

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Blida 1
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire de fin d'étude
Pour L'obtention du diplôme de Master
Option : Chimie appliquée

**Thème : Elaboration et développement de capsule
synthétique pour lave-vaisselle : une approche innovante et
écologique**

Réalisé par : AHMED MESSAOUD Manar
HASSANI Amina

Soutenu : le 03-07-2024, devant le jury :

Dr. BESSI Assia	MCB	USDB1	Président
Dr. BOUMESSAIDIA Selmane	MCB	USDB1	Examineur
Dr. BELAFRIEKH Abderahmane	MCB	USDB1	Promoteur
Mr. AIT YAHIA Ahmed	MAA	USDB1	Co- Promoteur

Promotion 2023-2024

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير كبسولات غسلية الأطباق "الكل في واحد"، مغلقة بغشاء قابل للتحلل وقابل للذوبان في الماء يعتمد على كحول البولي فينيل ، من أجل مواجهة التحديات الحالية لسوق المنتجات المنزلية. يهدف هذا المشروع إلى إحداث ثورة في هذا القطاع من خلال تحسين استقرار وكفاءة الكبسولات مع تقليل تأثيرها البيئي. وبالتالي، فإننا نقدم بديلاً مستداماً للتغليف البلاستيكي التقليدي، بما يتماشى مع المخاوف المتزايدة بشأن الاستدامة والحد من النفايات .

الكلمات المفتاحية: صياغة، منظف، كبسولة، فيلم، PVA

Résumé

L'objectif de cette étude est de développer des capsules pour lave-vaisselle "tout-en-un", encapsulées dans un film hydrosoluble biodégradable à base de d'alcool polyvinylique, afin de répondre aux défis actuels du marché des produits ménagers. Ce projet vise à révolutionner le secteur en améliorant la stabilité et l'efficacité des capsules tout en réduisant leur impact environnemental. Nous proposons ainsi une alternative durable aux emballages traditionnels en plastique, en accord avec les préoccupations croissantes pour la durabilité et la réduction des déchets.

Mots clé : Formulation, Détergent, capsule, film, PVA

Abstract

The objective of this study is to develop "all-in-one" dishwasher capsules encapsulated in a biodegradable water-soluble film based on Polyvinyl Alcohol, to address the current challenges in the household products market. This project aims to revolutionize the sector by improving the stability and efficiency of the capsules while reducing their environmental impact. We propose a sustainable alternative to traditional plastic packaging, in line with growing concerns for sustainability and waste reduction.

Keywords: Formulation, Detergent, Capsule, Film, PVA

Remerciements

*Ce jour marque la fin d'une longue période d'étude à l'université **Saad Dahleb Blida**.*

En cette mémorable occasion nous tenons à remercier Dieu qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

*Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui nous ont aidés à élaborer cette mémoire et en particulier notre promoteur **Dr. BELAFRIEKH** et notre Co-promoteur **Mr. AITYAHIA** pour leur conseils et orientations.*

Nous tenons également à remercier les honorables membres du jury, pour l'honneur qu'ils nous ont accordés en acceptant d'évaluer notre travail.

*Nous remercions aussi l'ensemble des enseignants du département de **Chimie** qui ont contribué à notre formation master en **Chimie Appliqués**.*

*Nous tenons à témoigner nos respects et nos reconnaissances à **Mr. RASSET** pour nous avoir aidés et consacrés de son temps malgré toutes ses responsabilités.*

Nous remercions vivement ceux ou celles qui nous ont apportés leur soutien et qui nous ont aidé de loin ou de près pour l'achèvement de ce projet.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail

A ma chère Maman aucun mot ne peut exprimer l'amour et le respect que j'ai pour cette femme si patiente, ses prières et ses bénédictions m'ont accompagné durant toutes mes années d'étude.

Que dieu te protèges et préserve ta santé.

A la mémoire de mon cher PaPa LAZHAR,

Qui est toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je te dédie aujourd'hui ma réussite.

A mon cher Frère ABDE RAHMANE

A ma chère sœur KHAOUJA.

A ma chère amie MAROUA.

A Ma chère binôme MANAR,

HASSANIM AMINA.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail

A la mémoire de mon cher PaPa ALI.

Qui est toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je te dédie aujourd'hui ma réussite.

À ma chère Maman aucun mot ne peut exprimer l'amour et le respect que j'ai pour cette femme si patiente, ses prières et ses bénédictions m'ont accompagné durant toutes mes années d'étude.

Que dieu te protèges et préserve ta santé.

A mes chers Frères ISLEM et MOHAMED.

A mes chères sœurs DOUAA et DJIHAN.

A ma chère nièce LOUDJAYEN.

A mes chères amies ANFEL, OUARDA, AMEL

A Ma chère binôme AMINA.

AHMED MESSAOUD MANAR,

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Réaction du TAED avec le peroxyde d'hydrogène pour former de l'acide peracétique.....	16
Figure I.2 : Représente des pastilles pour lave-vaisselle	26
Figure I.3: Représente des Tablettes multicouches... ..	26
Figure I.4 : Représente une tablette à 3 compartiments.....	28
Figure I.5 : Représente capsule gel 3 en 1.....	29
Figure I.6 : Structure de l'alcool polyvinylique.....	35
Figure I.7 : Polymérisation de l'acétate de vinyle.	35
Figure I.8 : Préparation du polyvinyle alcool par transestérification saponification.....	36
Figure I.9 : Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse.	36
Figure II. 1: Etapes de préparation de film.	41
Figure II. 2: Représente le pied à coulisse	42
Figure II. 3 : Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FIR)	43
Figure II. 4 : MEB FEI quanta 650.	43
Figure II. 5 : Dispositif de diffraction des rayons X (DRX).....	44
Figure II. 6 : Image représentant le rhéomètre.....	45
Figure II. 7 : Représente teste d'éclatement.	45
Figure III. 1 : Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) des trois Films.	48
Figure III. 2 : Spectre de Diffraction des Rayons X (XRD) de film 1.....	49
Figure III. 3 : Spectre de Diffraction des Rayons X (XRD) de film 2.....	50
Figure III. 4 : Spectre de Diffraction des Rayons X (XRD) de film 3.....	50
Figure III. 5 : Courbe viscoélasticité de film 1.....	50
Figure III. 6 : Courbe de viscoélasticité de film 2.....	51
Figure III. 7 : Courbe de viscoélasticité de film 3.....	51
Figure III. 8 : Microscopie électronique à balayage de film 1.....	52
Figure III. 9 : Microscopie électronique à balayage de film 2... ..	52
Figure III. 10 : Microscopie électronique à balayage de film 3.....	52

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Composition de Sun poudre (Unilever) par ordre décroissant du pourcentage massique des ingrédients.	19
Tableau I.2 : Exemple de formules de poudres non irritantes avec phosphates.	20
Tableau I.3 : Exemple de formules de poudres non irritantes sans phosphates.....	21
Tableau I.4 : Exemple de formules de liquides conventionnels.....	22
Tableau I.5 : Formule typique d'une pastille détergente classique pour lave-vaisselle.....	24
Tableau I.6 : Formules typiques de pastilles détergentes 3 en 1 pour lave-vaisselle.....	27
Tableau I.7 : Composition du « Sun Gel Capsules Tout en Un » (Unilever) par ordre décroissant des pourcentages massiques des ingrédients.....	30
Tableau II.1 : Les composés utilisés avec leur rôle	39
Tableau II.2 : Les composés utilisés avec leur rôle	40
Tableau III.1 : Propriétés de PVA.	47
Tableau III.2 : Propriétés Sensorielles des films.	48
Tableau III.3 : Temps de d'éclatement.....	53

LISTE D'ABRÉVIATIONS

TPP : Tripolyphosphate de sodium

EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique

NTA : Acide nitrilotriacétique

NaClO : Hypochlorite de sodium (eau de Javel)

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

TAED : N, N, N', N'-Tetraacétyléthylenediamine

NaBO₂·H₂O : Borate de sodium monohydraté

NaBO₂·4H₂O : Borate de sodium tétrahydraté

pH - Potentiel Hydrogène

TPP - Triphosphate de sodium

PHA – Polyhydroxyalcanoates

PHB – Polyhydroxybutyrates

PLA – acide poly lactique

PCL – Polycaprolactone

PBS - Poly (butylène succinate)

PBSA - Poly (butylène succinate adipate)

PBST - Poly (butylène succinate téréphtalate)

PBAT - Poly (butylène adipate téréphtalate)

PVA - Alcool polyvinylique

PVAc - Polyacétate de vinyle

DMF - N, N-diméthylformamide

DMSO - Diméthylsulfoxyde

TABLE DES MATIERES

ملخص

RESEME

ABSTRACT

REMERCIEMENTS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION	10
I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I.1. Les détergents	11
I.1.1 Introduction	11
I.1.2. Principaux ingrédients de détergents	11
I.1.3. Détergents pour lave-vaisselle	17
I.1.4. Types de détergents pour lave-vaisselle	18
I.2. Revêtements biodégradables à base d'alcool polyvinylique	31
I.2.1. Introduction	31
I.2.2. Polymères biodégradables	31
I.2.3. Classification de polymères biodégradable	32
I.2.4. Poly (alcool vinylique) (PVA)	34
I.2.4.1. Alcool polyvinylique (PVA)	34
II : MATERIELS ET METHODES	38
II.1. Introduction	38
II.2. Matériels et méthodes	38
II.2.1. Matériels	38
II.2.1.1 Appairages	38
II.2.1.2 Produits chimiques	38
II.2.2 Méthodes	41
II.2.2.1 Préparation de films	41
II.2.2.2 Caractérisation de films.....	42
II.2.2.3. Préparation de poudres	45
III : RESULTAT ET DISCUSSION	47

