

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

**Faculté de Technologie Département
de Génie des Procédés**



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

Formulation d'un gel nettoyant exfoliant à base de biopolymère
Caractérisation physico-chimique et étude du comportement
rhéologique

Encadrer par

M/ Boutemek khalida

Realiser par :

Sadouki maya

Benhaddouche Meriem

Année 2020/2021

Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord , ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Madame BoutemakKhalida** . on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel pour sa patience sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire .

On remercie aussi les personnels du groupe du laboratoire VENUS pour leurs accueils chaleureuse pendant notre période de stage .

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

Nous remercions également la comité pédagogique de la formation de master du Genie des procédés principalement le groupe de polymère plus généralement a tout le personnel enseignant participé a notre formation , Précisément le chef d'option Mr Fettaka.

A nos parents , pour leurs soutient et leurs sacrifices qu'elle on fait pour que nous terminions nos études .

Un Grand merci a toutes les personnes parmi nos camarades ou autres qui nous ont aidés de près et de loin pour la réalisation de ce mémoire .

Dédicace

je tiens à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, l'intelligence et la patience d'accomplir ce modeste travail ..

Avec les sentiments d'amour, je dédie ce travail :

*Particulièrement à **ma chère mère** celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation et de ses dévouements ,je ne saurai point te remercier comme il se doit .*

*A **mon père** celui qui s'est chargé la nuit en jour pour m'assurer les bonnes conditions que ce travail traduit ma gratitude et mon affection .*

*A **mes deux frères (Amine et Zak)***

qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.

*A **mes chères grandes mères ;***

qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard.

*A **ma chère copine Rym***

qui m'a aidé et supporter dans les moments difficiles .

Et a tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la Réalisation de ce travail .

Merci .

Mériem .

DEDICACE

Merci Allah, pour m'avoir donné la force pour continuer ...

Je dédie ce travail à :

Ma très chère maman « Lynda », la lanterne qui éclaire mon

Chemin, tu présentes pour moi le symbole de la bonté et

le courage.

Mon père « Samir », l'homme de ma vie, mon soutien

moral ,et celui qui s'est toujours sacrifier pour me voir

heureuse.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me

portez depuis mon enfance, que dieu vous garde pour moi.

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance...

A ma sœur Naziha

A mes frères Mohamed, Nabil

A toute ma famille et surtout à mes deux grand pères qui avaient tant souhaiter de voir ce jour

A notre promotrice surtout Boutemekhalidaqui n'a pas cessé de nous encourager et nous

conseiller. Cette humble dédicace ne saurait exprimer notre grand respect et notre profonde

estime.

A notre chère doctorante Djihane

A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis de citer.

Merci désormais chacun à leur façon.

MAYA

Présentation de l'entreprise :

C'est en 1981 que l'entreprise est née, Laboratoire VENUS / SAPECO (société algérienne de produits d'entretiens) entreprise familiale fondée par Mr Mourad MOULA actuel président directeur général .

Présent depuis 38 ans sur le marché algérien . Les laboratoires venus développent leur expertise autour d'une politique d'innovation et de mise à niveau permanente pour offrir aux consommateurs des produits de qualité au meilleur prix .

Avec leurs expertise. Les laboratoires venus œuvrent pour la satisfaction des consommateurs en les mettant au centre de ses intérêts et ce . Grâce à un développement d'activité visant la préservation de l'environnement naturel ainsi que la santé et sécurité de ses consommateurs mais aussi de son équipe

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير إضافة اثنين من البوليمرات الحيوية زانثان الصمغ و CMC من مصدر طبيعي غير سام في هلام التطهير تقشير على أساس كاربوبول. الوصف الفيزيائي الكيميائي لإظهار أن هلام وضعت على أساس البوليمر الحيوي زانثان + CMC + كاربوبول أن $ph = 6.79$ ، اللزوجة = 18000 pas ، الكثافة = 0.99 these القيم مماثلة لتلك التي من المنتج المرجعي.

أظهرت دراسة السلوك الريولوجي لهلامنا الذي تم صياغته على أساس البوليمر الحيوي لدينا سلوكا متحلا يطيع نموذج البلاط مع $R2 = 99.24\%$ ، $\eta_0 = 1619.645 \text{ (pa.s)}$ ، $\eta_\infty = 16.057 \text{ (pa.s)}$ ، $\gamma = 92.915 \text{ (s-1)}$ ، ب = 0.511 . أظهر هذا الجل خصائص عضوية وخصائص فيزيائية كيميائية ، وسلوكا ريولوجيا مشابهها لسلوك هلامنا المرجعي.

الكلمات الرئيسية : جل ، البوليمرات الحيوية ، الفيزيائية الكيميائية المميزة ، الريولوجيا

Resumé :

Ce travail a pour objectif l'étude de l'impact de l'ajout de deux biopolymères la gomme Xanthan et le CMC de source naturelle non toxique dans un gel nettoyant exfoliant à base de Carbopol .la caractérisation physico-chimique à montrer que le gel formulé à base de biopolymereXanthan+CMC +Carbopol que le ph = 6.79, viscosité = 18000pas.s, densité=0.99.ces valeurs sont similaires au celui du produit de référence.

L'étude du comportement rhéologique de notre gel formulé à base de notre biopolymere a montré un comportement rhéofluidifiant obéissant au modèle de carreau avec un $R^2=99.24\%$, $\eta_0=1619.645(\text{pa.s})$, $\eta_\infty=16.057(\text{pa.s})$, $\gamma=92.915(\text{s}^{-1})$, $b=0.511$. Ce gel a présenté des propriétés organoleptiques et caractéristiques physicochimique, et comportement rhéologique similaire à celui de notre gel de référence.

Mots clé : Gel ,biopolymères , caractéristique physico-chimique ,rhéologie

Summary:

This work aims to study the impact of the addition of two biopolymers Xanthan gum and CMC of non-toxic natural source in an exfoliating cleansing gel based on Carbopol .the physico-chemical characterization to show that the gel formulated based on biopolymer Xanthan + CMC + Carbopol that ph = 6.79, viscosity = 18000pas.s , density=0.99.these values are similar to that of the reference product. The study of the rheological behavior of our gel formulated on the basis of our biopolymer showed a rheofluidizing behavior obeying the tile model with an $R^2 = 99.24\%$, $\eta_0 = 1619.645 (\text{pa.s})$, $\eta_\infty = 16.057 (\text{pa.s})$, $\gamma = 92.915 (\text{s}^{-1})$, $b = 0.511$. This gel exhibited organoleptic properties and physicochemical characteristics, and rheological behavior similar to that of our reference gel. Keywords : Gel ,biopolymers , physico-chemicalcharacteristic , rheology

TABLE DES MATIERES

Remerciment

Dédicace

Résumé

Abstract

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction01

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

I les biopolymeres.....	03
I.1Définition.....	03
I.2 Classification des biopolymères.....	03
I.3 Domaine d’application	05
I.4Les polysaccharides	06
I.4.1Defintion.....	06
I.4.2 Propriétés des polysaccharides étudiés	06
I.4.3 Les polysaccharides étudiés	07
I.4.3.1Gomme Xanthane.....	07
I.4.3.2Propriétés de la gomme Xanthane.....	08
I.4.4Le Carboxyméthyl cellulose CMC	09
I.4.4.1Généralité	09
I.4.4.2Obtention du Carboxyméthyl cellulose.....	09
I.4.4.3Les propriétés du Carboxyméthyl cellulose	10
I.4.4.4 Les applications du Carboxyméthyle cellulose	11

Chapitre II : Les gels

II.1 Généralité	12
II. 2 Définition	12
II.3 Les types de gel	13
II.3.1 gel lipophyl.....	13
II.3.2 gel hydrophyl.....	13
II.4 Gel physique et Gel chimique	14
II.5 Microgels et Macrogels.....	14
II.6 La classification des differents gels	16
II.7 Theories de Gelification.....	17
II.8 Les differentsgelifiants.....	17
II.9 Caractéristique des gels	19

Chapitre III

La rheologie

III.1 Definition.....	21
------------------------------	-----------

III.2 Classement de la rheologie.....	21
III.3 La viscosité	21
III.4 Types de fluide	22
III.5 Modelerheologique.....	24
III.5.1 Modele sans contrainte seuil	25
III.5.2 Modele avec contrainte seuil	26
III.6 Ecoulement	26
III.7 La temperature.....	26

Chapitre IV

Matérielles et méthodes

IV.1 Matériels et methodes.....	28
IV.1.1 Matériels.....	28
IV.2 formulation et caractérisation du gel	29
IV.2.1 Procédés de formulation	29
IV.3 propriétés organoleptiques.....	31
IV.4 Caractérisation physico-chimique du gel.....	31
IV.4.1 Mesure de la densité	31
IV.4.2 Méthode de contrôle de pH.....	31
IV.4.3 Mesure de la viscosité.....	31
IV.4.4 Test par centrifugation	32
IV.5 Etude microscopique	32
IV.6 Etude du comportement rheologique.....	33
IV.6.1 Description de l'appareillage	34
IV.6.2 Etude de l'écoulement.....	34
IV.6.3 Etude de la stabilité	34
IV.7 Etude microbienne	35

Chapitre V

Résultat et discussion

V.1 Carcterisation physico-chimique du gel nettoyant	37
V.2 Etude Microscopique	38
V.3 Etude du comportementrheologique du gel	38
V.3.1 Etude d'écoulement du gel	40
V.3.2 Etude compact de chaque gel	42
V.4 Propriétés viscoelastique en balayage de frequence des gels	42
V.4.1 Etude de stabilité	43
V.5 Interpretation des resultats microbienne.....	44

Conclusion45

Liste des figures

Figure I.1 structure chimique d'un polysaccharides.....	04
Figure I.2 Classification des polymeres.....	06
Figure I.3: structure chimique de la gomme Xanthane.....	07
Figure I.4 : Structure chimique du Cmc.....	09
Figure I.5 : Schemareactionnel de la carboxymethylation d'un gel reversible.....	10
Figure II .1 : schemade formation d'un gel reversible.....	12
Figure II .2 : Schemad'un gel irréversible	13
Figure III.1 Comportement rheologique des liquides aux propriétés physique differentes....	23
Figure IV.1 pH metre.....	32
Figure IV.2 Viscosimetre.....	32
Figure IV.3 Centrifugeuse	33
Figure IV .4 Rheometre de type Mcr 2004.....	34
Figure V .1 Strcuturemicroscopique du gel formulé.....	39
Figure V.2 Courbe d'ecoulement des gels	40
Figure V.3 Courbe d'ecoulement du gel formulé et du gel de reference.....	40
Figure V.4 Comportement viscoelastique en rampe de frequence typique des gels formulés..	42
Figure V.5 Test de frequence.....	43
Figure V.6 GelosePcaapres 3 jours	44
Figure V.7 Gelosesabouraudapres 5 jours	44

Listes des tableaux :

Tableau I.1 : Domaines d'application des biopolymères

Tableau I.2 : Application de Cmc dans le domaine principal de l'industrie

Tableau II.1 : Classification des gels

Tableau III.1 Les types des fluides

Tableau IV.1 Différents types de réactifs utilisés et leurs rôles

Tableau IV.2 Formules réalisées avec différents principes actifs

Tableau IV.3 : la variation des pourcentages de chaque polymère dans une formule .

Tableau V.1 Propriétés organoleptiques des gels formulés

Tableau V.2.1 propriétés physico-chimiques des formulations réalisées

Tableau V.2.2 Valeurs obtenues du gel formulé et le gel de référence

Tableau V.3 paramètres rhéologiques des deux modules du produit de référence et du gel fini

Liste des abréviations

HE : Huille essentielle

GX : Gomme Xanthane

CMC : Carboxymethyl cellulose

MCA : Acide monochloracétique de Sodium

DVB : Divinyl benzène

HIPE : High Internal phase Emulsion

PEG : Polyethylene Glycols

INTRODUCTION :

Les biopolymères sont des polymères issus de la biomasse¹, c'est-à-dire produits par des êtres vivants (végétaux, algues, animaux). Plusieurs industries s'y intéressent comme solution de rechange aux polymères synthétisés chimiquement et issus de ressources fossiles. Les produits à base de biopolymères présentent l'intérêt d'être issus de ressources renouvelables et sont potentiellement biodégradables.

Les biopolymères sont constitués d'unités monomères qui sont liées de manière covalente pour former des molécules plus grosses. Il existe trois classes principales de biopolymères, classées en fonction des monomères utilisés et de la structure du biopolymère formé : les polynucléotides, les polypeptides et les polysaccharides.

Les polysaccharides sont largement utilisés pour stabiliser les émulsions et gels pour leurs propriétés gélifiantes, stabilisantes et épaississantes. Dans ce contexte, nous avons choisi l'utilisation deux biopolymères :

La gomme de xanthane : un polysaccharide anionique extracellulaire, présentant une forte viscosité à faible cisaillement et un fort pouvoir rhéofluidifiant et stabilisant des gels.

