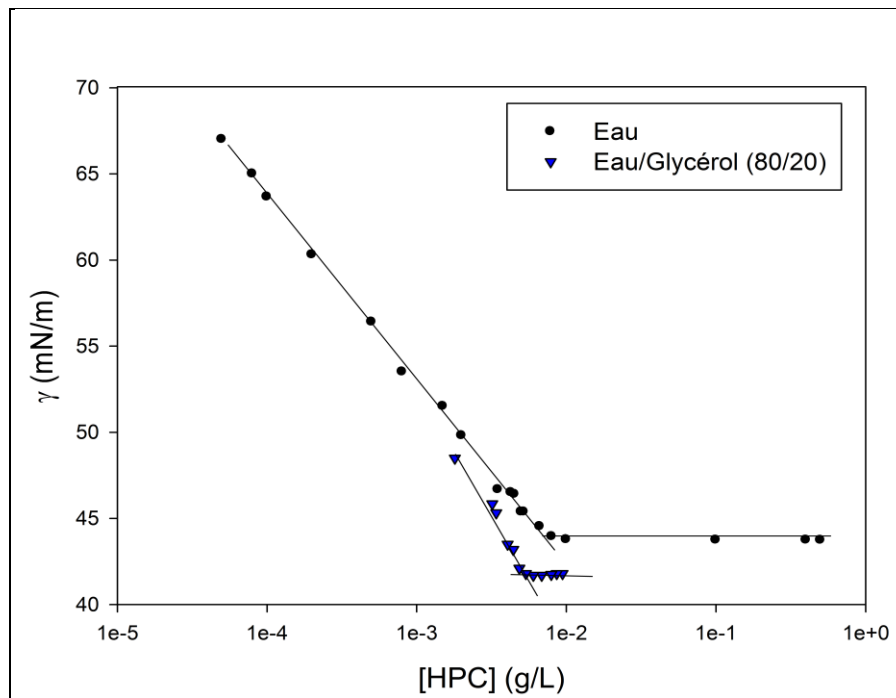
**Figure III.7** : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de HPC en absence et en présence du glycérol à 23 °C.

Cette figure nous montre qu'en présence de glycérol l'absorbance de la solution diminue et cela est dû au fait qu'en ajoutant le glycérol les interactions [EC-I<sub>2</sub>] diminuent au profit des interactions [glycérol-I<sub>2</sub>], par contre la concentration d'agrégation critique augmente car on aura besoin d'une concentration plus grande de polymère pour passer au régime concentré. Une compétition d'interactions s'installe alors entre EC et le glycérol vis-à-vis de l'iode, le triol constitue un foyer d'attractions des complexes iodés.

### III.2.2 Tensiométrie :

Pour voir l'effet du glycérol sur la concentration d'agrégation critique (CAC) et la tension superficielle de HPC en solution on mesure les TS d'une solution de HPC à 20% glycérol au cours d'une dilution.

La figure suivante représente la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de HPC en solution  $\gamma = f(C)$ .



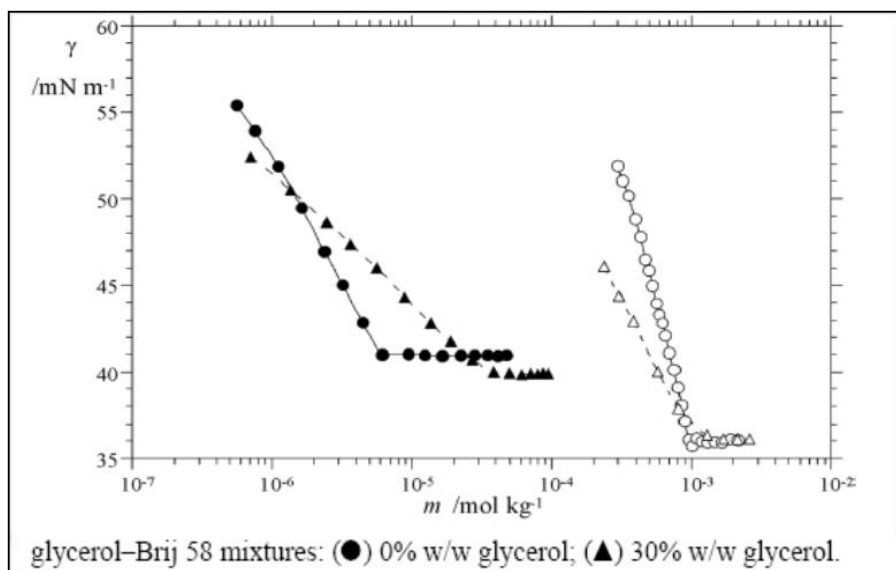
**Figure III.8 :** Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de HPC en absence et en présence du glycérol à 20% à 25 °C.