TABLE DES MATIERES

III.1. Etude préliminaire du PVA	47
III.2. Préparation des films	47
III.3. Caractérisation des films obtenus.....	47
III.3.1 Propriétés Sensorielles	47
III.3.2. Temps de séchage	48
III.3.3. Epaisseur des films	48
III.3.4. Spectroscopie infrarouge	48
III.3.5. Diffraction des rayons X (XDR).....	49
III.3.6. Etude du comportement rhéologique	50
III.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	51
III.3.8. Temps d'éclatement de la capsule	53
Conclusion	54
Référence	55

Introduction

Introduction générale

Le marché des produits ménagers évolue rapidement, stimulé par une demande croissante en solutions pratiques et efficaces pour les tâches quotidiennes. Parmi ces produits, les capsules pour lave-vaisselle se distinguent par leur commodité et leur haute performance. Toutefois, les solutions actuelles rencontrent plusieurs limitations telles que la sensibilité à l'humidité, la fragilité pendant le transport et l'incapacité à intégrer certains ingrédients liquides.

Face à ces défis, notre projet vise à révolutionner le secteur avec des capsules pour lave-vaisselle "tout-en-un", encapsulées dans un film hydrosoluble biodégradable. Ce film innovant est conçu pour résister à l'humidité, assurant la stabilité et l'efficacité des tablettes de détergent jusqu'à leur utilisation. Sa robustesse prévient également les casses et désagréments pendant le transport, offrant ainsi une manipulation aisée et sécurisée.

En minimisant l'impact environnemental des emballages traditionnels en plastique, le film hydrosoluble biodégradable permet l'incorporation d'ingrédients liquides, ouvrant ainsi la voie à une plus grande flexibilité dans la formulation des capsules. Notre projet vise non seulement à améliorer la commodité pour les utilisateurs, mais aussi à répondre à une demande croissante pour des solutions respectueuses de l'environnement.

En intégrant un détergent, un sel régénérant et un agent de rinçage dans une seule capsule, notre produit offre une solution de nettoyage complète qui répond aux exigences des consommateurs modernes. Les capsules se dissolvent rapidement et complètement dans l'eau, libérant les agents nettoyants de manière efficace pour un lavage sans résidus.

Ce projet de capsules pour lave-vaisselle "tout-en-un" encapsulées dans un film hydrosoluble biodégradable représente une avancée significative dans le domaine des produits ménagers, combinant innovation technologique, préoccupation environnementale et praticité pour offrir une solution de premier choix aux consommateurs cherchant à simplifier leur routine de nettoyage tout en adoptant une approche durable.

La structure de ce travail est divisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse approfondie basée sur une recherche bibliographique, abordant les principes actifs des détergents pour lave-vaisselle, les différents types de détergents disponibles sur le marché, ainsi que les aspects des biopolymères et des polymères biodégradables. Nous examinerons en détail le polyvinyle alcool (PVA), en discutant de sa structure, de ses propriétés et des méthodes d'obtention.
- Le deuxième chapitre sera consacré à la description du matériel utilisé et des méthodes employées dans cette étude. Nous présenterons les techniques de caractérisation des films préparés ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour évaluer leurs performances.
- Le troisième chapitre illustrera les résultats obtenus lors des expérimentations, accompagnés d'une discussion approfondie et d'une interprétation des résultats. En conclusion, nous résumerons les points essentiels et les implications de notre étude.

Chapitre - I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les détergents

I.1.1 Introduction

Un détergent est un produit spécialement conçu pour le lavage doté des propriétés nécessaires pour nettoyer efficacement. Les nettoyeurs sont des mélanges de différents produits chimiques conçus pour éliminer la saleté des surfaces.

La norme ISO 862 donne la définition du détergent et le décrit comme un produit spécifiquement conçu pour le nettoyage selon les principes détergents. Les détergents sont constitués d'ingrédients essentiels, tels que des tensioactifs, et d'ingrédients supplémentaires, comme des adjuvants[1].

I.1.2. Principaux ingrédients de détergents

a. Tensioactifs

Les tensioactifs jouent un rôle moins central dans les formulations de détergents pour lave-vaisselle que dans les détergents à lessive[2]. Afin de répondre aux exigences spécifiques de cette application, le tensioactif utilisé doit posséder plusieurs propriétés fondamentales :

- Une capacité de mousse limitée est essentielle pour éviter une formation excessive de mousse dans le lave-vaisselle.
- Une bonne capacité de mouillage est nécessaire pour une répartition uniforme du détergent sur la surface de la vaisselle.
- Les propriétés antioxydants assurent la durabilité des tensioactifs pendant le processus de lavage.
- La biodégradabilité est importante pour réduire l'impact environnemental des produits.
- Une faible toxicité est essentielle pour garantir que les nettoyeurs peuvent être utilisés en toute sécurité dans l'environnement domestique.

Les tensioactifs amphotères et cationiques sont rarement préférés en raison de leur coût élevé et de leur incompatibilité avec certains autres ingrédients de la formulation. En revanche, certains tensioactifs anioniques, tels que les alkyléthersulfates, peuvent être

ajoutés en petites quantités pour contribuer à améliorer les performances globales du détergent, malgré leur capacité limitée à générer de la mousse[3]. Ainsi, dans les formulations de détergents pour lave-vaisselle, les tensioactifs non ioniques dominent souvent en raison de leur compatibilité avec d'autres ingrédients et de leur capacité à répondre aux besoins spécifiques de ce type de produit.

Les tensioactifs non ioniques utilisés dans les détergents pour lave-vaisselle sont généralement utilisés en raison de leur faible point de trouble. Ces tensioactifs se « désolubilisent » lorsque la température de lavage augmente, ce qui réduit considérablement le risque de formation de mousse. La capacité à former de la mousse est pratiquement nulle à des températures dépassant le point de trouble. La mousse dans le lave-vaisselle, souvent due à des résidus protéiniques, peut avoir un effet négatif sur les performances en réduisant la pression des jets d'eau et en augmentant le niveau de bruit, notamment en cas d'extrême, en provoquant une cavitation de la pompe de recyclage[2].

b. Agents anticalcaires : complexant, échangeurs d'ions, précipitants[2]

Lorsque le calcaire adhère à l'eau du robinet, l'efficacité nettoyante des tensioactifs contenus dans les détergents est altérée. Ce phénomène est particulièrement visible dans les savons qui réagissent avec le calcaire pour former des sels insolubles. Par conséquent, l'eau dure réduit l'efficacité globale des produits de nettoyage. On distingue trois types d'agents anticalcaires :

- **Les agents séquestrant** sont parmi les plus efficaces. Les ions calcium et magnésium sont chélatés par ces composés, formant des complexes hydrosolubles qui sont éliminés lors du rinçage. Le Tripolyphosphate de sodium (TPP), l'acide éthylène diaminetétraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), les gluconates, les sels de polycarboxylates et le citrate de sodium sont les principaux agents séquestrant.
- **Les échangeurs d'ions fonctionnent** en échangeant des ions sodium contre des ions calcium et magnésium. Les zéolithes, qui sont l'aluminosilicate de sodium et le silicate de sodium en couches, font partie de ces échangeurs d'ions.
- **Les précipitants** éliminent également les ions responsables de la dureté de l'eau en formant des composés de calcium insolubles. Pendant le processus de nettoyage, ces dépôts doivent être éliminés ainsi que les autres saletés présentes sur la surface

nettoyée. Des exemples d'agents de précipitation sont le carbonate de sodium et le silicate de sodium amorphe.

c. Tri polyphosphate de sodium (TPP), $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Largement considéré comme un excellent adjuvant pour les détergents à vaisselle[4][3] peut constituer jusqu'à 46% des formules de ces détergents. Son rôle est le plus important dans le processus de lavage de la vaisselle, car sans lui, l'efficacité du nettoyage sera considérablement réduite. Le TPP forme des complexes solubles avec les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) présents dans l'eau dure, répandant et mettant en suspension le sol et empêchant la redéposition.

Le TPP présente un effet synergique avec les tensioactifs anioniques en réduisant leur tension interfaciale et en augmentant le taux d'adsorption. Décompose la saleté contenant des protéines, maintient l'alcalinité et a des effets tampons excellents. Il joue un rôle important dans la réduction des concentrations de calcium libre en formant des complexes, ce qui limite la formation de dépôts sur la coupelle.

Cependant, l'hydrolyse à haute température convertit rapidement le TPP en orthophosphate, réduisant ainsi son efficacité. De plus, les phosphates contenant du TPP peuvent favoriser la croissance d'algues et l'eutrophisation des lacs et des rivières, ce qui peut avoir des effets négatifs sur l'environnement. C'est pour cette raison que de nombreuses formulations de détergents à vaisselle sont désormais disponibles avec ou sans Tripolyphosphate, dans le but de réduire leur impact environnemental.