Le carboxyméthyl cellulose : une dérivée de cellulose naturelle, ayant des propriétés stabilisantes et épaississantes.

Ce travail a pour objectif d'introduire ces deux biopolymères dans la formule d'un gel nettoyant exfoliant à base de Carbopol et étudier leur impact sur les propriétés physico-chimiques et le comportement rhéologique du gel.

Ce manuscrit est subdivisé en deux parties :

La première partie est une synthèse bibliographique, elle comporte trois chapitres :

Le premier est dédié aux bio polymères, nous présenterons des généralités sur la classification et les propriétés des bio polymères. Le deuxième chapitre regroupe des notions sur les gels et leurs propriétés ainsi que leur classification. Le troisième chapitre comportera des notions sur la rhéologie. La seconde partie est une étude expérimentale dans laquelle on décrit les matériels et les méthodes abordées pour la formulation, la caractérisation physico-chimique, l'étude du comportement rhéologique du gel, suivi d'une discussion des résultats obtenus.

Enfin, on terminera par une conclusion générale qui résumera l'ensemble des résultats du travail et présentera les perspectives envisageables à réaliser

Chapitre I

lesbiopolymeres

Introduction :

Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable.

Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes.

En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

I-Définition :

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables de plantes, d'animaux, d'algues, ou fongiques, etc. [1]

Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [2]. peuvent constituer à l'avenir des solutions intéressantes pour remplacer les emballages en plastique (sac plastique) consommateurs de pétrole, et non biodégradable.

I.2 - Classification des biopolymères :

Trois grandes familles de biopolymère sont répertoriées :

La famille la plus importante est celle **des polysaccharides** : comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre; la pectine (fruits, légumes), la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacés).

Une autre famille est constituée **par les protéines** qui sont issues des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), du son des céréales (gluten du blé), de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine).

- Enfin, **les élastomères** hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel)[3].ils peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Seulement, on assimile aux biopolymères leur caractère dégradé. Avec ce point de vue, la lignine d'origine naturelle (mais pourtant un polyphénol), non biodégradable ne peut donc apparaître comme un biopolymère [4]

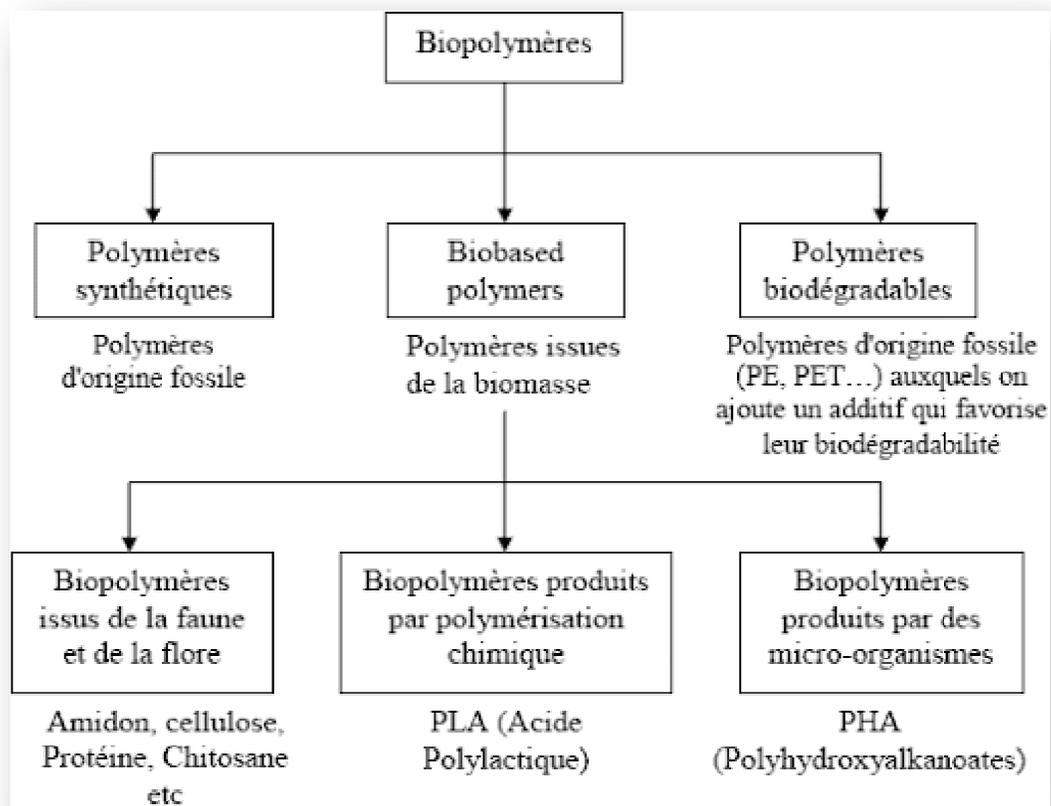


Figure I.1 Classification des polymères .

I.3-Domaine d'application :

Représenter dans le tableau suivant:

Domaines	Exemple
Application médicales	Systèmes à libération contrôlée de substances actives Impacts en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments; Fils chirurgicaux résorbables; pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels pour assurer la répartition de tissus et pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein...)
Applications agricoles	La libération contrôlée de pesticides de nutriments; Le conditionnement de sols; La protection de graines; La protection de plants; Cependant, les plastiques dégradables présentent un intérêt pour le compost; Films de paillage agricoles; Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture ; Godets pour plants.
Emballage	Les propriétés physiques requise d'un emballage dépendent aussi bien de ce emballé que de ses conditions de stockage. les matériaux d'origine biologique sont des matériaux dérivés de ressources renouvelables et sont utilisés pour des applications dans le domaine alimentaire; Emballage alimentaire; Emballage industriels.

Tableau I.1 : Domaines d'application des biopolymères [1] .

I.4 - Les polysaccharides :

I.4.1 - Définition :

Les polysaccharides sont des biopolymères, d'origine végétale (amidon, gomme arabique, guar et caroube, pectine), animale (gélatine) et microbienne (gomme de xanthane). Ils peuvent également provenir des extraits d'algues tels que l'agaragar, la carraghénane et l'alginate. Ce sont des macromolécules à haut poids moléculaire chargés soit négativement soit positivement ou sont neutres, reliés en longues chaînes linéaires ou ramifiées, possédant plusieurs zones hydrophiles grâce à des groupements hydroxyles présents sur la chaîne.

Cette caractéristique d'affinité pour les molécules hydrophiles explique leur utilisation répandue dans les formulations alimentaires pour le contrôle de la viscosité et de la texture. Ils ont également la propriété de former des associations avec les protéines.[5]

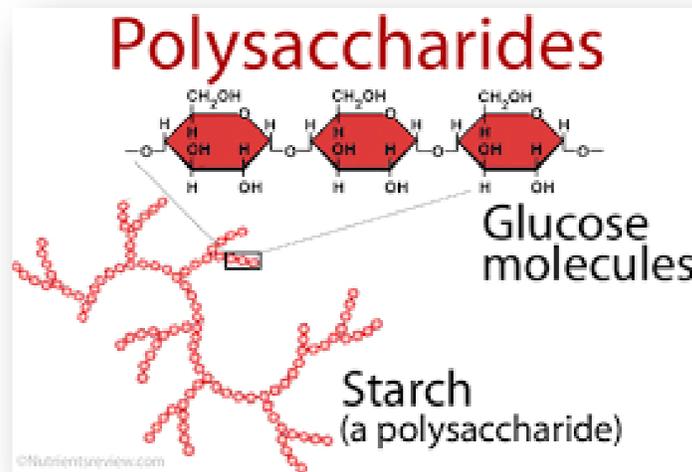


Figure I.2 structure chimique d'un polysaccharides

I.4.2-Propriétés des polysaccharides :

La dissolution des polysaccharides en solution aqueuse augmente nettement la viscosité de la solution, à des conditions physicochimiques particulières telles que (pH, concentration, pression, température), deux cas peuvent se présenter : l'épaississement et/ou gélification.

Les polysaccharides hydrosolubles présentent un caractère épaississant lorsque les macromolécules ne peuvent pas s'associer fortement entre elles. Leur simple présence en solution gêne en particulier la mobilité du liquide dans lequel elles sont dispersées et conduit alors à une augmentation de la viscosité de la solution.

Les polysaccharides gélifiants sont celles qui peuvent s'associer pour former un réseau tridimensionnel poreux au sein duquel, le liquide de dispersion est immobilisé [6]

Donc les polysaccharides se comportent comme des stabilisants d'émulsion en formant un long réseau dans la phase continue qui devient ainsi très visqueux telles que la gomme xanthane et gomme arabique. Seulement quelques polysaccharides dérivés possèdent des propriétés de surface qui permettent leur adsorption à l'interface des émulsions, telles que la substance de pectine et la cellulose.[7]

I.4.3 - les polysaccharides étudiés :

I.4.3.1 Gomme Xanthane :

La gomme xanthane est un polysaccharide anionique (hétéropolysaccharide) ramifié, synthétisé par la bactérie *Xanthomonas campestris*. Elle est soluble à froid et à chaud, utilisée comme additif alimentaire sous le code E415 pour ses propriétés épaississantes et gélifiantes afin de modifier la consistance des aliments et améliorer leur stabilité. Elle est souvent utilisée comme liant et épaississant dans les sauces chaudes, vinaigrette, crèmes...

Elle se présente sous forme de poudre blanchâtre inodore et insipide.[8]

le squelette principal de la GX est constitué des résidus (1-4) des unités de α -D-glucose, ayant un trisaccharide attaché à la chaîne latérale: le D-mannose, D- acide glucuronique et l'acide pyruvique. Les acides glucuroniques et les acides pyruviques chargés sont ionisables, et donc responsables de la nature anionique du xanthane.[9]

Les macromolécules de xanthane peuvent avoir une conformation de chaînes flexibles simple, double ou triple hélicoïdale [10], la température et la force ionique induisent sa transition de la forme d'hélice (ordonnée) à pelote (désordonnée)[11]. Sous la forme d'hélice, les chaînes latérales sont incorporées et associées à la chaîne de glucose alors que sous la forme désordonnée, les chaînes latérales sont dissociées et éloignées de la chaîne principale .[12]

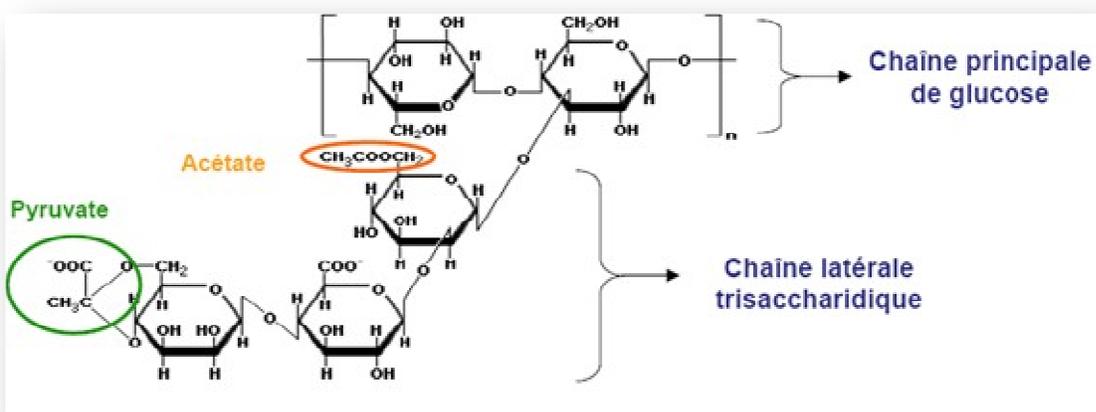


Figure I.3 Structure chimique de la gomme xanthane .

La Gomme Xanthane est souvent utilisée pour stabiliser les gouttelettes d'huile dispersées dans une phase aqueuse. Dans de tels produits, la stabilisation est généralement considérée comme étant due à la viscosité élevée de la solution de xanthane à concentration relativement faible. La viscosité dépend de la température, de la concentration en GX, de la force ionique et du pH.[13]

La GX soluble dans l'eau est utilisée dans la préparation des émulsions. Dans des conditions appropriées de concentration, elle est utilisée pour empêcher la floculation et le crémage des émulsions, en raison de l'augmentation de la viscosité apparente de la phase continue, ce qui retarde le mouvement des gouttelettes dispersées .

Dû à ces propriétés rhéologiques et d'épaississements uniques, la GX est reconnue comme un excellent stabilisant d'émulsion .

Cependant, elle ne est pas de vraie agent émulsifiant parce qu'elle n'a pas la capacité de former des liaisons hydrophiles-lipophiles. Néanmoins, leur rôle comme agent stabilisant des émulsions ou protecteur se manifestent par une augmentation de la viscosité et la formation de gels dans la phase aqueuse.