Les deux courbes ci-dessus représentent deux droites de pentes différentes, le point d'intersection de ces deux droites nous permet de déterminer la CAC de HPC. On constate qu'en présence du glycérol la tension superficielle de HPC diminue (jusqu'à 42 mN/m) ainsi que la concentration d'agrégation critique (0.005g/L).

L'eau est une petite molécule, comparée à celle du glycérol dans la solution de HPC, elle préfère interagir avec le glycérol qu'avec HPC du fait que le glycérol est une petite molécule ainsi qu'il est hygroscopique, donc le polymère sera gêné en solution et préfère alors se diriger vers la surface en libérant plus d'énergie.

Ce comportement est totalement différent de celui reporté pour le Brij 58 QP ( $C_{16}E_{20}$ ) où les concentrations critiques de micellisation s'écartent vers de plus grandes valeurs sous l'effet du glycérol. Par contre, la tension superficielle minimale diminue plus en présence de glycérol comme co-solvant [62].

L'importance de la partie hydrophobe du CTAB (en  $C_{16}$ ) contribue également à réduire le décalage des CMC sous l'effet du glycérol. De même, il est probable que l'effet hydrophobe soit la principale cause du comportement du HPC via des associations hydrophobes plus fortes.

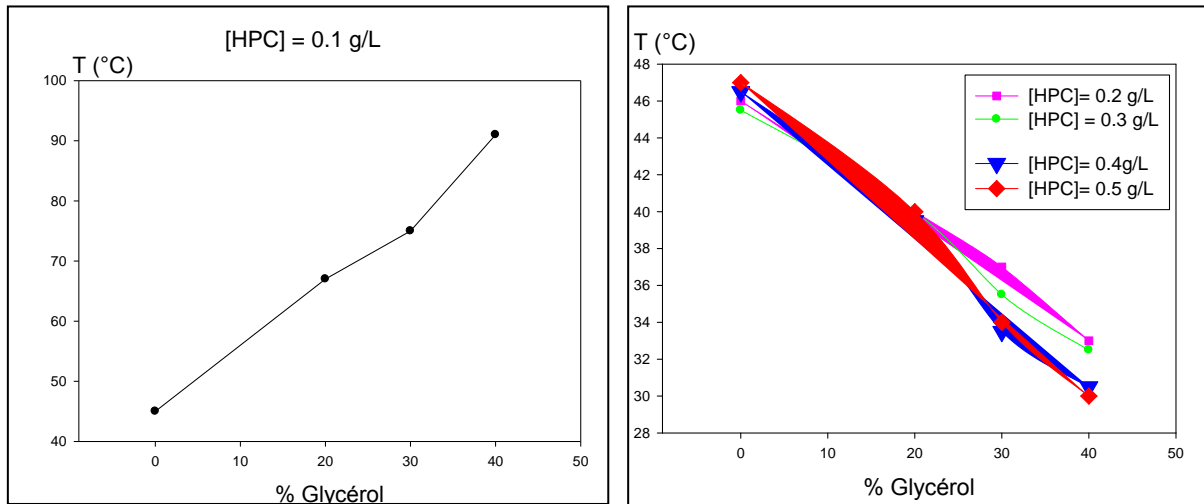


**Figure III.9:** Mesures de tension superficielle de solutions aqueuses de CTAB et de Brij 58 en présence de glycérol à raison de 30% [62].