- **Silicates** : après le (TPP), les silicates, parfois associés aux phosphates, sont les adjuvants les plus fréquemment utilisés. Ils combinent une excellente capacité à lier les ions calcium et magnésium avec un excellent pouvoir nettoyant grâce à une rétention alcaline élevée. Il possède également d'excellentes propriétés tampons, gardant la saleté en suspension et stable contre l'oxydation. Le silicate de sodium amorphe réagit avec les ions calcium et magnésium par précipitation, tandis que le silicate de sodium en feuilles adoucit l'eau en échangeant les ions sodium (Na^+) avec des ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}), ce qui entraîne des particules qui se dispersent spontanément dans l'eau.
- **Zéolithe** : aluminosilicate de sodium, fonctionne également par échange d'ions et constitue une alternative intéressante au tripolyphosphate, notamment dans les pays

où le TPP est interdit. Cependant, sa faible solubilité dans l'eau provoque la formation de dépôts sur la vaisselle, limitant son utilisation comme détergent à vaisselle. Ce problème peut être atténué en introduisant des dispersants polycarboxylates dans la formulation.

d. Carbonate de sodium

Il joue deux rôles dans le lave-vaisselle :

- **Le rôle tampon** du carbonate de sodium est de produire de l'alcalinité en libérant des ions hydroxydes dans une solution aqueuse. Par exemple, un pH de 11,6 est produit par une concentration de 0,05 M de Na_2CO_3 par litre. Cependant, le silicate est souvent la principale source d'alcalinité dans les formulations pour le lavage de la vaisselle en machine.
- **Le rôle d'adoucisseur d'eau** : L'ajout de carbonate à une solution de TPP diminue la concentration en calcium libre dans des conditions où la solution est "un derbuilt" (c'est-à-dire en présence d'eau dure et à faible dosage). Cependant, la présence de carbonate n'a pas d'effet sur la concentration en calcium libre dans un milieu "built". Ces agents, ou leurs mélanges, permettent d'obtenir une excellente stabilité des produits finis sans affecter le taux de décomposition de l'hypochlorite pendant le stockage.

e. Acides

- **L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)** : est peu biodégradable sous sa forme de sel de sodium. En raison de sa faible capacité d'adsorption et de sa bonne solubilité dans l'eau, sa concentration dans l'eau augmente rapidement. Bien que l'EDTA lui-même ne soit pas très toxique pour la vie aquatique, son principal inconvénient est qu'il se combine non seulement avec la chaux mais aussi avec de nombreux autres éléments tels que les métaux lourds et les micronutriments. Cela permet aux complexes formés entre les métaux lourds et l'EDTA d'entrer dans la chaîne alimentaire écologique.
- **L'acide nitrilotriacétique (NTA)** : forme des complexes relativement stables mais se dégrade plus facilement que l'EDTA. Cependant, il est considéré comme ayant le potentiel de causer le cancer.
- **Les polycarboxylates** : des substances dérivées de la pétrochimie, sont peu toxiques pour les milieux aquatiques mais ont une faible capacité à se décomposer.

Les types de faible poids moléculaire séquestrent et dispersent. En raison de leur plus grande concentration de groupes carboxylates par unité de monomère, les copolymères

D'acide acrylique/anhydride maléique sont généralement plus efficaces que les homopolymères d'acrylique. Les polycarboxylates modifiés hydrophobiquement ont une efficacité de nettoyage équivalente aux formules contenant des phosphates lorsqu'ils sont associés à certains agents complexant. Ces substances éliminent et dispersent les salissures hydrophobes, telles que les huiles et les graisses, dans l'eau. Le développement de nouveaux polycarboxylates synthétiques aux propriétés améliorées est favorisé par une meilleure compréhension de leur mode d'action à l'échelle moléculaire.

f. Agents de blanchiment comprennent les oxydants forts, les oxydants à base d'eau oxygénée et divers additifs.

Les agents de blanchiment[2][5] sont essentiels à l'élimination chimique des taches tenaces sur la vaisselle. Ils fonctionnent en oxydant les taches colorées (comme le café, le thé, l'herbe, les fruits et les légumes, etc.) pour les rendre incolores. Deux types d'agents de blanchiment sont généralement présents dans les formulations de détergents pour lave-vaisselle : l'eau de Javel ou l'hypochlorite de sodium (NaClO) et les composés peroxygénés.

- **Hypochlorite de sodium** ou NaClO est considéré comme un agent oxydant puissant qui élimine efficacement les résidus organiques. D'autre part, l'acide hypochloreux HClO , lorsqu'il n'est pas dissocié agit comme un biocide efficace contre divers micro-organismes tels que les bactéries, les virus et les moisissures. Cependant, son utilisation est fortement déconseillée en raison de sa tendance à réagir avec d'autres composés organiques et à produire des métabolites toxiques. De plus, les enzymes, les tensioactifs et même le citrate de sodium contenus dans la formulation peuvent être rapidement modifiés[6].
- **Agents de blanchiment peroxygénés** : tels que le **perborate** et le **percarbonate de sodium** sont recommandés car ils peuvent libérer du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur place. Le percarbonate de sodium (Na_2CO_3) est efficace même à basse température à partir de 20°C . Il est composé de soude et de peroxyde d'hydrogène. Le perborate (sous forme de $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ monohydraté ou de $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tétrahydraté) est principalement utilisé dans les détergents en poudre. Cependant,

son efficacité n'est notable qu'à partir de 60 °C, donc il est généralement combiné à des activateurs synthétiques comme le N, N, N', N'-Tetraacétyléthylenediamine (TAED). Ces activateurs réagissent avec les ions perhydroxyles (HOO⁻) pour former des peroxyacides plus puissants que l'eau oxygénée, notamment les acides peracétique et per-nonanoïque.

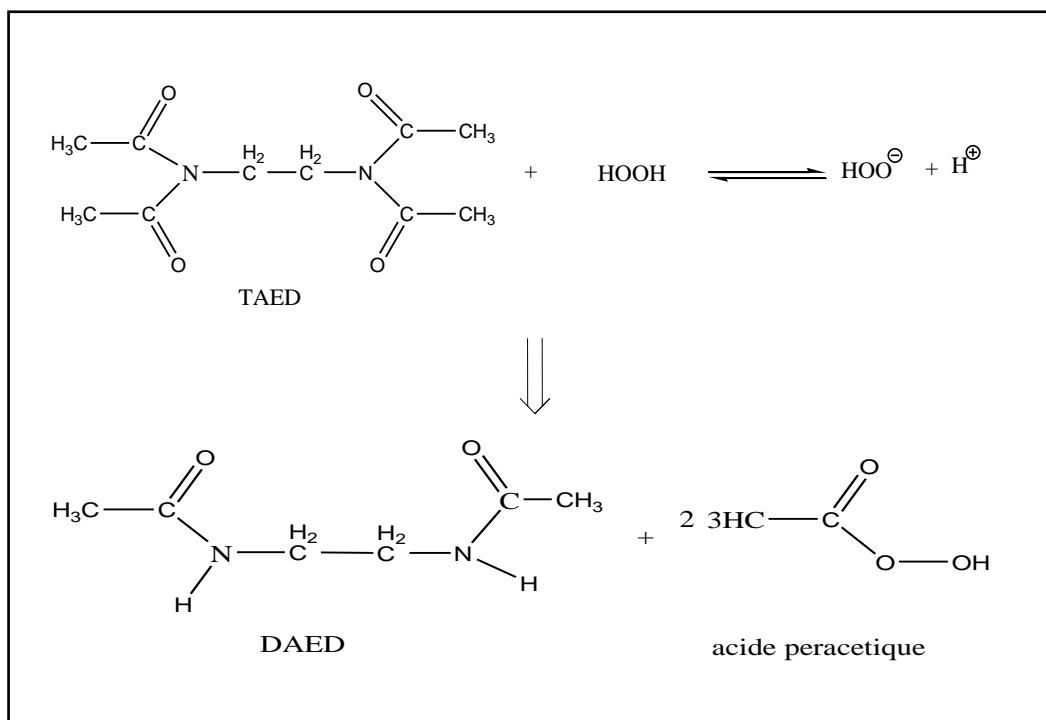


Figure I.1 : Réaction du TAED avec le peroxyde d'hydrogène pour former de l'acide peracétique.

g. Enzymes : protéases, lipases, amylases

Les enzymes[7][8] sont des protéines complexes produites par les bactéries, agissant comme des biocatalyseurs pour accélérer la décomposition des grosses molécules organiques présentes dans les salissures. Il convertit ces molécules en substances plus petites qui peuvent être facilement éliminées avec des détergents. Chaque enzyme cible spécifiquement une famille particulière de substrats. Pour cette raison, les produits de nettoyage microbiens contiennent souvent des mélanges d'enzymes qui produisent des effets différents. La production industrielle de protéases a débuté dans les années 1960 avec Novo Industries utilisant la fermentation microbienne.

Les produits pour lave-vaisselle contiennent principalement trois types d'enzymes :

- **Les protéases**, qui dégradent les protéines présentes dans des substances comme le lait, le sang ou les œufs, en brisant les liaisons peptidiques.
- **Les amylases**, qui ciblent les salissures à base d'amidon (comme les féculents) et les glucides, en rompant les liaisons éther internes entre les unités de glucose pour former des dextrines plus hydrosolubles.
- **Les lipases**, qui décomposent les graisses et les huiles en hydrolysant les liaisons esters.