Leur rôle stabilisant sur les émulsions est fonction de leur conformation et leur propriété rhéologique .[14]

I.4.3.2- Propriétés de la gomme Xanthane :

La gomme de xanthane est un polysaccharide bactérien utilisé dans plusieurs sphères de fabrication industrielle :

En alimentaire : ses nombreuses propriétés en font un ingrédient de choix. ;LaGX est reconnu pour sa très grande stabilité à différentes conditions de pH et de températures en plus d'être soluble à chaud et à froid. Ses propriétés épaississantes et stabilisantes sont largement exploitées dans la production des solutions très visqueuses à faible concentration et dans plusieurs sphères de fabrication industrielle telle que :

En Cosmétique : Préparation de gels, idéal pour gels minceur, gels tenseurs contour des yeux, gels rafraichissants et circulatoires jambes lourdes . A faible dosage : stabilisation d'émulsions, modification du toucher (apporte du glissant) et de la viscosité (épaississant) .

En pharmaceutique : la gomme de xanthane est utilisée comme agent de suspension et de stabilisation dans des formulations orales et topique.

I.4.4.1 Le carboxyméthyl cellulose (CMC) :

Généralité :

Le carboxyméthyl cellulose (CMC) a été préparé pour la première fois en 1918 et commercialisé au début des années 1920 en Allemagne [15].

C'est un dérivé de la cellulose naturelle.

Le CMC purifié est une substance granulaire blanche grisâtre, présentée en poudre inodore, hydrosoluble, renouvelable, non toxique, biodégradable et biocompatible. Il ne favorise pas de réactions allergiques chez l'homme. Contrairement à la cellulose, le CMC peut être dissous en eau chaude ou froide. Le CMC est disponible à différents niveaux de viscosité.[16]

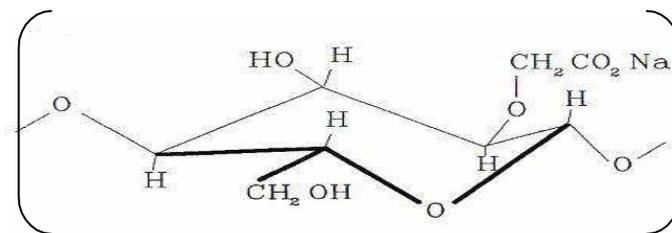


Figure I.4 représente la Structure du CMC

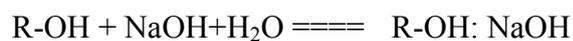
I.4.4.2 - Obtention du carboxyméthyl cellulose(CMC) :

Le carboxyméthyl cellulose de sodium est généralement obtenu par réaction de cellulose pure et d'acide monochloracétique et/ou de monochloracétate de sodium (MCA) en présence de soude caustique, en deux étapes : **alcalinisation et étherification**.

La soude ayant pour double rôle d'une part de rendre la cellulose réactive par formation d'alcali cellulose, d'autre part de neutraliser l'acide chlorhydrique formé.[17]

- La première étape Alcalinisation :

La cellulose est suspendue dans un alcali pour ouvrir la chaîne de cellulose liée, ce qui permet à l'eau d'entrer. Le traitement de l'exposition de la cellulose à la soude caustique consiste à casser les groupes cristallins et à obtenir un complexe alcalin-cellulose, un substrat qui permet d'accéder à la réaction suivante: la carboxyméthylation.



b)- La deuxième étape Étherification :

Au cours de cette étape, on fait réagir la cellulose alcaline avec du monochloracétate de sodium pour obtenir de la carboxyméthylcellulose de sodium .[18]



Figure I.5 : Schéma réactionnel de la carboxyméthylation de la cellulose [19].

I.4.4.3 - Les propriétés du carboxyméthyl cellulose:

Le carboxyméthyl cellulose a des propriétés comme suite :

Ayant une propriété de rétention très élevée formant ainsi une pâte très dense, et insoluble dans les solvants organiques ;

La possibilité d'obtenir une grande viscosité à de basses concentrations, sa capacité à agir en tant qu'épaississant, et en tant qu'agent tensio-actif ;[17]

Le carboxyméthylcellulose de sodium se dissout aisément dans l'eau froide et dans l'eau chaude ;[16]

Bonne adhésion avec une extraction facile;

Non toxique, non allergénique, biodégradable, fabriqué à moindre coût.

I.4.4.4 - Les applications du carboxyméthyl cellulose(CMC):

Le CMC est un polymère à large application comme indiqué dans le tableau : I.1

Industries	Domaines d'applications
Papiers	Additifs internes
Détergents	Blanchisserie- Il contribue à briser la saleté dans les tissus de coton ou d'autres cellulose en créant une barrière de charge négative empêche la saleté de déposer sur la fibre.
Cosmétiques	Dentifrice.
Textiles	Pâte d'impression, teinture.
Aliments	Desserts congelés -substitut des matières grasses, du sucre ou encore des œufs dans les crèmes.
Applications médicales	Indiqué contre la sécheresse oculaire, il est utilisé dans la composition de larmes de substitution.

Tableau I.2 : Applications de CMC dans le domaine principal de l'industrie [20] .

Chapitre II

Les gels

II.1 Généralité :

Le terme de gel échappe à toute définition précise. Le gel est un état de la matière. Il s'agit généralement d'une solution ou une suspension colloïdale qui subit une transformation physique ou chimique conduisant à un état semi-solide tout en conservant une grande partie du solvant à l'intérieur de sa structure. [21]

II.2 Définition :

Les gels sont des réseaux tridimensionnels constitués par une faible quantité (0,1 à 10%) d'une substance dans laquelle l'eau ou un autre solvant est retenue. Ils peuvent ainsi être obtenus à l'aide de tensioactifs, d'émulsions, de suspensions ou de polymères. Les gels dont il est question dans cette étude sont des hydrogels produits par réticulation à partir de chaînes de polymères.

Selon les interactions qui existent au sein du milieu, on classe les réseaux de macromolécules en deux principales catégories [50] : les gels non permanents ou réversibles et les gels permanents ou irréversibles.

les gels non-permanents, les nœuds de réticulation : sont des associations intermoléculaires dues à des liaisons faibles réversibles (énergie de liaisons comprise entre 1 et $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [51] ponts d'hydrogène

Exemple : $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}$, interactions électrostatiques de type Van der Waals, pontioniques (Exemple : $\text{COO}\cdots\text{Na}\cdots\text{OOC}$).

Ces liaisons conduisent à la formation de zones de jonction ayant une structure plus ou moins ordonnée

Les gels permanents : sont produits par liaisons covalentes (énergie de liaison comprise entre 150 et $900\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [52] entre les chaînes linéaires préexistantes (vulcanisation) ou entre des unités de monomères dont certaines au moins ont une fonctionnalité supérieure à deux (polycondensation). ou encore par polymérisation en chaîne de monomères dont les groupes de réactifs sont des doubles liaisons.

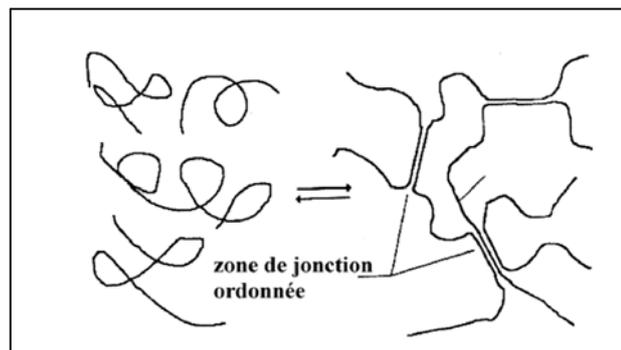
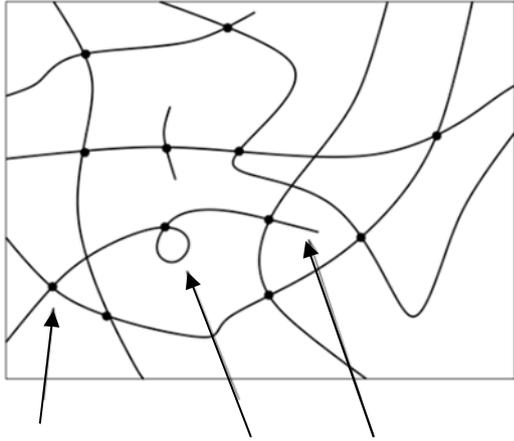


Figure II.1: Schéma de formation d'un gel réversible .[53]



Pointderéticulation boucle extrémitépendante [54]

Figure II.2 : Schéma d'un gel irréversible

II.3 Les Types de gel :

Selon la Pharmacopée européenne, les gels sont des liquides gélifiés à l'aide d'agents gélifiants.

II.3.1 Les gels lipophiles : les excipients sont habituellement la paraffine liquide additionnée de polyéthylène ou des huiles grasses gélifiées par de la silice colloïdale ou des savons d'aluminium ou de zinc.

II.3.2 Les gels hydrophiles : l'excipient est habituellement de l'eau, du glycérol ou du polyéthylène glycol gélifiés par des poloxamères, de l'amidon, des dérivés de la cellulose, des carbomères ou des silicates de magnésium-aluminium. On parle d'hydrogels si la phase liquide est l'eau et d'oléogels si elle est huileuse [22].

Ainsi il existe d'autre type de classification ou on distingue : les gels physique et gels chimiques .

II.4 - Gels physiques et gels chimiques :

II.4.1 - Les gels chimiques:

Les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les noeuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...).

Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, cette méthode de synthèse des gels chimiques est basée sur la condensation des unités multifonctionnelles. L'exemple typique est la réaction de condensation entre un trialcool et le diisocyanate où la réaction conduit à des chaînes réticulées, chaque trialcool devient un point de réticulation quand ces trois groupes fonctionnels réagissent [23] . L'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation, cette approche de la synthèse des gels chimiques est la polymérisation additive. Par exemple si un radical libre réagit avec un monomère vinyle il agit sur sa double liaison pour générer une chaîne linéaire.

II.4.2 - Les gels physiques :

La réticulation n'est pas nécessairement produite par une réaction chimique. Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d'un polymère peut conduire à un gel.

Dans le cas des gels physiques les connexions, appelées nœuds de réticulation, ne sont pas permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la force des nœuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par ailleurs une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [24-25]

Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures:

- **Interactions de type association:** Interactions coulombiennes, dipôle/dipôle, liaisons H.
- **Interactions de type transition de phase:** Interactions de type colloïdales, zones cristallines ou vitreuses, enchevêtrements.

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et le caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs. [26]

La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui d'une solution aqueuse de gélatine, les gels des molécules biologiques, tels que les protéines et certains polysaccharides. Une autre classe importante de gels comprend des polyamides, polyester, les polyuréthanes, et d'autres polymères polycondensés [27].

II.5- Microgels et Macrogels :

II.5.1 Les Microgels :

Les microgels sont des particules constituées de gel qui gonflent dans le bon solvant comme le montre . La préparation des microgels est due à Staudinger et Husemann [28.29]

Funke a défini les microgels comme étant des particules submicroscopiques de diamètre allant de 1 à 100 nm. [30]

Cependant, de plus grandes particules avec des propriétés semblables ont été synthétisées et étudiées. La gamme de taille des microgels a donc été étendue pour inclure toutes les particules de dimensions colloïdales allant de 1nm à 1µm. Sous sa forme la plus simple la structure interne des microgels peut être homogène comme ceux composés d'une seule entité monomérique avec la présence d'agent de réticulation à de faibles concentrations.

La structure des microgels peut être aussi hétérogène avec l'apparition de micro-réseaux plus complexes. De tels réseaux sont la conséquence de la nature du solvant ou du contenu monomérique qui fait qu'une séparation de phase est induite et permet la formation de pore [31];

On peut citer aussi une autre forme hétérogène ou plutôt hybride qui est induite par le greffage de chaînes de polymère sur la surface de la particule constituant le noyau du microgel.

Cette forme est équivalente à celle des micelles avec une structure dite core-shell' (noyau-coquille). Elle est employée pour former des microgels constitués d'un noyau au centre, entouré d'une coquille de structure différente .

II.5.2- Les macrogels :

Les gels de polymère macroporeux ont été découverts dans les années 50. Ce sont des gels avec des tailles de pore plus grandes que celles des gels de polymère gonflés d'une manière homogène mais plus petites que la taille des pores dans une mousse de polymère. Depuis, les procédures pour synthétiser de tels gels, se sont considérablement améliorées.

Les méthodes de synthèse actuelles permettent d'étendre la gamme des tailles, la connectivité et la morphologie des pores, ainsi que les fonctionnalités de surface et la polarité de ces matériaux

en général [32].

On peut obtenir des gels de polymère poreux par la méthode de réticulation additive comme dans le cas du styrène copolymérisé par le divinylbenzène (DVB) [33].