### III.2.3 Détermination du point de trouble

Le dernier volet est réservé au suivi de l'effet du glycérol sur les points de trouble des solutions de HPC. Pour étudier le comportement de HPC en présence de glycérol on a suivi le protocole précédemment décrit (dans la partie II.2.1), on a préparé des solutions à différentes fractions de glycérol (0%, 20%, 30%, 40%) pour différentes concentrations en HPC (0,1 g/L), (0,2 g/L), (0,3 g/L), (0,4 g/L), (0,5 g/L), (10 g/L). Les résultats visuels obtenus sont représentés dans les figures suivantes:





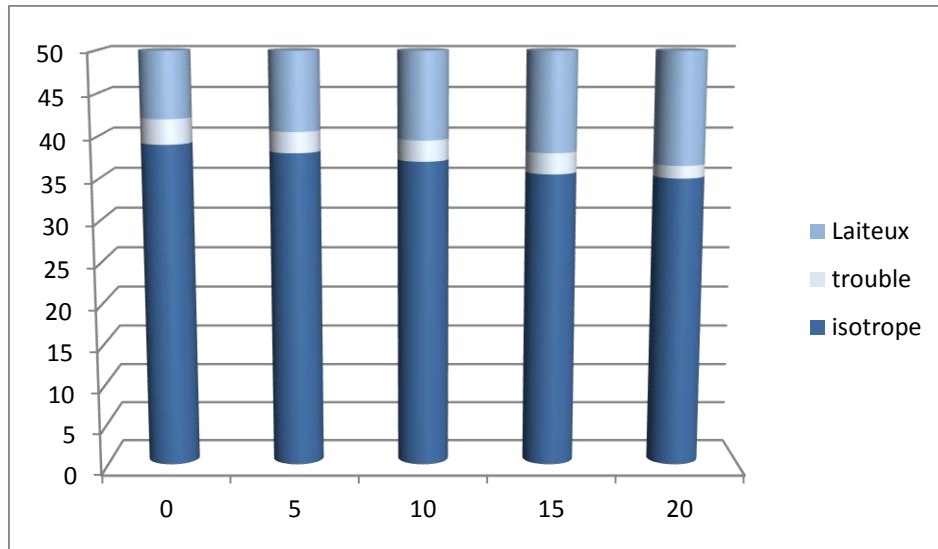
**Figure III.10 :** Variation des points de troubles de HPC en fonction des fractions du glycérol.

En absence du glycérol:

- A faible concentration en HPC, la transition isotrope-trouble aura lieu entre 45°C et 47°C, une accentuation du trouble accompagnée par une légère séparation de phase (précipitation) aux alentours de 50°C.
- En régime concentré (10g/L) les températures du trouble diminuent.

En présence de glycérol :

- A faible concentration en HPC, à des concentrations supérieures à 0,1 g/L la température de transition isotrope-trouble diminue avec l'ajout de glycérol, dans ce cas on peut dire qu'il joue le rôle d'un sel lyotrope alors qu'à des concentrations inférieures ou égale à 0,1 g/L le glycérol cause une augmentation de la température de trouble et donc a un effet d'un sel chaotrope.



**Figure III.11:** Comportement en phase de HPC (10g/L) en présence du glycérol.

A 10g/L le glycérol joue aussi un rôle d'un agent lyotrope en diminuant la température de trouble ainsi que la température du passage à la phase laiteuse. On remarque aussi que la plage du trouble diminue en augmentant la fraction de glycérol.