Les enzymes sont des matières premières prometteuses car leur utilisation à doses minimales permet la production de produits concentrés et de comprimés. Il est entièrement biodégradable, ce qui en fait un choix respectueux de l'environnement. Les recherches en cours visent à améliorer les enzymes existantes en optimisant leur efficacité aux cycles courts et aux basses températures. Par ailleurs, de nouvelles souches sont développées pour traiter les salissures complexes, comme l'oxydase pour les taches difficiles à éliminer.

h. Colorants, pigments et parfums

Les produits contiennent généralement **des colorants** et **des pigments** qui servent à les différencier visuellement et à les rendre attrayants. Dans les tablettes notamment, ces éléments permettent de mettre en évidence certains composants actifs sous forme de grains colorés ou de distinguer différentes couches. En règle générale, la concentration en colorants est assez faible, généralement comprise entre 0,005 % et 0,01 %.

Les parfums sont ajoutés aux produits pour masquer les odeurs désagréables des aliments pendant le lavage et lors de l'ouverture du lave-vaisselle. Leur utilisation dans ce contexte diffère considérablement de celle dans les détergents pour le linge, car ils ne doivent pas laisser de résidus sur la vaisselle. Ces substances ne contribuent pas à l'action de nettoyage des produits ; leur fonction est principalement hédonique. Cependant, ils constituent un groupe souvent sous-estimé en termes de risques pour la santé et l'environnement. Les parfums synthétiques peuvent entraîner une bioaccumulation dans l'environnement ou chez l'utilisateur, ainsi que des réactions allergiques.

I.1.3. Détergents pour lave-vaisselle

La composition des détergents pour lave-vaisselle[9][10] est un domaine clé de recherche et de développement, visant à s'attaquer à un large éventail de salissures complexes tout en

garantissant des performances optimales sans mousse excessive. Contrairement aux produits pour lave-vaisselle manuels, ces formules sont conçues pour répondre aux exigences spécifiques des lave-vaisselle automatiques.

Les fonctions de base du détergent pour lave-vaisselle sont multiples et complexes. Il s'agit notamment d'adoucir l'eau pour éliminer le calcaire résiduel, d'éliminer, de décomposer et de maintenir les saletés en suspension, d'éliminer les taches colorées, d'éliminer les odeurs désagréables et de désinfecter la vaisselle. De plus, ces produits doivent donner à la vaisselle un aspect éclatant, en particulier à la verrerie fragile, tout en protégeant les objets et décorations délicates.

Le développement des formulations de détergents pour lave-vaisselle a commencé avec les premières formulations utilisant principalement du carbonate de sodium (soude) et des phosphates. Au cours des décennies suivantes, des progrès significatifs ont été réalisés. Notamment, l'introduction de l'eau d'agent de blanchiment à base de chlore dans les années 1950 a marqué une avancée significative dans l'efficacité du produit. Cependant, la véritable avancée a été l'introduction d'inhibiteurs de mousse et de silicates surbasés, qui ont ouvert la voie à des formulations plus polyvalentes et plus puissantes. Ces progrès ont fondamentalement changé le visage des détergents pour lave-vaisselle, offrant des solutions plus efficaces aux défis du nettoyage et de la protection de la vaisselle.

Dans cette analyse approfondie, nous explorons les éléments clés des ingrédients des détergents pour lave-vaisselle, en mettant en évidence les défis spécifiques auxquels sont confrontés les formulateurs et les avancées technologiques qui ont façonné ces formulations au fil du temps. En comprenant l'évolution de ces ingrédients de produits, nous serons en mesure de mieux comprendre leur importance dans notre vie quotidienne et leur rôle essentiel dans le maintien de la propreté et de l'hygiène de la vaisselle.

I.1.4. Types de détergents pour lave-vaisselle

a. Poudres conventionnelles

La formulation traditionnelle en poudre, apparue sur le marché dans les années 1960, est restée pratiquement inchangée depuis plus de 30 ans. Son efficacité repose sur un mélange de tripolyphosphate, de Metasilicate de sodium, d'actifs chlorés et d'une faible quantité de tensioactifs. Toutefois, pour des raisons de sécurité du consommateur, ces formulations,

classées corrosives en raison de la présence de Metasilicate très alcalins, sont remplacées par des compositions moins alcalines contenant du Disilicate de sodium, classé « irritant ».

Tableau I.1 : Composition de Sun poudre (Unilever) par ordre décroissant du pourcentage massique des ingrédients. [11]

Ingredients	Role
Carbonate de sodium	Agent alcalin
Sulfate de sodium	Agent de volume
Triphosphate penta-sodique	Agent anticalcaire
Percarbonate de sodium	Agent de blanchiment
Eau	Solvant
Silicate de sodium	Agent alcalin
Tétraacétyléthylènediamine	Activateur de blanchiment
PPG-2C12-15Pareth-6	Tensioactif
Etidronate sodique	Agent séquestrant
Sulfate de zinc	Inhibiteur de corrosion
Benzotriazole	Inhibiteur de corrosion
Parfum	Parfum
Copolymère d'acides acrylique/ maléique de sodium	Agent anticalcaire
Bentonite de sodium (argile)	Agent agglomérant
Protéase	Enzyme
Amylase	Enzyme
Lipase	Enzyme
CI47005 (jaune de quinoléine)	Colorant
CI42051 (bleu patenté V)	Colorant

b. Poudres non irritantes

Les premières poudres non irritantes ont été introduites au début des années 1990 (telles que Sun Progress d'Unilever). Elles se caractérisent par leur sécurité accrue (moins irritantes) et leur impact écologique réduit, avec une diminution du dosage de moitié. Ces concentrés utilisent généralement des phosphates ou des mélanges de citrates/polymères (selon les réglementations en vigueur dans chaque pays), du Disilicate, une petite quantité de

Tensioactifs, ainsi que des agents de blanchiment à base de TAED et de perborate ou de percarbonate, similaires à ceux utilisés dans les détergents pour le lavage du linge. De plus, l'absence d'agents chlorés permet d'incorporer des enzymes dans la formulation.

➤ **Poudre non irritant avec phosphates :****Tableau I.2 :** Exemple de formules de poudres non irritantes avec phosphates.

Ingredients	Rôles
TPP	Agent anticalcaire
Di-silicate de sodium	Agent alcalin
PPG-2 C12-15 Pareth-6	Tensioactif non ionique
Polyacrylate de sodium	Agent anticalcaire
Perborate de sodium	Agent de blanchiment
Carbonate de sodium	Agent alcalin
TAED	Activateur de blanchiment
Protéases	Enzyme
Amylases	Enzyme
Lipases	Enzyme
Parfum	Parfum

➤ **Poudre non irritant sans phosphate :****Tableau I.3 :** Exemple de formules de poudres non irritantes sans phosphates.

Ingrédients	Rôles
Citrate de sodium/ Polymère	Agent anticalcaire
Disilicate de sodium	Agent alcalin
Tensioactifs non ioniques	Agent mouillant
Phosphonate de sodium	Antioxydant, un régulateur d'acidité, un séquestrant, un émulsifiant, un agent levant, un épaississant et un stabilisant.
Bicarbonate de sodium	Agent alcalin
Perborate de sodium	Agent de blanchiment
Carbonate de sodium	Agent alcalin
TAED	Activateur de blanchiment
Amylases	Enzyme
Lipases	Enzyme
Protéases	Enzyme
Sulfate de sodium	Agent de volume

c. Liquides conventionnels

Les liquides thixotropes sont obtenus en mélangeant diverses matières premières avec de l'argile, formant ainsi un colloïde[12][13]. Unilever a breveté d'autres agents épaississants tels que des argiles synthétiques et des oxydes inorganiques très purs, assurant une stabilité optimale des produits finis sans altérer le taux de décomposition de l'hypochlorite lors du stockage.

Les liquides conventionnels, introduits dans les années 1980, ont rapidement gagné en popularité, représentant désormais une part significative du marché, avec 30 % aux États-

Unis et 15 % en Europe. Bien que leur technologie de base soit similaire à celle des poudres, les liquides nécessitent un agent structurant tel que de l'argile ou des polymères pour maintenir leur viscosité. De plus, ils doivent présenter un comportement rhéologique thixotrope, facilitant ainsi leur dosage tout en évitant les fuites dans les distributeurs de machines[12][13][14]. Il n'existe qu'un seul type de produit liquide concentré dans le commerce dont la particularité consiste en la présence simultanée d'agent chlore et d'enzymes. Pour réussir ce défi technologique, l'idée a été d'introduire l'agent chlore sous forme de microcapsules de cire ayant un point de fusion aux alentours de 46°C. Cette technique permet de protéger les enzymes dans le produit au cours du stockage tout en leur permettant d'agir efficacement dans la machine.

Tableau I.4 : Exemple de formules de liquides conventionnels.