En raison de la faible taille des pores obtenus par cette méthode, 3 à 50 nm, ces gels sont appelés polymères microporeux [34].

Pour obtenir des pores de plus grande taille, d'autres méthodes ont été développées. On peut citer la polymérisation en la présence de porogènes (substance soluble dans le monomère mais insoluble dans le polymère) [35].

Cette méthode est très utilisée depuis plus de 50 ans et la taille des macropores obtenus, varie entre 5 et 400 nm. On peut citer aussi la méthode de polymérisation par la présence d'un calibre

Template ; le but du calibre est d'imposer sa propre structure à la matrice polymérique [36].

La taille des macropores peut atteindre quelques microns.

La polymérisation par émulsion est une autre méthode qui permet d'obtenir des matrices polymères constituées de pores uniformes et interconnectés appelés HIPE (High Internal Phase Emulsions) [37].

Les pores peuvent atteindre plusieurs microns et portent ainsi le nom de cavités.

La stabilité des émulsions, permet d'obtenir des structures uniformes et la porosité peut atteindre les 90%.

Cependant, ces méthodes sont toutes basées sur la présence d'agents qui permettent de donner une structure poreuse des matériaux polymères. Parallèlement à ce principe, d'autres méthodes de polymérisations macroporeuses sont basées sur le principe de la séparation de phase, induite durant le processus de polymérisation. [38].

L'ampleur de la séparation de phase, induisant un certain degré de macroporosité des réseaux formés, dépend des paramètres de synthèse des gels tels que la température, la nature et la concentration des agents de réticulation, la concentration en monomères, le type et la quantité du solvant (nature du porogène) [36].

Parmi ces méthodes il y a la cryopolymérisation (synthèse à basse température). Cette dernière permet d'obtenir des gels macroporeux appelés cryogels dont la taille des macropores peut atteindre plusieurs dizaines de microns [38].

II.6- La classification des différents gels :

Sont présentée dans le Tableau :[39]

La connexion entre les chaînes de polymères peut être de deux sortes, permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, enchevêtrements ...) ce qui permet de différencier les deux grands types de gels: les gels chimiques et les gels physiques .

Le processus de la gélification physique est généralement réversible.

Milieu de gonflement	Liquide	Hydrogel (eau) Organogel (solvant organique) Lyogel ¹ (solvant huileux) Alcoogel(alcool)
	Gaz	XerogelAérogel (air)
	Solide	Polymère - Gel polymère
Polymères de constitution	Gel naturel	Gel de protéine Gel de polysaccharide
	Gel synthétique	Gel de polymère organique Gel de polymère inorganique
	Gel hybride	Polysaccharide, etpolymère synthétique Polymère de protéine, etgel synthétique
Réticulation	Liaison covalente	
	Interaction moléculaire	Interaction Coulombienne Liaison hydrogène Liaison de coordination

Tableau II .1 : Classification des gels.

II.7 Théories de la gélification :

Il existe trois théories principales décrivant la transition sol-gel :

1 - **la théorie cinétique utilisant l'équation de Smoluchowski.**

2 - **la théorie classique de Flory et Stockmayer** : Celle-ci considère des sites fonctionnels de même réactivité ; la probabilité qu'une réaction ait lieu est proportionnelle à la concentration même de réactifs en présence. L'agrégation s'effectue par une structure d'arbre sans réaction intramoléculaire en présence. L'agrégation s'effectue par une structure d'arbre sans réaction intramoléculaire (pas de cyclisation). Elle ne prend en compte ni les effets de volume exclu ni les encombrements stériques.

3 - **la théorie de la percolation** : Ce modèle met en jeu un réseau contenant des sites répartis au hasard. Des liaisons entre ces sites sont formées aléatoirement. Le taux d'avancement p est alors défini comme étant la fraction de liens créés.

Pour une certaine valeur $p=p_c$ (seuil de percolation), il apparaît un amas "infini" permettant de passer d'un bord à l'autre du réseau. Cet amas correspond au gel.

II.8 - Les différents gélifiants :

II.8.1 - Les gélifiants pour hydrogels :

Les gels hydrophiles sont formulés principalement grâce à 3 grandes catégories de gélifiants :

II.8.2- Les carbomères (environ 50% de gels) :

Ce sont des polymères synthétiques, définis par la pharmacopée européenne comme des polymères d'acide acrylique de masse moléculaire élevée, réticulés avec les éthers polyacétyliques de sucres ou de polyalcools.

Deux types de carbomères sont utilisés : les carbomères non modifiés (homopolymères de l'acide de l'acide acrylique qui sont de simples gélifiants) et les carbomères greffés par diverses chaînes alkyles ce qui leur confère, outre propriétés gélifiantes, des propriétés de tensioactifs. Parmi les carbomères rencontrés dans les gels topiques, on peut citer le carbomère 934, le carbomère 934P, le carbomère 940, le carbomère 974P, le carbomère 980, le carbomère 5984 Cette famille de gélifiants est commercialisée sous divers noms (Carbopol, Synthalen, Ultrez

Exemple dans notre cas on a étudié le CarbopolULTREZ :

II.8.2.1- Définition :

Le carbopol est un carbomère et est produit par polymérisation de l'acide acrylique pour former de l'acide polyacrylique qui est un polymère réticulé à poids moléculaire élevé. Il est de nature acide, après l'avoir neutralisé avec de l'hydroxyde de potassium ou de la triéthanolamine (TEA), il peut être utilisé dans n'importe quelle formulation. Il s'agit d'une poudre blanche soluble dans l'eau.

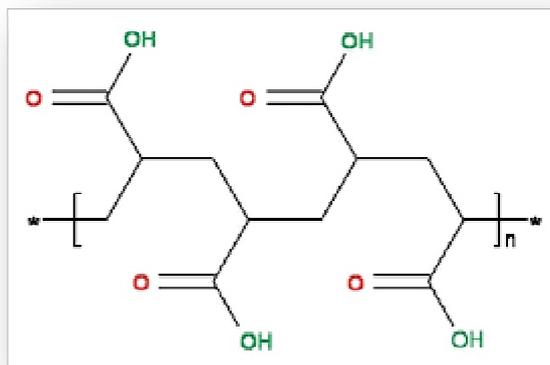


Figure II.4 Structure chimique du Carbopol.

II.8.2.2- Utilisation et bénéfices:

Il est spécialement conçu pour les cosmétiques et utilisé pour formuler des lotions qui s'écoulent facilement jusqu'au gel capillaire rigide. En le modifiant, la concentration à partir de quelques pourcentages, la cohérence souhaitable peut être atteinte. Il s'agit non seulement d'un rehausseur de viscosité, mais aussi d'un stabilisateur. Il peut aider à stabiliser la préparation des températures de congélation aux températures élevées. Il est principalement utilisé dans les formules anti-âge, les lotions pour le corps, les gels et autres produits de soins du corps comme les soins des pieds, les soins solaires, les soins du visage ou les soins des yeux pour n'en nommer que quelques-uns.

II.8.3 - Les dérivés de celluloses :

Ce sont des gélifiants d'hémi synthèse, obtenus par « traitement avec des acides minéraux de l'alpha-cellulose obtenus sous forme de pulpe à partir des matières végétales fibreuses (pharmacopée européenne). Les cinq dérivés de cellulose utilisée dans l'industrie pharmaceutiques sont l'hypromellose ou hydroxypropylméthylcellulose, la carmellose sel de sodium ou carboxyméthylcellulose sodique, l'hyprolose ou hydropropylcellulose et la hytéllose ou hydroxyéthylcellulose.

II.8.4 - Les macrogols :

Appelés autrefois polyéthylène glycols (PEG),

les macrogols sont définis par la pharmacopée européenne comme des mélanges de polymères de formule générale $H-(OCH_2-CH_2)_n-OH$, n représente le nombre d'unités oxyéthylène.

Ce dernier conditionne les caractéristiques physico-chimiques de la matière première. Les macrogols rencontrés dans les gels pharmaceutiques sont : macrogol 300 et 400, macrogol 1500, 3350, 4000 et 6000. Le monostéarate de macrogol 400 et le macrogol 350 éther monoéthylrique.

Les autres gélifiants utilisés de façon sporadique sont L'amidon, le poloxamère, la gomme guar, la silice colloïdale et les carraghénates. [42]

II.8.5- Les gélifiants pour oléogels :

Les gels huileux ou oléogels se composent de paraffine liquide additionnée d'un gélifiant approprié tel que l'oxyde de silicium ou un stéarate métallique (d'aluminium ou de zinc).[43]

II.9 - Caractéristique des Gels :

Pas totalement transparent à la lumière (effet de Tyndall)

Plus ou moins visqueux (la viscosité augmente avec le soluté)

Les macromolécules sont chargées + ou - et possèdent toute la même charge c'est à dire stabilité car elles se repoussent en changeant l'acidité de milieu ou en ajoutant un électrolyte on neutralise les charges électriques et on annulant les forces de répulsion, les particules s'agglomèrent au de certaines concentrations de soluté, les solutions colloïdales se transforment en gels par liaison des macromolécules entre elles et formation d'un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide.[44]

Chapitre III

LA RHEOLOGIE

III.1 Définition :

La Rhéologie est la science qui étudie l'écoulement de la matière sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées. Elle intervient dans des domaines très variés qui s'étendent de l'industrie (ciment, peinture, plasturgie), à la géologie (coulée de lave et de boue, avalanche de neige) en passant par la cosmétique (shampooing, gel, crème de soin, ...).

L'enjeu majeur en industrie est d'être capable de prédire les caractéristiques et les propriétés du matériau.

La rhéologie intervient alors dans le but d'améliorer la préparation ou la mise en œuvre de ces matériaux. Pour comprendre leur comportement en écoulement, on a recours à des matériaux modèles tels que les suspensions de sphères ou de fibres, à des émulsions ou encore à des milieux granulaires. On tente alors d'établir des lois de comportement dont il convient de tenir compte dans les procédés industriels.

D'une manière générale, la rhéologie suppose que :

- Le matériau est continu (pas de vide dans le matériau).
- Chaque point du corps se déplace de façon continue.
- Deux points du corps infiniment voisines avant la déformation le sont encore après la déformation.
- Les propriétés physiques du corps varient d'une façon continue d'un point à un autre.

III.2 Classement de la rhéologie :

On peut classer la rhéologie en trois types :

a)- **La rhéologie expérimentale** : elle détermine expérimentalement la relation de comportement entre les contraintes et la vitesse de déformation.

b)- **La rhéologie structurale** : elle explique le comportement du matériau à partir de sa structure.

c)- **La rhéologie théorique** : elle fournit des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique.

III.3 La viscosité :

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. L'unité de viscosité est le Pa.s.

La viscosité dynamique (ou viscosité apparente) peut être exprimée selon l'équation (2) :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \dots \dots (2)$$

Avec :

η : viscosité dynamique (Pa.s) ;

τ : contrainte de cisaillement (Pa) ;

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement (s^{-1}).

Alors que la viscosité dynamique d'un fluide ne dépend que de τ et $\dot{\gamma}$, on parle de viscosité apparente d'un liquide lorsque η varie avec le taux de cisaillement auquel il est soumis.

η

La manière dont la viscosité apparente change va permettre de définir le comportement rhéologique du liquide (Figure I-4).

En effet, l'évolution de la viscosité apparente avec le taux de cisaillement peut être représentée par des comportements types qui permettent de distinguer 4 catégories de fluide.

III.4.1 Type de fluide :

III.4.1.1 -Les fluides newtoniens :leur viscosité est indépendante du taux de cisaillement.

III.4.1.2-Les fluides pseudo plastiques ou rhéofluidifiants :

Ces fluides ont une viscosité qui diminue si la contrainte de cisaillement augmente.

En clair, lorsque que l'on applique une force, à ce type de fluide, il devient de plus en plus liquide. C'est l'exemple du sang ou encore de la lave. Lorsque l'on retire la force appliquée, le fluide reprend son état initial.

Cette propriété s'explique par le fait que sous l'effet d'une force, les particules, qui sont la plupart du temps des longues chaînes de polymères (mais pas toujours), ont tendance à s'aligner progressivement dans le sens de la contrainte, ce qui favorise leur glissement relatif. Ainsi on obtient au fur et à mesure la même organisation que les molécules d'H₂O pour l'eau à l'état liquide, alignées et ordonnées. Lorsque l'on retire la force appliquée au fluide, ce dernier revient à l'état initial.

III .4.1.3 - les fluides rhéoépaississants :

ces fluides présentent une augmentation de la viscosité lorsque le taux de cisaillementaugmente.

III 4.1.4 - les fluides plastiques ou fluides à seuil :

le seuil représente la limite d'énergie qu'il faut franchir afin que l'écoulement ait lieu.