# **Conclusion générale**

---

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été initialement entamée dans le cadre d'une quête de nouvelles applications pour le glycérol ajouté aux formulations à base d'éthers cellulosiques. Notre choix s'est porté sur le glycérol qui est une substance biodégradable, biocompatible, disponible et désormais en excès sur le marché à prix bas, peu élucidée et qui présente des propriétés physico-chimiques très importantes en solution.

Le but de cette étude était d'explorer une voie originale de l'utilisation du glycérol en tant que co-solvant dans des solutions d'éthers de cellulose dans des formulations destinées à l'encapsulation de principes actifs de nature amphiphile.

Dans un premier temps, une approche indispensable a été suivie pour mettre en lumière les paramètres essentiels des éthers cellulosiques en solution aqueuse. En particulier, l'étude s'est attachée à montrer leur comportement en solution et à la surface ainsi que leurs températures de transition. Pour palier les inconvénients des techniques usuelles telles que la turbidimétrie et la conductimétrie on a eu recours à la méthode de l'iode, jusque là appliquée que pour les tensioactifs non ioniques. Les résultats obtenus ont permis de confirmer l'étroite relation entre la technique utilisée et l'approche adoptée pour déduire les concentrations critiques d'association des matières actives (tensioactifs ou macromolécules).

Dans un deuxième temps, l'étude consistait à préciser le rôle du glycérol et l'influence de son ajout sur une solution d'hydroxypropylcellulose. Celui-ci, montre des performances plus intéressantes et plus adéquates pour une éventuelle application pharmaceutique.

Ce travail est loin d'être terminé, il serait intéressant d'approfondir cette étude par des mesures des dimensions des domaines hydrophobes et l'évaluation des diamètres hydrodynamiques des particules mises en jeu lors des associations hydrophobes. En plus, une évaluation des potentialités d'encapsulation des principes actifs par l'association HPC/glycérol reste à accomplir.

# **Références bibliographiques**

---

## Références bibliographiques

- [1] Pourchez.J, Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, **2006**.
- [2] Tan. H.W, Abdul .A, Aroua. M. K, Glycerol production and its applications as a raw material, **2013**.
- [3] BRANDT. L, Cellulose ethers, Industrial Polymers Handbook. 3: 1569-1613,**2001**.
- [4] Esquenet. C, Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semirigides et de polysaccharides associatifs. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, **2003**.
- [5] Bock. L. H, Water-soluble cellulose ethers. Ind. Eng. Chem., 29, 985-987, **1937**.
- [6] Jonsson. BJ, et coll. "surfactants and polymers in aqueous solution". John Wiley & Sons Ltd. Chichester, **1998**.
- [7] Shirahama. K, Colloid. Polym. Sci265, 96, **1987**.
- [8] Hashidzume. A, Noda.T, Morishima.Y, in McCormick, ed. C. (Ed.): Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymers. ed. A.S. Series. Vol. 780, **2001**.
- [9] Kujawa.P, Audibert-Hayet. A, Selb. J, Candau. F, Journal of polymer science PartB: polymer physics, n°42, pp. 1640-1655, **2004**.
- [10] Bromberg. L, Industrial an engineering Chemistry Research, n°37, pp. 4267-4274, **1998**.
- [11] Collins. K. D. M, Washabaugh. W, The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces. Q. Rev. Biophys. 18:323– 422, **1985**.
- [12] Cacace. M. G, Landau. E. M, Ramsden. J. J, The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena. Q. Rev. Biophys, 30:241–277, **1997**.
- [13] Baldwin.R. L, How Hofmeister ion interactions affect protein stability. Biophys. J. 71:2056 –2063, **1996**.