Ingrédients	Rôles
Zéolithe A	Agent anticalcaire
Metasilicate de sodium	Agent alcalin
sodium C14-17 alkyl-sec-sulfonate	Tensioactifs anionique
Soude	Agent anticalcaire
Silicate de sodium	Agent alcalin
Antimousse	Agent d'Antimousse
Carbonate de sodium	Agent alcalin
Hypochlorite de sodium	Agent de blanchiment
TPP anhydre	Agent anticalcaire
TPP.6H ₂ O	Agent anticalcaire
Argile (Attagel 50)	Agent de contrôle de la viscosité
Argile (Laponite RD, Hectorite)	Agent de contrôle de la viscosité

d. Produits de rinçage

Les produits de rinçage[15], également appelés « aides au séchage », jouent un rôle important dans le processus de nettoyage du lave-vaisselle. Leur tâche principale est de rincer efficacement la vaisselle et d'assurer un séchage sans traces. Ces produits de rinçage sont généralement constitués d'un tensioactif non ionique à faible point de trouble, d'un acide faible tel que l'acide citrique de qualité alimentaire et d'un hydrotrope tel que l'éthanol ou l'isopropanol pour garantir la stabilité de la formulation. De plus, il peut contenir de l'acétate de zinc, qui est utilisé comme inhibiteur de corrosion pour protéger les éléments métalliques de votre lave-vaisselle.

Les tensioactifs jouent un rôle crucial en abaissant la tension superficielle, formant ainsi un film uniforme. Leur pouvoir mouillant garantit un effet déperlant qui favorise un séchage efficace. Grâce à leur bas point de trouble, ils précipitent dès que la température baisse, assurant ainsi leur dépôt sur la vaisselle. L'acide présent permet de réduire le pH de l'eau de rinçage, favorisant la formation de bicarbonate de calcium soluble plutôt que de carbonate de calcium insoluble, ce qui aide à éliminer les éventuelles traces de calcaire résiduel. Enfin, l'hydrotrope facilite la solubilisation du tensioactif non ionique, évitant ainsi sa précipitation dans le réservoir de la machine pendant les cycles de lavage lorsque la température augmente.

e. Sel régénérant

Le lave-vaisselle est équipé d'un adoucisseur d'eau agissant à la fois sur l'eau de lavage et sur l'eau des différents rinçages successifs. Cet adoucisseur est constitué d'une résine échangeuse d'ions et doit être périodiquement régénéré avec du sel.

Le sel régénérant est un chlorure de sodium d'origine fossile, souvent du sel gemme, qui est extrêmement pur (> 99,9 %) et dont la granulométrie est contrôlée. Il est essentiel que ce sel soit exempt de toute trace de métaux ou d'agents anti-agglomérants, car ces éléments pourraient endommager les résines des lave-vaisselles. L'objectif principal du sel régénérant est de protéger les lave-vaisselles et les ustensiles de l'accumulation de calcaire.

f. Pastilles classiques

Les tablettes ont été introduites en France et en Allemagne en 1989, entraînant une diversification des détergents à vaisselle[16][17]. Ces tablettes facilitent l'utilisation sans avoir à mesurer vos produits à chaque fois que vous les lavez. Ils dominent actuellement le marché en France. Leur composition est similaire à celle des poudres, mais elles contiennent des additifs tels que de compaction et des colorants. Les comprimés sont obtenus en ajustant la granulométrie et la densité du détergent en poudre, puis en le comprimant à l'aide d'une presse. Chaque cycle de lavage nécessite l'utilisation d'une pastille placée dans le distributeur de détergent, ainsi que d'un produit de rinçage et de sel régénéré. Le développement des tablettes vaisselle progresse vers des formulations réduisant progressivement les phosphates, les produits chlorés et les métrasilicates et répondant à des exigences écologiques et toxicologiques plus strictes.

Tableau I.5 : Formule typique d'une pastille détergente classique pour lave-vaisselle.
[16]

Ingrédients	Rôles
Tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	Agent anticalcaire
Silicate de sodium (Na_2O , 2SiO_2)	Agent anticalcaire
Carbonate de sodium (Na_2CO_3)	Agent alcalin
Perborate de sodium (NaBO_2 , $4\text{H}_2\text{O}$)	Agent de blanchiment
Tétraacétyléthylènediamine (TAED)	Agent de blanchiment
Protéase	Enzyme
Amylase	Enzyme
Poly carboxylates de sodium	Agent dispersant
Citrate de sodium	Agent anticalcaire
Tensioactifs non ioniques	Agent mouillant
Huile de paraffine	Additif
Parfum	Additif

g. Pastilles multicouches

Ce type de produits[17][18], combine non seulement la fonction de lavage, mais intègre également les fonctions de sel et de liquide de rinçage en un seul produit.

➤ **La fonction « sel »** est assurée par deux types d'action anticalcaire :

Un niveau adéquat de phosphate est nécessaire pour assurer une complexation des ions calcium à un niveau acceptable.

Il existe des inhibiteurs cristallins qui sont capables d'empêcher la croissance des cristaux de carbonate et de phosphate de calcium. Ces composés sont appelés phosphonate ou polymères spécifiques. Ils jouent un rôle essentiel dans la prévention de l'accumulation de dépôts de calcaire dans le lave-vaisselle.

➤ **La fonction « rinçage »** est quant à elle, assurée par deux types d'ingrédients « anti-traces » (spotting) :

- Un tensioactif non ionique dont les caractéristiques sont :
 - ✓ Un pouvoir mouillant efficace.
 - ✓ Un point de trouble bas pour assurer une meilleure déposition sur la vaisselle lorsque la température augmente.
 - ✓ Un pouvoir non moussant.
 - ✓ Un pouvoir détergent efficace sur les salissures grasses.

Un polymère légèrement hydrophobe formant un film protecteur sur la vaisselle et évitant la redéposition des salissures hydrophiles.

Ces pastilles contiennent des niveaux plus élevés de tensioactifs non ioniques et de TPP par rapport aux tablettes classiques. Pour s'assurer qu'il y a suffisamment de tensioactif lors du dernier rinçage à une température plus élevée, une partie de ce même tensioactif peut être encapsulée avec de la cire qui fond autour de 40°C. Ainsi, le tensioactif est libéré pour remplacer le produit de rinçage. C'est une façon astucieuse d'obtenir des résultats de rinçage optimaux.



FIGURE I.2 : Représente des pastilles pour lave-vaisselle.

Les tablettes multicouches sont super car elles libèrent les ingrédients de la formule de manière séquentielle, en fonction de leur vitesse de dissolution. Par exemple, les enzymes sont libérées avant les agents oxydants. Et pour garantir la sécurité des consommateurs, chaque tablette peut être recouverte d'un film hydrosoluble pour éviter tout contact direct avec la peau. C'est une mesure supplémentaire pour assurer la sécurité lors de l'utilisation de ces tablettes.



FIGURE I.3 : Représente des Tablettes multicouches.

Tableau I.6 : Formules typiques de pastilles détergentes 3 en 1 pour lave-vaisselle.

Ingrédients	Rôles
Tensioactifs non ioniques	Agent mouillant
TPP	Agent anticalcaire
Percarbonate de sodium	Agent de blanchiment
TAED	Agent de blanchiment
Carbonate de sodium	Agent alcalin
Disilicate de sodium	Agent alcalin
Polyacrylate	Agent séquestrant
Protéase	enzyme
Amylase	enzyme
Lipase	enzyme

Sun 3 en 1 représentait, en 2004, 47 % du marché des produits pour lave-vaisselle. Aujourd'hui, on trouve des tablettes multicouches « tout en un » intégrant les fonctions de lavage, de sel, de rinçage et d'anticorrosion du verre, recouvertes d'un film protecteur hydrosoluble et 100 % biodégradable. Le film peut être à base d'alcool polyvinylique[19].

Ces tablettes multicouches pour lave-vaisselle disposant trois compartiments séparés qui permettent d'incorporer trois agents de lavage ultra concentrés, qui sont chimiquement

Incompatibles. Chaque ingrédient est libéré séparément, au moment idéal du cycle de lavage. Ce produit est composé d'une micro poudre avec une fonction sel intégré pour éliminer les résidus tenaces, d'un compartiment basé sur une technologie spéciale pour agir sur les taches tenaces comme le thé et le café, et d'un gel ultra concentré avec une fonction de rinçage intégré pour éliminer les taches et les traces, donnant à la vaisselle une brillance exceptionnelle.



FIGURE I.4 : Représente une tablette à 3 compartiments.

h. Capsules

Le principe consiste à encapsuler dans un film hydrosoluble un liquide de lavage concentré contenant les principaux ingrédients suivants :

- Tensioactif non ionique.
- TPP.
- Silicate de sodium.
- Carbonate de sodium.
- Enzymes (protéases, lipases, amylases).
- Oxydants forts (dérivés chlorés) encapsulés dans les cires dont le point de fusion est de 35-40 C.

Les capsules peuvent les mettre directement dans la machine à laver la vaisselle, par

exemple dans le panier à vaisselle. Une fois que le sachet hydrosoluble se dissout, le produit est libéré dans le lave-vaisselle. D'abord, tous les ingrédients, en particulier les enzymes, entrent en action. Ensuite, lorsque la température du bain de lavage atteint le point de fusion de la cire, les agents oxydants sont libérés. Ils agissent très efficacement sur les taches colorées. Les capsules sont utilisées comme les pastilles classiques, avec le produit de rinçage et le sel régénérant. Mais leur efficacité est encore plus élevée grâce à l'action des enzymes et des agents oxydants puissants.