- Tableau suivant résume les types de fluides :

<i>la viscosité du fluide</i>			
	<i>Diminue</i>	<i>Augmente</i>	<i>ne change pas</i>
<i>en fonction de l'intensité de l'action :</i>	<i>non-newtonien</i>		<i>newtonien (ex : eau)</i>
	<i>rhéofluidifiant ou pseudo-plastiques (ex : sang, ketchup, peintures)</i>	<i>rhéoépaississant ou dillatant (ex : sable mouillé, poudre maizéna®)</i>	
<i>indépendamment de l'action (mais dépendant de la durée de l'action) :</i>	<i>non-newtonien</i>		
	<i>thixotrope (ex : yaourt)</i>	<i>antithixotrope (ex : crème liquide)</i>	

Tableau III.1 : les types de fluides

III.4.3 Les différentes courbes des fluides :

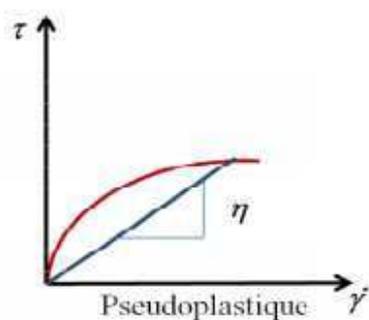
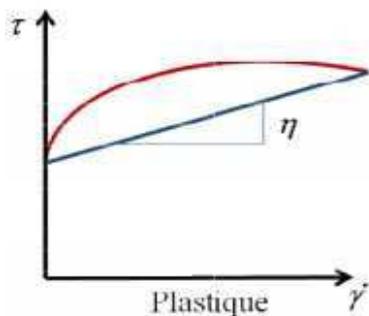
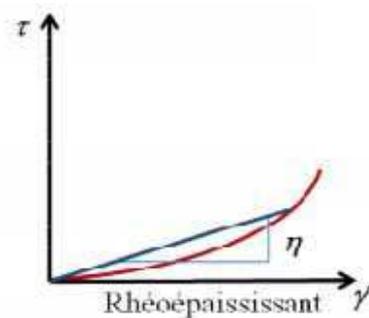
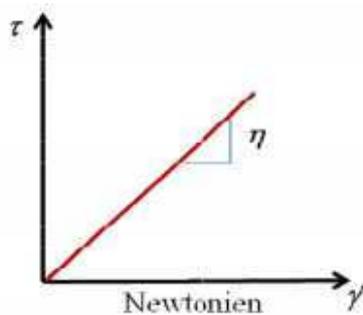


Figure III.1 : Comportements rhéologiques de liquides aux propriétés physiques différentes

III.5 Modèles rhéologiques :

Le comportement rhéologique des fluides peut être décrit par plusieurs modèles. Ces modèles décrivent les comportements des fluides complexes à l'aide des fonctions $\tau(\dot{\gamma})$ ou (τ) permettant de définir la viscosité non Newtonienne .

En est de même pour le cas d'agrégation-désagrégation ou de floculation-défloculation dans le cas des dispersions des particules, et même d'orientation-désorientation dans le cas des suspensions de fibres ou des systèmes macromoléculaires]. Les modèles les plus couramment utilisés sont :

III.5.1 Modèles sans contrainte seuil :

III.5.1.1 Oswald-de-Waele (1925) : c'est une loi de puissance, décrite par les relations :

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$$

où k représente la consistance du fluide et n l'indice de fluidification. Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Lorsque $n < 1$ rhéofluidification η décroît quand $\dot{\gamma}$ croît. Dans le cas contraire quand, $n > 1$ rhéoépaississement η croît avec $\dot{\gamma}$. Pour $n = 1$, on retrouve le fluide Newtonien.

III.5.1.2 Modèle de Cross (1965) :

Ce modèle, comme celui de Carreau-Yassuda, tient compte des limites du comportement rhéologique aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par « η_0 » (Pa.s). Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelé viscosité à cisaillement infini désignée par « η_∞ » (Pa.s).

le modèle de Cross s'écrit:

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + (k \cdot \dot{\gamma})^\lambda)^b} + \eta_\infty$$

où λ et n sont des constantes; λ est un temps caractéristique de relaxation. η_0 et η_∞ sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

III.5.2 Modèles avec contrainte seuil

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil (τ_0). Au-delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

III.5.2.1 Modèle de Herschel-Bulkley (1926) ; il est décrit par la loi:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

où k est la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement.

Si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant et si $n > 1$ le fluide est rhéoépaississant.

III.5.2.2 Modèle de Bingham (1922): La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le modèle de Bingham

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$$

où η_p est la viscosité plastique .

III.6 Ecoulement :

Les expériences rhéologiques en écoulement d'un système permettent de donner des informations pratiques sur son comportement lorsqu'il est soumis à de fortes contraintes.

Il existe plusieurs comportements sous écoulement: newtonien, rhéoépaississant et rhéofluidifiant Tout d'abord, un système est dit newtonien si sa viscosité est indépendante du cisaillement ensuite, un rhéoépaississant est un système dont la viscosité augmente avec le cisaillement Et enfin, la viscosité d'un système rhéofluidifiant diminue avec le cisaillement Ces comportements dépendent étroitement de la structure microscopique des systèmes.

III.7 - La température :

Un des facteurs les plus évident qui puisse avoir un effet sur le comportement rhéologique d'un matériau est sa température. Certains matériaux sont relativement sensibles à la température, dont une variation assez faible peut alors provoquer un changement significatif de viscosité. D'autres, par contre, sont relativement insensibles. Prendre en compte l'effet de la température sur la viscosité est essentiel dans l'évaluation d'un matériau qui sera soumis à des variations de température lors de son utilisation ou de sa fabrication, comme l'huile de moteur, les graisses et les colles thermofusibles. La viscosité des liquides diminue beaucoup lorsque la température augmente. Ainsi, pour l'eau, elle est de $1,3 \cdot 10^{-3}$ PI à 10°C , $1,0 \cdot 10^{-3}$ PI à 20°C et $0,3 \cdot 10^{-3}$ PI à 90°C . Il n'existe pas de relation rigoureuse reliant η et T.

Chapitre IV

Materiels et méthodes

Objectifs du travail :

Notre travail a pour objectif la formulation et la caractérisation d'un gel nettoyant exfoliant base de bio polymères et le comparer à un produit commercial comme référence.

IV.1 Matériels et méthodes :

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche d'Analyses venus et au laboratoire de recherche d'analyses Fonctionnelles des Procédés Chimiques de l'Université SAAD DAHLAB-Blida 1. Les produits utilisés au cours de notre travail ainsi que les méthodes employées sont présentés par la suite.

IV.1.1 Matériels :

Les réactifs utilisés dans les différentes étapes de la préparation des gels sont représentés dans le tableau avec leur rôle (**Tableau IV.1**) :

Tableau IV.1 : Différents types de réactifs utilisés et leurs rôles

Réactifs	Nom chimique	Origine	Rôle	Dosage
CARBOPOL ULTREZ 20	Acrylates/C10-30Alkyl Acrylate crosspolymère.	Synthétique	-Modificateur de rhéologie auto-mouillant -Epaississant -Agent de suspension -Stabilisant	0.5-1.5%
CELLULOSE CMC	Carboxyle méthyl cellulose.	Synthétique	-Epaississant. -Stabilisant. -Emulsifiant.	0.1-2%
XANTHANE GUM	XANTHANE GUM	Naturelle	-Stabilisateur d'émulsions	0.2-0.3%
HUILE ESSENTIEL DE GERANIUM ROSAT	PELAGRONIUM ROSEUM	Naturelle	-Antibactérienne	0.01-1%
TEXAPON	Laureth sulfate de sodium	synthétisé par éthoxylation de l'alcool dodécylique	-Il est moins sensible au pH. -synthèse du sel de sodium est rentable. -propriété moussante des sels de sodium est plus forte et est plus durable que les sels d'ammonium.	5-10%

VITAMINE E	TOCOPHERYL ACETATE	NATURELLE	-Antioxydant : Agent d'entretien de la peau	1-2%
GLYCEROLE	GLYCERINE	NATURELLE	-Un pouvoir humectant et hydratant -Un agent dénaturant et solvant -Un agent de protection de la peau	1-3%
TEGOBETAIN	CARPYL/CAPRAMYDOLP ROPYL BETAIN	tensioactif amphotère de spécialité doux qui est sans conservateurs c'est un dérivé naturel d'acide aminé de la betterave sucrière	-Faible pouvoir de solubilisations. -Bon comportement de la mousse -Biodégradable -Montre une forte capacité de rétention de l'eau -Conserve l'hydratation de la peau	1 -2 %
CONSERVATEURS	KATHON CG	Synthétique	-Agent de conservation	1-2 %
TEA	TRIETHYLAMINE		-Régulateur de PH -Agent masquant : Réduit ou inhibe l'odeur ou le gout de base du produit -Tensioactif -Agent émulsifiant	1-5 %

IV.2. Formulation et caractérisation du gel nettoyant:

IV.2.1. Formulation du gel nettoyant :

Plusieurs formules ont été réalisées en utilisant différents polymères (tableau IV.2) dans le but d'étudier l'impact de polymères étudiés sur les propriétés physico-chimiques et le comportement rhéologique du gel.

Le protocole de la formulation est le suivant :

-A température ambiante, on ajoute du Carbopol (tableau IV .3)à l'eau distillée, l'ensemble est soumis à une agitation de 240 Tour par minute (rpm) jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Ensuite, la solution obtenue précédemment est chauffée au bain marie jusqu'à atteindre la température 70°C. A cette étape, les bios polymères : Carboxyméthyl cellulose et la gomme xanthan sont introduit progressivement, ensuite, on augmente la vitesse d'agitation à

450 Tour par minute (rpm). On agite la solution à l'air libre pendant 10min jusqu'au refroidissement du mélange. On ajoute les tensioactifs ; le laureth sulfate de sodium ; le CapramydolPropylBetain, l'ensemble est mélangé jusqu'à dissolution complète.

A la fin, on ajoutede la vitamine E et de la Glycérine et les conservateurs. Le mélange est homogénéisé à l'aide de l'homogénéisateur jusqu'à obtention d'un gel.

Le pH de la solution est ajusté entre 6.50 et 6.80avec un régulateur de pH (la triméthylamine).

Tableau IV.2 : formules réalisées en fonction de la variation des polymères

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
EAU DISTILLE	X	X	X	X	X	X	X
CARBOPOL	X			X	X		X
XANTHANE		X		X		X	X
CELLULOSE (CMC)			X		X	X	X
GLYCERINE	X	X	X	X	X	X	X
TOCOPHERYL ACETATE	X	X	X	X	X	X	X
LAURETH SULFATE DE SODIUM	X	X	X	X	X	X	X
CAPRAMYDOL PROPYL BETAIN	X	X	X	X	X	X	X
KATHON CG	X	X	X	X	X	X	X
TRIETHYLAMINE	X	X	X	X	X	X	X
PELARGONIUM ROSAT	X	X	X	X	X	X	X

On a appliqué le protocole précédent en suivant les mêmes paramètres de vitesse d'agitation et de température en utilisant les principes actifs cités dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.3 : la variation des pourcentages de chaque polymère dans une formule

Formules	Carbopol	Xanthan	Cellulose méthylcarboxyle	Préparation A froid /A chaud
Formule 1	1%	/	/	A froid
Formule 2	/	0.2%	/	A chaud
Formule 3	/	/	0.4%	A chaud
Formule 4	0.8%	0.2%	/	A chaud
Formule 5	0.6 %	/	0.4%	A chaud
Formule 6	/	0.2%	0.4%	A chaud
Formule 7	0.4%	0.2%	0.4%	A chaud

IV.3 propriétés organoleptiques :

L'observation macroscopique des gels est un des tests d'acceptabilité de

L'utilisateur. L'examen est pratiqué à l'œil nu directement sur les gels formulées. Les

Principaux caractères observés sont : la couleur, l'aspect physique, la consistance et

L'homogénéité de la préparation,

Afin de vérifier la qualité sensorielle de notre gel, nous avons basé sur les critères suivants :

- **Le toucher** : le contact physique de notre gel avec la peau nous apporte la consistance du gel par exemple : soyeux ou gluant ...etc.
- **L'étalement** : la rapidité du glissement du gel sur la peau (liée à la vitesse du glissement)
- **La fraîcheur** : sensation de l'épanouissement de la peau après l'application du gel.
- **L'onctuosité** : le gel est en même temps doux et soyeux (liée à la structure et l'aspect du gel)
- **La détergence** : sensation d'une peau propre et nette
- **La douceur après application** : une sensation d'une peau lisse après l'application du gel

IV.4.Caractérisation physico-chimiques du gel :

IV.4.1 Mesure de la densité :

Cette méthode consiste à déterminer la densité de notre gel au moyen d'un pycnomètre à température 25°C .