- [14] Ronald. J, Clarke and Christian Lupfert , Influence of Anions and Cations on the Dipole Potential of Phosphatidylcholine Vesicles: A Basis for the Hofmeister Effect , *Biophysical Journal* Volume 76, Issue 5, 2614 –2624, May **1999**.
- [15] Roy. B. K et coll, *colloids of surfaces A* ,**2002**.
- [16] Beaudoin.E, Hiorns. R.C, Borisov.O, François.J. *Langmuir*, n°19, pp. 2058-2066, **2003**.
- [17] Dai.S, Tam.K.C, Jenkins R.D, *Macromolecules*, n°34, pp. 4673-4675,2001.
- [18] Choi .WJ. Glycerol-based biorefinery for fuels and chemicals. *Recent Patents on Biotechnology* ; 2(3):173–80, **2008**.
- [19] Foglia. TA, Nelson. LA, Marmer. WN. Production of biodiesel lubricants and fuel and lubricant additives, Patent US5713965; **1998**.
- [20] Rahmat. N, Abdullah. AZ, Mohamed. AR. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*; 14:987–1000, **2010**.
- [21] Perry. RH, Green. DW, Maloney. J, *Perry's chemical engineers handbook*. 7th ed. USA: McGraw-Hill, **1997**.
- [22] Brady. J, *General chemistry principles and structure*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons Inc, **1990**.
- [23] Chung. YH, Rico. DE, Martinez. CM, Cassidy. TW, Noiro. N, Ames. A, et al. Effects of feeding dry glycerin to early postpartum Holstein dairy cows on lactational performance and metabolic profiles. *Journal of Dairy Science* ; 90:5682–91, **2007**.
- [24] Miner. CS, Dalton. NN, editors. *American chemical society, monograph series*. New York: Reinhold Publishing Company, **1953**.
- [25] Muller, E., *Sitzber: Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Klass, Abt.IIa*, pp. 133-147, **1924**.
- [26] Koichi Takamura, Herbert Fischer Norman R.Morrow, Physical properties of aqueous glycerol solutions *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2012**.

- [27] César A.G et al, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**.
- [28] Physical properties of glycerine and its solutions, consulté mai 2015, de: <[http://www.aciscience.org/docs/physical\\_properties\\_of\\_glycerine\\_and\\_its\\_solutions.pdf](http://www.aciscience.org/docs/physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pdf) >.
- [29] Hasheminejad. M, Tabatabaei . M, Mansouroanah. Y, Khatami. M, Javani. A, Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production. *Bioresource Technology* ; 102:461–8, **2011**.
- [30] Sdrula. N, A study using classical or membrane separation in the biodisel process. *Desalination* ; 250:1070–2, **2010**.
- [31] Ooi. TL, Yong. KC, Hazimah. AH, Dzulkefty. K, Wan-Yunus. WMZ, Crude glycerin recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. *Journal of Oil Palm Research* ; 13:16–22, **2001**.
- [32] Thompson. JC, He. BB, Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied Engineering in Agriculture*; 22:261–5, **2006**.
- [33] Tamalampudi. S, Talukder. MR, Hama. S, Numata. T, Kondo. A, Fukuda. H, Enzymatic production of biodiesel from Jatropha oil: a comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as a biocatalyst. *Biochemical Engineering Journal*; 39:185–9, **2008**.
- [34] Gregg. F, Goodwin. C, SVO: powering your vehicle with straight vegetable oil. Canada: New Society Publisher, **2008**.
- [35] Sambou. S. M, chimie du glycérol pour la synthèse de dérivés du glycérol applicables comme solvants ou diluants réactifs, Thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, France, **2005**.
- [36] Brandner. A, Lehnert. K, Bienhonz. A, Lucas. M, Claus. P, Production of biomass-derived chemicals and energy: chemocatalytic conversion of glycerol. *Topics in Catalysis*; 52:278–87, **2009**.
- [37] Ballerini. D et Alazard-Toux. N, Les biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement, paris, Editions Technip, 348 pages, **2006**.