Il existe des capsules de gel toutes prêtes qui contiennent les trois produits. Le gel se dissout dès le début du lavage et ne laisse aucun résidu sur la vaisselle. C'est une nouvelle technologie qui permet de combiner des agents de blanchiment avec des enzymes dans un gel, grâce à un processus d'encapsulation. Et les agents actifs sont libérés de manière programmée pendant le lavage : d'abord les enzymes, puis les agents de blanchiment. Certaines formules incluent même une fonction de protection pour les verres.



FIGURE I.5 : Représente capsule gel 3 en 1.

Tableau I.7 : Composition du « Sun Gel Capsules Tout en Un » (Unilever) par ordre décroissant des pourcentages massiques des ingrédients. [11]

Ingrédients	Rôles
Triphosphate de pentapotassium	Agent anticalcaire
Eau	Solvant
Glycérine	Solvant
Bicarbonate de sodium	Agent alcalin
PPG-2 C12-15 Pareth-6	Tensioactif non ionique
Ethanolamine	Ajusteur de pH
Polyvinyle alcool Crosspolymer	Additif
Acrylate/sulfo-phenyl-methylallylether/methylalkyl sulfonate	Agent de suspension
Carbomer (polymère acrylique)	Agent de contrôle de la viscosité
Propylène glycol	Hydrotropes
Ethylène diamine tetramethylene Phosphonate de Pentasodium	Agent anticalcaire (séquestrant)
Copolymère styrène/ anhydride maléique	Agent antiredeposition
Dichloroisocyanurate de sodium	Agent de blanchiment oxydant
Cire synthétique	Additif
Citrate de zinc	Inhibiteur de corrosion
Parfum	Additif
Sorbitol	Additif
Sulfite de sodium	Antioxydant
Protéase	Enzyme
PEG-80	Agent agglomérant
Hexylcinnamal	Parfum
Amylase	Enzyme
Talc	Additif
Silicate d'aluminium	Additif
Ester méthylique de rosine hydrogénée	Additif
Bleu SA polymérique	Colorant

I.2. Revêtements biodégradables à base d'alcool polyvinylique

I.2.1. Introduction

Dans le contexte actuel de sensibilisation croissante à la protection de l'environnement, l'impact des produits ménagers sur l'écosystème est examiné avec une attention particulière. Les nettoyeurs pour lave-vaisselle, en particulier les capsules, sont au cœur de ce problème en raison des matériaux utilisés dans leur emballage. De plus en plus, les fabricants de nettoyeurs pour lave-vaisselle adoptent des solutions d'emballage plus respectueuses de l'environnement en utilisant des revêtements biodégradables et hydrosolubles. Ces revêtements remplacent les membranes plastiques traditionnelles autour des granulés et des capsules.

Les capsules de lave-vaisselle modernes utilisent souvent des revêtements hydrosolubles et biodégradables (PVA). Bien que le PVA soit initialement dérivé du pétrole, il s'agit d'un matériau soluble dans l'eau qui se dissout complètement pendant le cycle de lavage automatisé, évitant ainsi la composition des résidus de plastique. De plus, ces revêtements biodégradables se décomposent en composés plus simples grâce au travail des micro-organismes de la nature, évitant ainsi l'accumulation de déchets plastiques persistants.

Avantages de ces multiples revêtements alternatifs : meilleure biodégradation, moins d'impact environnemental, décomposition rapide et complète dans l'eau du lave-vaisselle, combinaison sans solvants ni plastifiants, compatible avec les processus de compostage et de méthane. Cette tendance vers des emballages "verts" devrait donc être renforcée à mesure que la sensibilisation à l'environnement se développe.

I.2.2. Polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont une catégorie spécifique de polymères qui se décomposent après leur utilisation prévue grâce à un processus de dégradation bactérienne, produisant des sous-produits naturels tels que des gaz (CO_2 , N_2), de l'eau, de la biomasse et des sels inorganiques. La biodégradabilité d'un matériau se définit par sa capacité intrinsèque à être dégradé par une attaque microbienne, simplifiant progressivement sa structure et se transformant finalement en CO_2 , H_2O et/ou CH_4 , ainsi qu'en nouvelle biomasse[20][21].

Ces polymères peuvent être d'origine naturelle ou synthétique, et sont principalement composés de groupes fonctionnels ester, amide et éther. Leurs propriétés et leur mécanisme

de décomposition dépendent de leur structure précise. Ils sont souvent synthétisés par des réactions de condensation, une polymérisation par ouverture de cycle et des catalyseurs métalliques. Il existe de nombreux exemples et applications de polymères biodégradables. Le Comité Européen de Normalisation a proposé qu'un matériau polymère d'emballage soit considéré comme biodégradable par compostage s'il se transforme en au moins 90 % de dioxyde de carbone et de biomasse en six mois d'enfouissement [22].

I.2.3. Classification de polymères biodégradable [23]

Il existe trois catégories distinctes de polymères biodégradables :

- Les polymères d'origine naturelle,
- Les polymères composites,
- Les polymères d'origine fossile.

a. Polymères naturels

Les polymères naturels se divisent en trois familles principales : polysaccharides, protéines, et polyesters d'origine bactérienne.

- **Les polysaccharides** comprennent l'amidon, extrait de plantes comme **le maïs** et **le blé**, est largement utilisé en chimie et pharmacie pour sa biodégradabilité. **La cellulose**, abondante dans le bois et les plantes, est un polymère linéaire cristallin insoluble et biodégradable par oxydation. **La chitine**, trouvée dans les crustacés et insectes, et son dérivé le chitosan, sont utilisés industriellement pour leurs propriétés uniques, notamment dans la protection des surfaces.
- **Les protéines** sont utilisées pour produire des films comestibles augmentant la durée de vie des aliments et des gels pour préserver les fruits. La gélatine est essentielle pour les capsules pharmaceutiques, tandis que les protéines de soie d'araignée sont utilisées en médecine et pour des fibres industrielles. Cependant, leur coût de production est élevé[24].
- **Les polymères d'origine bactérienne, ou biopolyesters**, produits par des bactéries, sont biodégradables et incluent les polyhydroxyalcanoates (PHA), polyhydroxybutyrates (PHB), et polylactides (PLA). Le PHA est créé par fermentation, le PHB est un polymère semi-cristallin, et le PLA, fabriqué à partir

d'acide lactique, est utilisé pour diverses applications industrielles en raison de sa biocompatibilité et biodégradabilité.

b. Les polymères composites

Les matériaux composites combinent deux phases pour améliorer leurs performances globales. Les polymères biodégradables, souvent mécaniquement faibles, peuvent être renforcés par des fibres végétales (lin, chanvre, bois). Les fibres libériennes dégommees offrent des résistances comparables aux fibres de verre. Le renforcement avec 27 % de fibres de chanvre dégommees double la résistance à la traction et quadruple la rigidité des polymères biodégradables. Cependant, la production de fibres naturelles reste limitée, bien qu'elle soit moins énergivore que celle des fibres de verre. La technologie de décorticage des fibres végétales est industrielle, mais le dégommage pour extraire des fibres plus fines doit être amélioré pour des applications avancées.

c. Les polymères d'origine fossile

Les polymères synthétiques issus de la pétrochimie, comme les polyoléfines, ne sont pas dégradables. Cependant, les polymères contenant des liaisons hydrolysables, tels que les esters ou les amides, peuvent être biodégradables dans certaines conditions.

- **Polycaprolactone (PCL)** : Polyester biodégradable obtenu par polymérisation de la caprolactone, avec une température de fusion de 60 °C et une transition vitreuse de -60 °C.
- **Polyéthylène téréphtalate modifié (PET modifié)** : Le PET modifié, est rendu biodégradable par l'ajout de monomères aliphatiques, avec une température de fusion de 195 °C.
- **Autres polyesters aliphatiques et copolyesters aliphatiques-aromatiques** : D'autres polyesters biodégradables sont produits par condensation entre diols et diacides, incluant :
 - Poly (triméthylène téréphtalate) (PTT)
 - Poly (butylène succinate) (PBS)
 - Poly (butylène succinate adipate) (PBSA)
 - Poly (butylène succinate téréphtalate) (PBST)
 - Poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT)

I.2.4. Poly (alcool vinylique) (PVA)

I.2.4.1. Alcool polyvinylique (PVA)

a. Historique

Le PVA, PVOH ou PVAI, a été découvert en 1924 par les scientifiques allemands Hermann et Haehmel. Ce polymère semi-cristallin, synthétique et biodégradable, est d'origine pétrolière. Il est soluble dans certains solvants tels que l'eau[25], le N, N-diméthylformamide (DMF)[26], le diméthylsulfoxyde (DMSO)[27], ainsi que dans un mélange de solvants DMSO/DMF[28]. La linéarité de sa structure permet aux molécules de Polyvinylalcool de s'aligner par des liaisons hydrogène, ce qui lui confère d'excellentes propriétés filmogènes et adhésives. Toutefois, comme pour d'autres polymères, les propriétés physiques du PVA dépendent largement de la méthode de préparation[29].

b. Propriétés du PVA

- **Structure chimique et caractéristiques**

Le PVA, également connu sous le nom de PVOH, est un polymère hydrosoluble largement utilisé dans diverses applications industrielles. Issu de l'hydrolyse du polyacétate de vinyle (PVAc), le PVOH présente une structure chimique $-(CH_2-CHOH)_n-$. Ce polymère est couramment employé comme stabilisant pour les suspensions colloïdales, adhésif, agent d'encollage et de revêtement dans les secteurs du textile et du papier[30].