Le pycnomètre est soigneusement nettoyé, rincé, séché et pesée à vide. Ensuite, on passe à la pesée du pycnomètre rempli avec l'échantillon.

La densité est calculée comme suit : $d = \rho_{\text{produit}} / \rho_{\text{eau}}$

IV.4.2 Méthode de contrôle de pH :

La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de marque METTLER TOLEDO à 25°C et en utilisant une électrode en verre

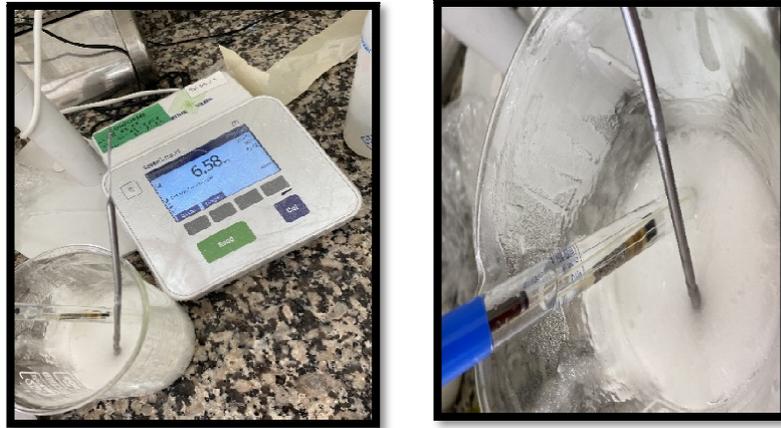


Figure IV.1 : pH –mètre

IV.4.3 Mesure de la viscosité :

La viscosité a été mesurée au moyen d'un viscosimètre BROOKFIELD à une température égale à 20-25°C.

Les viscosimètres Brookfield permet de simuler le comportement du produit à différentes agitations. Ils mesurent la viscosité dynamique des produits (exprimés en pa.s).



Figure IV.2 : un viscosimètre

IV.4.4. Test par centrifugation :

Le test de stabilité ont été effectuées en utilisant la centrifugeuse de marque SIGMA 3-18KS. Une masse de 10 g de chaque gel est introduite dans un tube approprié l'ultracentrifugeuse (SIGMA 3-18KS). Elle est soumise à une centrifugation pendant 10 minutes à 3000 tr/min. Au terme de ce test, on note la présence ou non, du crémage ou de coalescence.



Figure IV.3 : Centrifugeuse sigma 3-18KS

IV.5 Etude microscopique :

On place une quantité de notre gel à observer ensuite ; on place la préparation microscopique sur la platine en la fixant avec les valets. Puis on règle la luminosité avec le diaphragme (largeur du faisceau de lumière) et l'intensité lumineuse. Descendre complètement la platine afin d'éviter de casser la lame. Faire la mise au point. On effectue la mise au point en tournant la vis de réglages macro métrique puis micrométrique jusqu'à obtention d'une image nette.

Le calcul du grossissement est égale au grossissement de l'objectif x grossissement de l'oculaire.

IV.6 Etude du comportement rhéologique :

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation des matériaux sous l'effet des forces appliquées. Il est possible de mesurer les propriétés rhéologiques par la déformation du gel à l'aide d'un rhéomètre mécanique.

Les essais en rhéologie ont pour but de définir un comportement et de déterminer les paramètres qui caractérisent notre gel

L'étude rhéologique du produit de référence et de tous les gels formulés à base de bio polymères et Carbopol ont été traitées expérimentalement selon deux types d'expérience: une étude de la stabilité des gels et une analyse sous écoulement en dehors du régime linéaire.

IV.6.1 Description de l'appareillage de mesure :

Un rhéomètre est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie fluide, qui est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte extérieure. Il applique un cisaillement à l'échantillon.

Il permet d'étudier fondamentalement les propriétés d'écoulement d'un liquide, d'une suspension ; etc. En réponse à une force rhéomètre de type MCR 2004 appliquée.



Figure IV.5 rhéomètre de type MCR 2004

IV.6.2 Etude d'écoulement :

Le test d'écoulement permet une mesure macroscopique de la force nécessaire pour vaincre les résistances à l'écoulement, ainsi d'évaluer la stabilité et la facilité de prise au moment de l'emploi. Alors, tous les éléments obtenus lors de cette étude permettent de cerner le domaine de variation, auquel les essais présentent un comportement rhéologique intéressant.

L'ensemble des forces (F) appliquées sur l'échantillon induit une contrainte de cisaillement (γ) qui est parallèle à la surface de la couche du produit (S). La variation de déplacement des couches de matériau les unes sur les autres correspond à la déformation. Sa dérivée par rapport au temps est le gradient de vitesse, autrement appelé taux de cisaillement.

En utilisant le même système de mesure (plan-plan), on applique une rampe logarithmique croissante en vitesse de cisaillement de $0,0001 \text{ s}^{-1}$ à 10000 s^{-1} , ainsi qu'un temps de mesure pour chaque point suffisamment long pour atteindre l'état d'équilibre.

Pour le traitement et la modélisation des courbes d'écoulement d'équilibre, on privilégie l'utilisation du logiciel STATISTICA qui offre une multitude de techniques de Méthodes d'optimisation non linéaires se basant sur un calcul itératif (Quasi-Newton, Simplex, ...).

IV.6.3 Etude de la stabilité (test de fréquence)

Afin d'étudier la stabilité des gels à 20°C , nous proposons de réaliser des analyses en régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire, associé à une déformation fixe de 1% et sous une rampe décroissante en fréquence de 100 à 0,01Hz.

Le comportement mécanique de l'échantillon peut être étudié en faisant varier la fréquence des oscillations, ce qui permet d'observer les différents temps de relaxation. Cette technique est particulièrement intéressante pour étudier des phénomènes d'agrégation et de gélification. Pour sonder un matériau dans son état d'équilibre il faut rester dans le domaine linéaire, domaine dans lequel la déformation ne modifie pas la structure [55].

Le gel nettoyant final, contenant les 3 polymères a subi ce type de test, en faisant varier la fréquence de 0.01 à 100 Hz dans le domaine linéaire ($\gamma = 1\%$) à $T = 20^\circ\text{C}$. Les valeurs de G' et de G'' ont été enregistrées

IV.7 Etude microbienne :

L'objectif de cette étude est de tester notre produit, en déterminant son efficacité bactéricide et fongicide, et ceci par la méthode de diffusion sur plaque de gélose en utilisant des disques absorbants.

Principe :

Transférer 10 ml du produit (gel) dans un flacon contenant 90 ml de diluant (ceci est une dilution au 1/10). Ensuite, Ensemencer en profondeur 2 boîtes Pétri stériles avec 1 ml dans chacune pour la dilution de 1/10. Par la suite, ajouter 10 à 15 ml de milieu de culture (gélose PCA et Sabouraud) porté à une température de 44 à 48°C à chaque boîtes, bien homogénéiser pour une meilleure dispersion .ensuite incuber comme suit :

- 1 boîtes (dilution 1/10) à 32°C pendant 72+6 h pour détecter les bactéries aérobies mésophiles (milieu de culture sélectif Agar Plate –Count) .normes de germe totaux <1000 micro-organisme
- 1 boîtes (dilution 1/10) à 22°C pendant 5 jours pour détecter les levures et moisissures (milieu sélectif Agar Sabouraud) norme de levures et moisissure <1000 micro-organisme.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Caractérisation physico-chimique du gel nettoyant exfoliant :

L'analyse sensorielle du gel formulé a présenté les propriétés suivantes :

Tableau V.1 : propriétés organoleptiques du gel formulé

Les résultats obtenus des propriétés physico-chimiques des différents gels formulés sont

Caractère organoleptique	Couleur	Aspect	Touché	Odeur	Sensation
Gel formulé	Opaque	Gel	Gluant	Géranium rosat	Fraicheur

regroupés dans le tableau V.2.1 :

Tableau V.2.1. propriétés physico-chimiques des formulations réalisées

Formulations	pH	Viscosité (Pas.s)	Densité
Gel de référence	6,50 < pH < 6,80	15000 < η < 25000	0,9 < d < 1
Carbopol	6,88	15,000	0,91
Xanthane	6,52	2000	0,89
CMC	7	1000	0,95
Carbopol + CMC	6,82	13,500	0,85
Carbopol + xanthane	6,52	14,400	0,9
Xanthane + CMC	6,66	7000	0,91
Carbopol+xanthane+carbopol	6,78	18,000	0,98

Les valeurs du pH des différentes formulations sont relativement constantes, comprises entre ($6.50 \leq \text{pH} \leq 7$).

On préconise l'utilisation de soins cosmétiques au pH physiologique, c'est-à-dire neutre, égal à 7. Cela affecte le film hydrolipidique de la peau, qui est légèrement acide : ce film très fin se compose d'eau et de lipides, provenant du sébum, de la sueur et des cellules cornées.

Un pH neutre n'assèche pas la peau et il est idéal en tant que produit de toilette régulier. Les produits au pH physiologique conduisent à la destruction de la régulation naturelle de la peau. Sachant que la peau est normalement légèrement acide, ce qui lui permet de développer une protection plus efficace contre les attaques naturelles et permanentes des micro-organismes avec lesquels elle est quotidiennement en contact. Son pH, quand elle est en bonne santé, se situe le plus souvent dans une fourchette allant de 5,0 à 5,5.

Cette protection naturelle se construit peu à peu, au fil du temps : le pH de la peau d'un bébé est proche de 7, pour atteindre une valeur aux environs de 5,5 à la puberté.

Le pH des peaux dites normales avoisine donc les 5,5, les peaux sèches sont plus acides ($\text{pH} < 5,5$), les peaux grasses plus alcalines ($\text{pH} > 5,5$). En règle générale, les **gels** sont des nettoyants qui s'utilisent et se rincent à l'eau et ils correspondent davantage aux peaux mixtes à grasses.

Les peaux mixtes à grasses se caractérisent par un excès de production de sébum qui brouille le teint, bouche les pores et crée des imperfections telles que points noirs et papules.

Le gel nettoyant nettoie le visage sans dessécher tout en éliminant cet excès de sébum. Il respecte le film hydrolipidique de la peau grâce à une association de bases lavantes douces sans savon et exfolie en douceur. Le teint retrouve sa netteté.

La mesure de la viscosité a montré que les gels formulés à base de xanthane uniquement est de l'ordre de 2000 Pas.s inférieur à celui du produit de référence.

La gomme xanthane est un gélifiant et un épaississant des phases aqueuses. Elle permet de modifier la viscosité et la texture des phases aqueuses. D'origine naturelle, la gomme xanthane est souvent utilisée pour concevoir des gels aqueux transparents. À moins de 0.5%, elle permet également d'augmenter significativement la stabilité de vos produits utilisés pour tous types de peaux (particulièrement les peaux grasses).

La mesure de la viscosité a montré que les gels formulés à base de carboxyméthyl cellulose uniquement est de l'ordre de 1000 poise inférieur à celui du produit de référence (15000Pas.s).

Les dérivés cellulosiques telle que le CMC joue un rôle d'un gélifiant hydrophile. Ce gélifiant d'origine naturelle permet de réaliser de beaux gels aqueux parfaitement transparents. Elle apportera un touché doux et glissant très agréable aux préparations

La mesure de la viscosité des gels à base de carbopol uniquement est de l'ordre de 15000 poise. Le carbopol est un polymère utilisé comme agent viscosifiant et stabilisant dans la formulation des produits cosmétiques. Il est susceptible de former des gels en solution aqueuse grâce à ses propriétés hydrophiles.

Cependant, l'ajout de xanthane à la formulation à base de carbopol a diminué légèrement sa viscosité (14,400Pas.s), ce phénomène est aussi observé avec l'ajout du polymère CMC) la formule à base de carbopol (13,500 Pas.s).

Cependant l'utilisation des trois polymères dans la même formule a augmenté la viscosité du gel à 18000 poise (Tableau V.2.1).

La formulation a été répétée trois fois et les propriétés physico-chimiques sont similaire de la formule 7.

Tableau V.2.2 valeurs obtenue du gel formulé et le gel de référence

ESSAIS	pH _{moy}	Viscosité _{moy} (poise)	Densité _{moy}
Gel de référence	6.77	20000	0.99
Gel formulé	6.79	19000	0.99

V.2 Etude microscopique :

L'examen microscopique a été effectué sur notre échantillon à l'aide d'un microscope optique (Figure V.3). L'examen de cette figure montre une structure homogène, des gouttelettes fines bien dispersés et absence de phénomène de coalescence, avec apparition des bulles d'air.