- [38] Ueoka. H, Katayama. T, Process for preparing glycerol, United States Patent 6288287, **2001**.
- [39] Gabriele. C, Rutger. AS, Catalysis for renewables: from feedstock to energy production. Weinheim: Wiley-VCH, **2007**.
- [40] Pharmaceutical solutions for oral administration , consulté en mars 2015 de: < [https://www.pharmpress.com/files/docs/FT\\_pharm\\_dosage\\_sample.pdf](https://www.pharmpress.com/files/docs/FT_pharm_dosage_sample.pdf) >.
- [41] Glycerine an overview, consulté en mars 2015 de: < [http://www.aciscience.org/docs/glycerine\\_an\\_overview.pdf](http://www.aciscience.org/docs/glycerine_an_overview.pdf) >.
- [42] Cordella C, Le glycérol, un alcool pas comme les autres , Biofutur, **2004**.
- [43] Mizuno. N, Modern heterogeneous oxidation catalysis: design, reactions and characterization. Weinheim: John Wiley & Sons; **2009**.
- [44] PRWeb. Global Glycerin Market to Reach 4.4 Billion Pounds by 2015, According to a New Report by Global Industry Analysts, Inc, consulté en Avril 2015, de: (<[http://www.prweb.com/releases/glycerin\\_natural/oleo\\_chemicals/prweb4714434.htm](http://www.prweb.com/releases/glycerin_natural/oleo_chemicals/prweb4714434.htm)>).
- [45] Johnson. DT, Taconi. KA, The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. Environmental Progress and Sustainable Energy; 26:338–48, **2007**.
- [46] Tang. S, Boehme. L, Lam. H, Zhang. Z, Pichia pastoris fermentation for phytase production using crude glycerol from biodiesel production as the sole carbon source. Biochemical Engineering Journal ;43:157–62, **2009**.
- [47] "méthylcellulose et la motilité bactérienne". *J. Bacteriol* 53 (3), **1947**.
- [48] Jordi Reguant, Marguerite Rinaudo, Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale. CERMAV6NRS6 1/09/98-31/05/99.
- [49] R.C. Rowe, P.J. Sheskey, M. E Quinn, Handbook of Pharmaceutical excipients, Sixth Edition London, UK.
- [50] " J.C, Sanders, ; M.C, Breadmore, ; Y.C, Kwok,; K.M, Horsman,; J.P, Landers, , de cellulose hydroxypropylique en tant que revêtement d'adsorption tamisant pour des séparations d'AND ; **2003**.

[51] Langer R. et Peppas N.A., Present and future applications of biomaterials in controlled drug delivery systems. *Biomaterials* 2: 201-214, **1981**.

[52] FICHE TECHNIQUE TRITON X 100 consulté : juillet 2015 de: <  
<http://www.grosseron.com/oo/Assets/client/FTP/GROSSERON/FT/FT902350.pdf> >.

[53] Ashani, Y. and Catravas, G.N. *Anal. Biochem.* 109: 55-62. **1980**.

[54] Spectrophotomètre UV Visible Double Faisceau UV-1700 SHIMADZU consulté : mai 2015 de: <http://www1.ucam.ac.ma/cneree/SpectrophotometreUV.pdf>].

[55] Tensiomètre Digital Mod. TSD, consulté : juillet 2015 de : <  
<http://www.deltalabo.fr/fr/catalogue/TSD.pdf> >.

[56] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, S. Muralidharan, G. Venkatachari, J. *Braz. Chem.Soc.*, 17: 61, **2006**.

[57] Sabrina Paillet, Polyelectrolytes associatifs: Synthèse, Caractérisation, Propriétés en Écoulement et Application pétrolière, Thèse de doctorat, Université de PAU et des Pays de l'Adour, France, **2009**.

[58] Samik Kumar et coll / *Journal of Surfactants and Detergent*, **2001**.

[59] B. Cabane, R. Duplessix, *J. Physique* 48:651, **1987**.

[60] B. Diakova *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 190, **2001**.

[61] Warren Hirsch et coll, *Can. J. Chem.* 71, 2 17 1, **1993**.

[62] Gerardino D'Errico et coll, Effect of glycerol on micelle formation by ionic and nonionic surfactants at 25 °C . *Journal of Colloid and Interface Science* 286, 747–754, **2005**.