D'autre part, le PVA, est un polymère semi-cristallin et linéaire, est obtenu par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle, au cours de laquelle les fonctions ester sont partiellement ou totalement remplacées par des fonctions hydroxyles. Les caractéristiques physico-chimiques du PVA, telles que ses propriétés mécaniques et sa solubilité, dépendent du degré d'hydrolyse et de la longueur des chaînes du polymère. La forte hydrophilie du PVA est un atout pour améliorer la perméabilité à l'eau des membranes, mais cela nécessite souvent une réticulation pour maintenir les propriétés mécaniques des membranes en milieu aqueux[31].

En effet, sans réticulation, les matériaux en PVA peuvent gonfler, modifiant ainsi leurs propriétés structurelles telles que la taille des pores ou leur porosité, ce qui peut entraîner une diminution de la capacité de rétention des membranes. Cependant, il est important de noter que la réticulation limite la biodégradabilité et la solubilité du PVA[32].

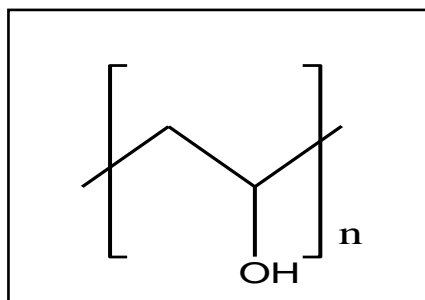


FIGURE I.6 : Structure de l'alcool polyvinylique.

c. Synthèse du PVA

Industriellement, le PVA est obtenu par hydrolyse du polyacétate de vinyle (PVAc), qui est synthétisé par polymérisation radicalaire en masse, en solution, ou en suspension[33][34]. Comme la majorité des polymères, produits par polymérisation radicalaire, a une structure atactique, où les groupements hydroxyles sont disposés de manière aléatoire.

- **Polymérisation de l'acétate de vinyle (VAc) :**

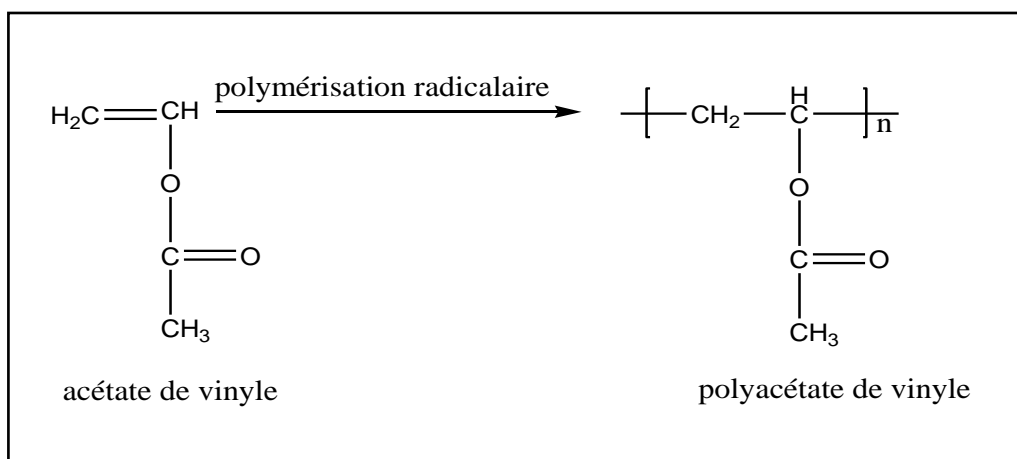


FIGURE I.7 : Polymérisation de l'acétate de vinyle.

La transformation du PVAc en PVA peut se faire par différentes techniques, notamment la saponification et l'hydrolyse. Ces processus peuvent utiliser soit des catalyseurs basiques,

à l'eau des colles à base d'amidon et de dextrine. Pour une résistance maximale à l'eau.

- **Liant** : Le PVA est un liant très efficace pour divers matériaux, y compris les fibres textiles. Il est utilisé comme liant pour les plateaux catalyseurs, le liège, le plâtre, et les céramiques.
- **Agent émulsifiant** : Il agit comme émulsifiant non-ionique, permettant d'émulsifier diverses substances telles que les huiles végétales, les huiles minérales, les solvants, les plastifiants, la cire et les résines.
- **Matériau de film** : Il est utilisé pour fabriquer des films hydrosolubles pour les emballages de savons, sels de douche, insecticides et désinfectants, ainsi que pour les emballages imperméables à l'oxygène.
- **Revêtements de protection** : Il protège temporairement certains substrats contre les égratignures et le ternissement des métaux après le polissage.
- **Cosmétiques** : Il est utilisé dans l'industrie cosmétique pour préparer des émulsions stables d'huiles naturelles et de matières grasses.

Chapitre - II

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES**II.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous décrivons les matériels et méthodes utilisés pour réaliser une poudre détergente 3 en 1, intégrant des fonctions de détergent, de sel régénérant et de rinçage, encapsulée dans un film hydrosoluble. L'objectif est d'améliorer la formulation du film pour qu'il résiste aux conditions de stockage et se dissolve rapidement lors de son utilisation dans le lave-vaisselle. Le film hydrosoluble protège la poudre de l'humidité et des contaminants, assurant ainsi la stabilité et la durée de vie des tablettes. Il permet également l'incorporation d'ingrédients liquides, offrant une polyvalence accrue. De plus, les capsules prédosées facilitent l'utilisation en évitant les mesures manuelles et en réduisant les risques de surdosage. Le film améliore la résistance des tablettes, permettant leur manipulation et leur transport sans désagrégation. La méthodologie inclut la formulation et la préparation des composants de la poudre, la fabrication des films, le processus d'encapsulation et les méthodes d'analyse pour évaluer les performances des capsules.

II.2. Matériels et méthodes**II.2.1. Matériels****II.2.1.1 Appairages**

Pour la préparation de nos échantillons, une variété d'équipements de laboratoire a été Utilisée :

- Une balance
- Un agitateur
- Un conductimètre
- Une boîte à pétrir

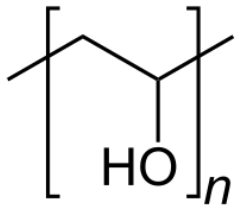
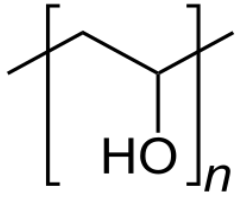
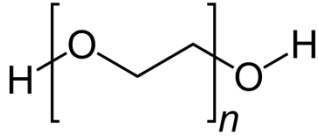
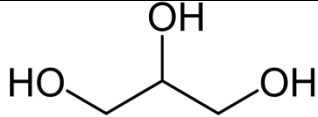
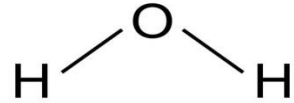
II.2.1.2 Produits chimiques**a. Réactifs pour le film**

En intégrant le **PVA** comme agent filmogène, nous avons opté pour le **PVA 088-50** de la société Modern Chemical, caractérisé par un degré d'hydrolyse entre 87-90%, ainsi que le **PVA 341584** fourni par Sigma-Aldrich, avec un degré d'hydrolyse de +99%.

Nous avons également utilisé différentes variantes de **PEG**, notamment **PEG 3000**, **PEG 20000** et **PEGX** fourni par Sigma-Aldrich, ainsi que de **la glycérine** comme agent humectant pour améliorer la flexibilité et la résistance à l'humidité du film produit. De plus, **l'eau distillée** a été sélectionnée comme solvant pour la préparation de nos solutions en raison de sa pureté et de son efficacité à dissoudre les composés nécessaires à la formulation de nos films. Cette approche nous permet de déterminer le PEG optimal pour obtenir les meilleures propriétés du film encapsulant.

Les composés utilisés dans la préparation des films sont présentés dans le tableau avec leur rôle :

Tableau II.1 : Les composés utilisés avec leur rôle.

Réactifs	Formule chimique	Fournisseur	Rôle	Pourcentage Massique %
Alcool polyvinylique 088-50		Modern Chemical	agent filmogène	4 à 8
Alcool polyvinylique 341584		Sigma-Aldrich	agent filmogène	4 à 8
Polyéthylène glycol		Sigma-Aldrich	agent humectant	0.1 à 1
Glycérol		SPECILAB	Agent humectant	0.1 à 1
L'eau			Solvant	90 à 95

b. Réactifs pour la poudre

Tableau II.2: Les composés utilisés avec leur rôle.