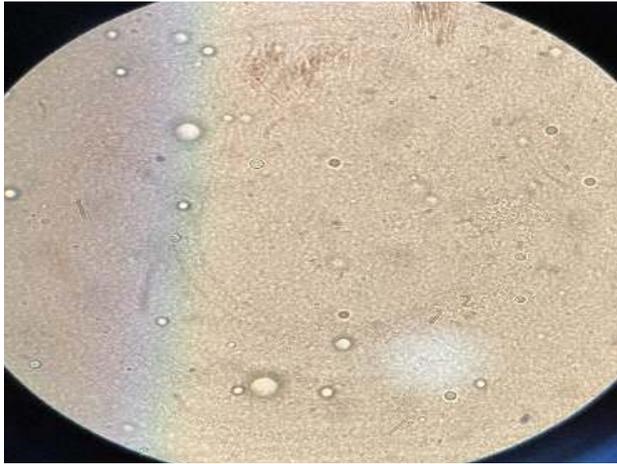


Figure V.3 structure microscopique du gel formulé

V.3 Etude du comportement rhéologique des gels :

Au cours de cette étude, nous avons tracé des rhéogrammes afin de décrire le comportement de nos formulations en fonction de l'agitation et de la vitesse de cisaillement.

V.3.1 Etude d'écoulement des gels :

Dans cette étude on a fait varier la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement (échelle logarithmique), à très faible cisaillement et au début de l'étude, on donne des temps très rapprochés pour permettre au produit de subir une déstructuration suivis par un état d'équilibre qui nécessite un temps.

La viscosité est une propriété importante des fluides qui décrit une résistance des liquides à l'écoulement et qui est liée à la friction interne qui a lieu dans le fluide.

La figure (V.3) représente les courbes d'écoulement en termes de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. L'examen de cette figure montre que le gel formulé est un fluide non newtonien, où la viscosité diminue lorsque le gradient de vitesse augmente.

On remarque que la viscosité est élevée à de faibles gradients de vitesse pour empêcher toute sédimentation ou affaissement, mais elle se délaie à des gradients de vitesse plus élevés afin de faciliter l'application ou le traitement. Par conséquent, une seule mesure de viscosité ne suffit pas pour décrire la viscosité de ces matériaux, et la viscosité doit être mesurée sur une gamme de contraintes de cisaillement ou de gradients de vitesse.

A travers cette figure, on observe la présence des trois zones : la première correspond une zone au comportement newtonien dans la gamme de cisaillement $<0.01 \text{ s}^{-1}$, une deuxième zones rhéofluidifiante et l'apparition d'une troisième zone au fort cisaillement.

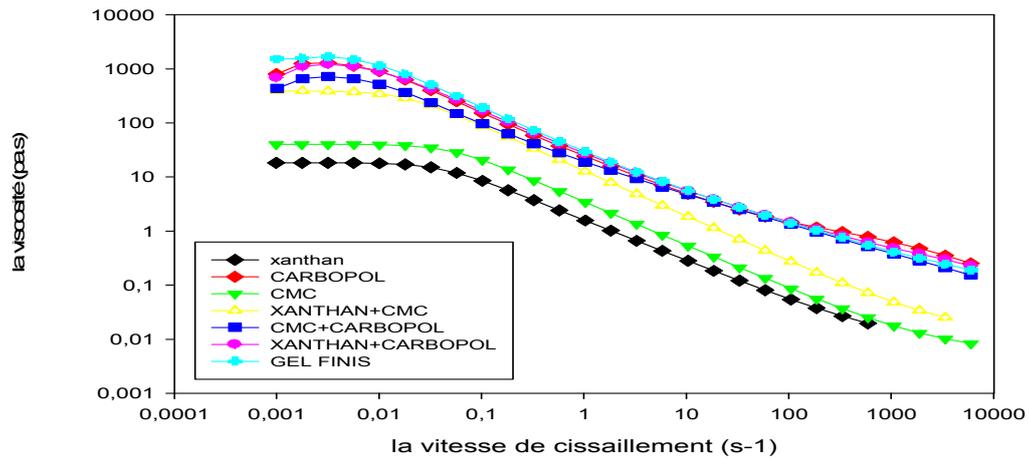
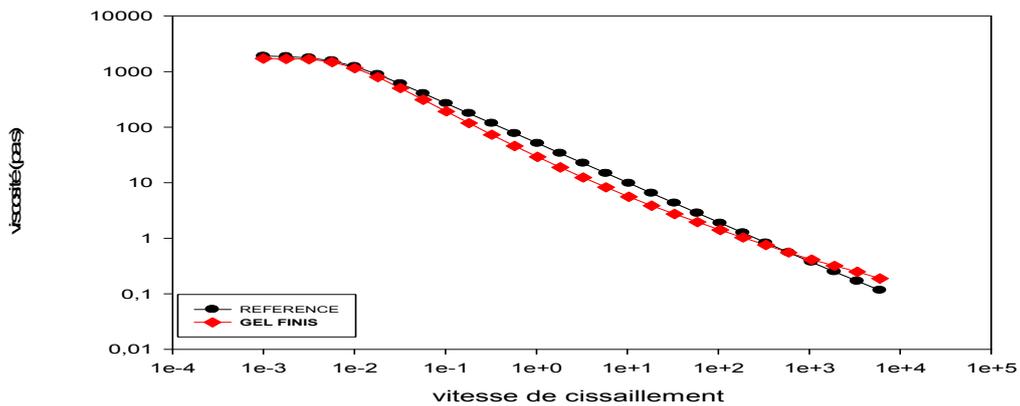


Figure V.3 Courbes d'écoulement des gels formulées en fonction de la vitesse de cisaillement

La figure (V.5) présente la courbe d'écoulement du gel formulé et de la référence. L'allure de cette courbe est similaire à celle du produit de référence ainsi que le gel formulé à base de bio polymère et le Carbopol.



FigureV.5 .Courbe d'écoulement du gel formulé et du gel de référence.

La modélisation rhéologique des courbes d'écoulement expérimentales par le modèle de Cross et le modèle de Carreau permet de faire ressortir des paramètres caractéristiques représentatifs du comportement des gels formulés et de produit de référence.

L'équation du modèle de Carreau est sous la forme :

$$(\eta - \eta_{\infty}) = \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{(1 + (k \cdot \dot{\gamma})^2)^b}$$

L'équation du modèle de Cross est sous la forme :

$$(\eta - \eta_{\infty}) = \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{(1 + (k \cdot \dot{\gamma})^n)^b}$$

Où :

K : est le temps caractéristique nécessaire pour obtenir un début de déstructuration et donc un comportement rhéofluidifiant de la suspension. Nous préférons substituer ce paramètre par son inverse, qui a la dimension d'une vitesse de cisaillement, défini comme étant la vitesse de cisaillement critique. $1/K$ est $\dot{\gamma}$ critique nécessaire pour vaincre la structure et provoque une déstructuration partielle de la dispersion.

η_0 : La viscosité du palier newtonien à faible taux de cisaillement.

η_{∞} : La viscosité du deuxième plateau newtonien à taux de cisaillement élevé.

n : Indice de loi de puissance.

Les paramètres de la modélisation rhéologique des différents essais et ceux du produit de référence par les deux modèles ainsi que la qualité de l'ajustement qui est donnée par la valeur du coefficient de détermination R^2 sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau V.3 paramètres rhéologiques des deux modules du produit de référence et du gel fini

Paramètre/ échantillon	Modèle de Carreau					Modèle de Cross				
	η_0 (pa.s)	η_{∞} (pa.s)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	B	R^2	η_0	η_{∞}	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	B	R^2
GR	1908,1 85	12,402	147,16 3	0,371	99,72 %	2084, 63	20,03	59,72	1,117	96%
GC	1135,9 66	16,682	69,202	0,574	95%	1196, 88	21,35	5,989	5,442	98%
GX	8,7085	17,707	0,0162	2,384	95%	15,36	17,8	0,82	0,77	97%
GCMC	39,972	11,395	8,734	2,178	95%	23,75	2,70	0,000 195	5,766	97%
GC +GCMC	625,34 9	15,939	61,314	0,595	95%	412,8 4	14,63	9,362	2,517 6	96%
Carbo xanthan +	1040,7 16	16,686	59,154	0,564	95%	1088, 58	21,288	4,568	5,841	93,47 %
GX	407,02	13,551	58,919	0,521	93%	15,36	15,36	15,36	15,36	96%

+GCMC	3									
GF	1619,6 45	16,057	92,915	0,511	99.24 %	1738, 46	21,89	18,65 8	2,439	98,85

D'après les résultats présentés sur le tableau V.3 on remarque que :

Les coefficients de détermination R^2 sont proches de 1, justifiant le choix du modèle de Carreau qui répond le mieux aux résultats expérimentaux obtenus par les courbes d'écoulement des différents essais.

Il apparaît clairement que l'allure de la courbe d'écoulement de la solution contenant 0.2% de xanthane ; 0.4% ; de CMC et 0.4% de carbopol est similaire à celui du produit de référence, ces courbes obéissent au même modèle rhéologique et ayant les mêmes valeurs des paramètres rhéologiques.

VI.5. Propriétés viscoélastiques en balayage de fréquence des Gels :

Sur la figure (V.5) sont représentés les courbes typiques de l'évolution des modules G' et G'' , dans la plage de fréquence de 0.01 à 1000 rad/s. La déformation de cisaillement a été fixée à 0.1%, pour s'assurer que les expériences s'effectuent dans le domaine du LVE (Liner Viscoélastique région).

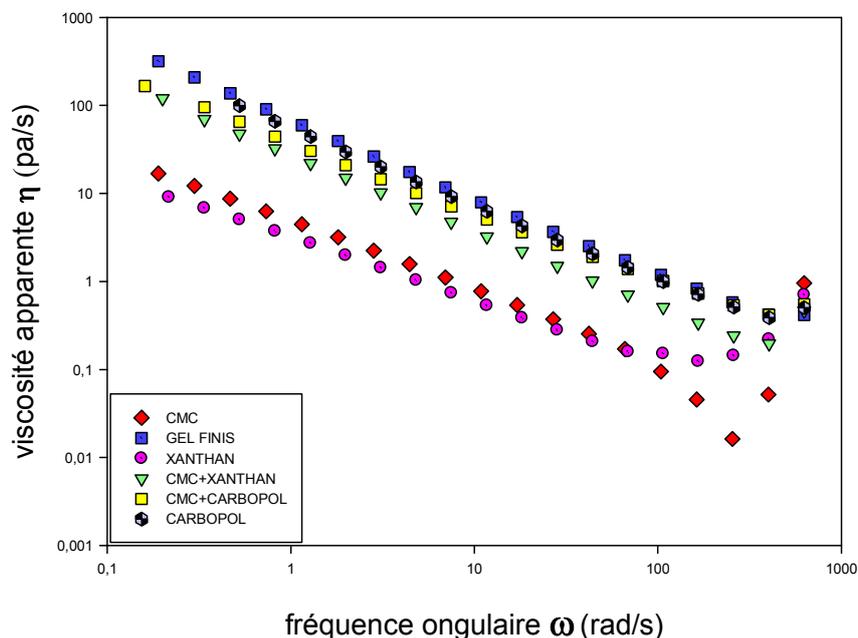


Figure V.4: Comportement viscoélastique en rampe de fréquence typique des gels formulés

La figure V.5. montre la variation de la viscosité en fonction de la fréquence. On remarque que tous les gels ont la même allure rhéologique ; la variation de la viscosité en fonction de la fréquence est la même pour tous les gels quel que soit leur composition en polymères. De plus, les gels à base de CMC, Xanthan, Carbopol.

IV.4.1 Etude de la stabilité :

La figure (V.6) montre l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence dans le domaine linéaire ($\gamma = 1\%$). Le gel présente un comportement de fluide purement rigide ($G' > G''$) dans tout le domaine de fréquence étudié, ce qui démontre la stabilité de notre gel au cours du temps.

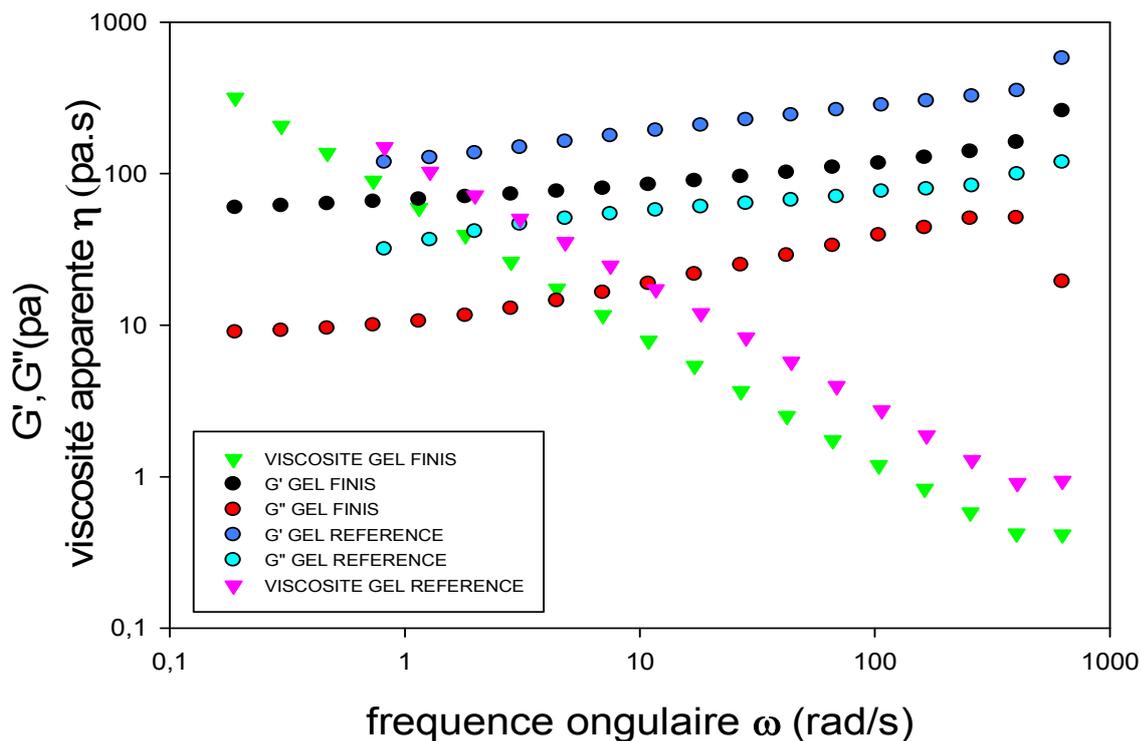


Figure V. 6 : Test de fréquence

Le module de conservation G' est supérieur au module de perte G'' et cela dans tout le domaine de la fréquence. ceci impose le caractère gel. A basse fréquence [0.1-1] les niveaux de G' , G'' sont presque les mêmes et ne dépendent pas de la fréquence. A partir de 1 rad.s les niveaux G' , G'' augmente avec l'augmentation de la fréquence.

A l'issue des résultats, on peut conclure que le gel final composé de 0.4% de Carbopol, 0.4% de CMC, et 0.2% de Xanthan. Néanmoins, on remarque la présence du palier au niveau du module de conservation aux faibles fréquences et même une augmentation qui laisse présager une stabilité potentielle dans le long terme. Ce qui est souhaitable pour les gels nettoyants prêt à être étaler sur visage.

IV.7 Interprétation des résultats microbienne :

Les figures suivantes montrent l'absence d'effet antibactérien (EA) et absences de germe du gel formulé.

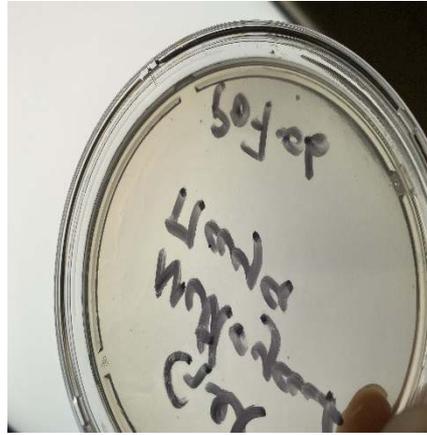
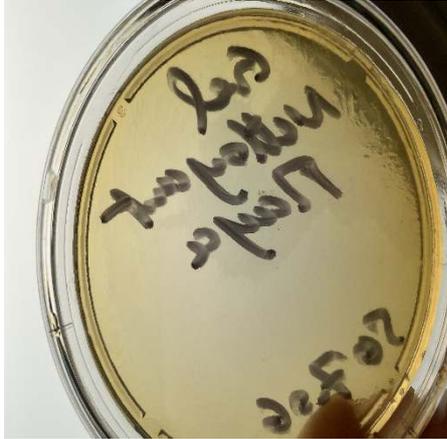


Figure V.1 Gélose PCA après 3 jours

FigureV.2. Gélose sabouraud après 5 jours

D'après les résultats obtenus dans un milieu gélose PCA avec incubation à 32°C et après 3 jours nous remarquons l'absence de germes totaux.

Dans un milieu gélose Sabouraud par incubation à 24 °C et après 5 jours nous remarquons l'absence de levures et moisissures. Notre gel et donc bien conforme.

Conclusion :

Dans ce travail nous nous sommes intéressées à l'incorporation de ces bios polymères avec le Carbopol dans la formulation d'un gel nettoyant exfoliant ayant les mêmes propriétés rhéologiques et physico-chimiques que le produit de référence.

Le gel formulé est à base de polymère tel que le Carbopol et les biopolymères tels que le xanthan et le CMC, doté de bonnes propriétés gélifiantes et rarement employé dans de telles préparations cosmétiques.

D'après les caractéristiques physico-chimique du gel nous avons obtenue un gel de pH presque neutre qui est un idéal pour la peau .avec une viscosité similaire a celle de notre gel de référencee

L'étude microscopique nous a permis d'observé l'homogénéité de notre gel et l'absence du phénomène de coalescence .

D'après l'étude rhéologique des gels nous avons obtenue des gels rhéofluidifiant avec un comportement non-newtonien qui obéissent au modèle de carreau ayant les mêmes paramètres rhéologiques

Les résultats obtenus ont montré que ces caractéristiques du gel finis sont proches de celle du gel de référence et que ce gel finis à montrer une stabilité dans le temps .

Cette caractérisation a été suivi par une étude microbiologique du gel nettoyant formulé ce qui a montré d'avoir un gel conforme .

Liste des références :

- 1 Y. Bar-Cohen, Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges, SPIE Press (2001).
- 2 Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, Polymer gels, Journal of macromolecular science Part CPolymer reviews 44 (2004) 87–112.
- 3 Y. Osada, J.P. Gong, Soft and wet materials: Polymer gels, Advanced materials 10 (1998) 827 – 837.
- 4 M. Barrow, McGraw-Hill, Physical chemistry, Gordon 4th Edition (1979).
- 5 P.J. Flory, Principles of polymer chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY (1953).
- 3 Y. Osada, J.P. Gong, Soft and wet materials: Polymer gels, Advanced materials 10 (1998) 827 – 837.
- 4 M. Barrow, McGraw-Hill, Physical chemistry, Gordon 4th Edition (1979).
- 5 P.J. Flory, Principles of polymer chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY (1953).
- 6 G. Miquelard-Garnier, Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes, Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2007).
- 7 P.G. de Gennes, Scaling concepts in polymer physics; Cornell University Press: Ithaca, NY (1979).
- 8 [Durand 1990] D. Durand, “Les réseaux macromoléculaires et les gels”, Groupe français d'étude et d'application des polymères, chap 5, 121-182, 1990
- 9 Guillaume MIQUELARD-GARNIER, “synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes”, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- 10 B. Cabane, S. Hénon, Liquide Solution dispersion, émulsion, gels, Belin (2003).
- 11 S. Wu, H. Li, JP. Chen, Modeling investigation of volume variation kinetics of fast response hydrogels, Journal of macromolecular science Part C-Polymer reviews 44 (2004) 113–130.
- 12 [Baker 1949] W.O. Baker., Ind. Eng. Chem. 41, 511, 1949.
- 13 [Staudinger 1935] H. Staudinger, E. Husemann, Ber. 68, 1618, 1935.
- 14 [Funke 1988] W.E. Funke., J. Coat. Tech., 69, 767, 1988.
- 15 [Antonietti 1988] M. Antonietti, Angew.Chem., 100 (12), 1813, 1988.
- 16 [Kunz 1986] D. Kunz and W. Burchard., Colloid Polym. Sci., 264, 498, 1986
- 17 [Pelton 1986] R.H. Pelton and P. Chibante., Colloids Surfaces, 20, 247, 1986.
- 18 [Hirose 1987] Y. Hirose, T. Amiya, Y. Hirokawa and T. Tanaka, Macromol., 20 (1987) 1342
- 19 [Sawai 1991] T. Sawai et al, Macromolecules, 24, 2117, 1991.
- 20 [Sawai 1991b] T. Sawai, H. Shinohara, Y. Ikariyama, M. Aizawa., J. Electroanal.Chem., 297, 399, 1991.
- 21 [Tanaka 1982] T. Tanaka, I. Nishio, S. Sun and S. Ueno-Nishio, Science, 218, 467, 1982.
- 22 [Park 1993] T.G. Park and A.S. Hoffman., Macromolecules, 26, 5045, 1993.
- 23 [McPhee 1993] W. McPhee, K.C. Tam and R.H. Pelton., J. Colloid Interface Sci., 156, 24, 1993.
- 24 [Pelton 2000] R. Pelton., Adv. Colloid Interface Sci., 85, 1, 2000.
- 25 [Kausar 2007] N. Kausar, B.Z. Chowdhry, M. Snowden., ‘Microgels from Smart Polymers.In Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine’; I. Galaev, B. Mattiasson, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL., pp 138-169, 2007.
- 26 [Okay 2007] O. Okay, O. ‘Macroporous Hydrogels from Smart Polymers. In Smart

- Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine; I. Galaev, B. Mattiasson, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, pp 269-293, 2007.
- 27** [Hentze 2002] H.-P.Hentze, M. Antonietti., *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90, 27,
- 28** Tsubaki, Y. and Noda, I. (1990). *Fragrance J., Jpn.* 5: 27
- 29B.** Cabane, S. Hénon, *Liquide Solution dispersion, émulsion, gels*, Belin (2003).
- 30** S. Wu, H. Li, JP. Chen, Modeling investigation of volume variation kinetics of fast response hydrogels, *Journal of macromolecular science Part C-Polymer reviews* 44 (2004)
- 31** Illustrations : site internet chem.yorku
- 32** Illustration : site internet sciweb.hfcc.net
- 33** E. Favre, *Phénomènes de transport et transferts dans les milieux multiconstituants*,
- 34** Polycopié de co UNIVERSALIS. *Chimie*. In : *UNIVERSALIS* [en ligne]. Xavier DUVAL, 2014, [consulté le 12 Octobre 2014].. Disponible sur : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/adsorption> urs de 3ème année (2002)
- 35**Korsmeyer, R.W., and Peppas, N.A. (1984).*J. Controlled Release* 1: 89.
- 36** Segot-Chicq, S., and Peppas, N.A. (1986).*J. Controlled Release* 3: 193.
- 37** Hoffman, A.S., Afrassiabi, A., and Dong, L.C. (1986).*J. Controlled Release* 4: 213.
- 38** Bae, Y.H., Okano, T., Hsu, R., and Kim, S.W. (1987): *Makromol. Chem. Rapid*
- 39** Rodd A.B., Dunstan D.E. and Boger.D.V., (2000). « Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology » *Carbohydrate Polymers* 42 (02),p.159-
- 40**site internet science direct
- 41**Caruso, M., Currò, S., Las Casas, G., La Malfa, S., Gentile, A., 2010. Microsatellite markers help to assess genetic diversity among *Opuntiaficusindica* cultivated genotypes and their relation with related species. *Plant systematics and evolution* 290,85-97.
- 42**Felkai-Haddache, L., Dahmoune, F., Remini, H., Lefsih, K., Mouni, L., Madani, K., 2016.Microwave optimization of mucilage extraction from *Opuntiaficusindica* Cladodes.*International journal of biological macromolecules* 84,24-30.
- 43** Gheribi, R., Puchot, L., Verge, P., Jaoued-Grayaa, N., Mezni, M., Habibi, Y., Khwaldia, K., 2018. Development of plasticized edible films from *Opuntiaficus-indica* mucilage: A comparative study of various polyol plasticizers. *Carbohydrate polymers* 190, 204-211.
- 44**Adjeroud, N., Dahmoune, F., Merzouk, B., Leclerc, J.-P., Madani, K., 2015. Improvement of electrocoagulation–electroflotation treatment of effluent by addition of *Opuntiaficusindica* pad juice. *Separation and Purification Technology* 144,168-176.
- 45** V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M.Toselli and M. Fiorini, *Polymer*, Vol. 38, 201,(1997).
- 46**W. J. WORK, K. HORIE, et al. « Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials », *Pure Appl. chem.*, Vol. 76, N° 11, (2004), pp:1985-2007
- 47** S.DattaandD.J.Lohse, ‘polymericcompatibilizers’. *UsesandBenefitsin polymer Blends*. New York, 1996, P. 531 – 586.
- Adjeroud, N., Elabbas, S., Merzouk, B., Hammoui, Y., Felkai-Haddache, L., Remini, H., Leclerc, J.-P., Madani, K., 2018. Effect of *Opuntiaficusindica* mucilage on copper removal from water by electrocoagulation-electroflotationtechnique.*Journal of ElectroanalyticalChemistry*.
- 52** Rhéologie et viscosité _ de la formulation à l’usage de produit (en ligne) disponible : www.malvern.com/produit