Produit	Fournisseur	Rôle	Pourcentage massique %
Lutensol® TO7	Kimya EURL	Tensioactif non ionique	1 à 3,5
Ethoxylated laureth (C12C14) alcohol 7EO	Kimya EURL	Tensioactif non ionique	0,5 à 1,5
percarbonate de sodium	Ataman chemical	Agent de blanchiment	6 à 20
TAED	Ataman chemical	activateur	2 à 7
Sakalan® CP5	Kimya EURL	Agent de rinçage	0 à 2
Citrate de sodium	BSL chemical	Agent anticalcaire/alcalin	25 à 50
Carbonate de sodium	BSL chemical	Agent anticalcaire/alcalin	0 à 15
Zéolithe	Ataman chemical	Agent anticalcaire	30 à 60
Chlorure de sodium	BSL chemical	Sel régénérant	10 à 20
Silicate de sodium	BSL chemical	Agent anticalcaire	15 à 25
Amylase	Sigma-Aldrich	Enzyme	1 à 1,3
Protéase	Sigma-Aldrich	Enzyme	1,4 à 1,6
Hedphosphonate de sodium	Kimya EURL	Inhibiteur de corrosion	0 à 2
Sulfate de sodium	BSL chemical	Agent de volume	0 à 25
CMC	Kimya EURL	Agent d'éclatement	
Glycerine	SPECILAB	Additif	0 à 1
PEG	Sigma-Aldrich	Agent de pastillage	0 à 1

II.2.2 Méthodes

II.2.2.1 Préparation de films

La préparation de la solution filmogène à base de **PVA088-50** a commencé par la dispersion du PVA dans de l'eau distillée à température ambiante, suivie d'une agitation. Le mélange a ensuite été laissé sous agitation pendant une nuit afin de permettre la dissolution complète du polymère. Après la dispersion complète du PVA, le PEG a été ajouté sous agitation. Après quelques minutes, le PEG s'est complètement dissous, et à ce moment, la glycérine a été ajoutée sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, la solution a été laissée un certain temps pour éliminer les bulles d'air, puis appliquée sur une boîte à pétrie et laissée sécher pour obtenir le film final.

La solution filmogène à base de **PVA341584** a été préparée en dispersant le solide dans de l'eau distillée à température ambiante, suivie d'un chauffage du mélange à environ 90°C pendant 3 heures. Après la dispersion complète du PVA, le chauffage a été arrêté et le PEG a été ajouté. Après quelques minutes, le PEG s'est dissous, puis la glycérine a été ajoutée sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, la solution a été laissée reposer pour éliminer les bulles d'air, puis appliquée sur une boîte à pétrie pour sécher et former le film final.

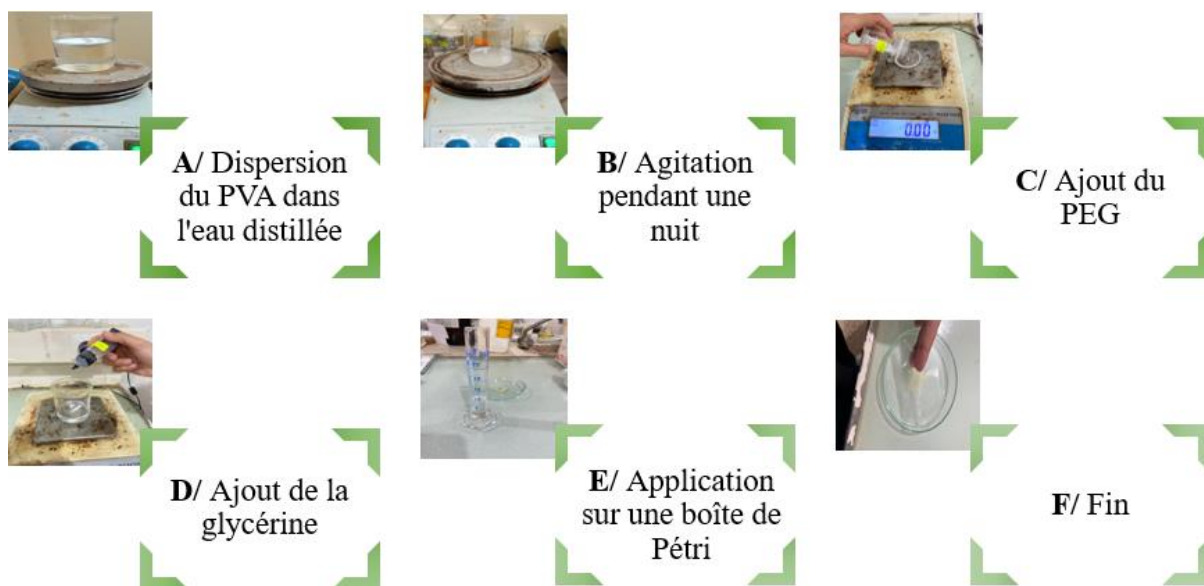


Figure II.1 : Etapes de préparation de film.

II.2.2.2 Caractérisation de films

a. Propriétés Sensorielles

Les films ont été évalués visuellement pour déterminer les caractéristiques sensorielles, telles que la texture lisse, la transparence et la couleur.

b. Temps de séchage

Le temps de séchage est caractérisé par la durée requise pour que le gel/ solution subisse une transformation en film.

c. Epaisseur des films

L'épaisseur des films a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse.



Figure II.2 : Représente le pied à coulisse.

d. Spectroscopie infrarouge

Nous introduisons l'analyse par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), une technique sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Cette méthode permet d'analyser les environnements locaux de n'importe quel état physique du système étudié. Nous utilisons un appareil appelé Jasco FTIR-4X pour examiner différents films contenant du PVA, du glycérol et diverses de PEG. Ces films sont étudiés afin de comprendre leurs propriétés structurelles et les interactions moléculaires entre les composants.



Figure II.3: Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FIR).

e. Microscopie électronique à balayage MEB

Dans notre méthodologie, une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), également connue sous le nom de Scanning Electron Microscopy (SEM), a été réalisée sur les mêmes échantillons de film contenant du PVA, du PEG et de la glycérine. La MEB est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces, basée sur la détection des électrons secondaires émergeant de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée.



Figure II.4: MEB FEI quanta 650.

f. Diffraction des rayons X (XDR)

Nous avons réalisé des analyses par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide de l'appareil Smart Lab. pour caractériser la structure des films polymères. Cette technique nous a permis d'obtenir des informations sur la phase et la structure du matériau, en évaluant les motifs de diffraction produits par les rayons X passant à travers les films.



Figure II.5 : Dispositif de diffraction des rayons X (DRX).

g. Etude du comportement rhéologique

Les analyses rhéologiques sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte et déformation imposées de marque MCR 302 Anton Par Physica (Anton Paar, GmbH, Allemagne). Les résultats expérimentaux sont analysés à l'aide du logiciel Rheo Plus/32 V3.62. Cet appareil est équipé de diverses géométries, telles que le plan-plan de 8 mm, le plan-plan de 25 mm et le cône-plan de 60 mm. Le rhéomètre permet de déterminer le comportement visqueux ou viscoélastique des matériaux.

La rhéologie permet ainsi de mesurer de manière macroscopique la force nécessaire pour surmonter les résistances à l'écoulement, ce qui permet d'évaluer la stabilité et la facilité d'utilisation des matériaux au moment de leur application.



Figure II.6 : Image représentant le rhéomètre.

h. Temps d'éclatement de la capsule

Dans cette analyse du temps d'éclatement des capsules, les capsules de poudre détergente ont été formées en encapsulant la poudre avec différents films préparés. Chaque capsule a été ensuite immergée dans de l'eau, et le temps nécessaire à son éclatement a été mesuré. Cette mesure a permis de comparer l'efficacité des différents films en termes de solubilité et de capacité à protéger la poudre détergente jusqu'à son immersion dans l'eau. Les résultats obtenus fournissent des indications sur la performance des films utilisés et leur impact sur la libération du détergent, crucial pour assurer l'efficacité du produit final.



Figure II.7: Représente teste d'éclatement.

II.2.2.3. Préparation de poudres

Les ingrédients solides tels que le percarbonate de sodium, citrate de sodium, carbonate de sodium, zéolithe, chlorure de sodium, sulfate de sodium, PEG et CMC sont pesés avec précision, tamisés et mélangés dans un mixeur. Une phase liquide comprenant Lutensol®

TO7, ethoxylated laureth (C12C14) alcohol 7EO, silicate de sodium, et Hedphosphonate de sodium est préparée séparément et ajoutée progressivement au mélange solide, en mélangeant à basse vitesse pour éviter la formation de grumeaux. Le mélange est ensuite laissé sécher. Une fois le mélange sec, le TAED et les enzymes (amylase et protéase) sont ajoutés et mélangés délicatement pour assurer une dispersion uniforme sans inactivation. Ensuite, le mélange est combiné avec de la glycérine pour former une pâte homogène. Cette pâte est transférée dans des moules à tablettes, comprimée, puis séchée dans un séchoir à basse température. Les tablettes sèches sont enfin emballées individuellement pour les protéger de l'humidité.

Chapitre - III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

III.1. Etude préliminaire du PVA

Lors de la préparation du film de revêtement à base de **PVA 341584**, nous avons évalué la solubilité du film et avons constaté qu'il se dissolvait complètement jusqu'à une température de 50°C. Ces résultats suggèrent que notre capsule ne se dissoudra pas à des températures plus basses. De plus, nous avons observé que la solubilité du film est liée au degré d'hydrolyse du PVA ; le PVA 341584 étant totalement hydrolysé.

Lorsque nous avons remplacé le **PVA 341584** par le **PVA 088-50**, qui a un taux d'hydrolyse de 89 %, nous avons obtenu un film soluble à 20°C. Ces résultats confirment que notre capsule est soluble à des températures plus basses.

Tableau III.1: Propriétés de PVA.

Propriété	PVA 341584	PVA 088-50
Degré d'hydrolyse	+99%	89%
Solubilité	Eau chaude	Eau froide et chaude
Rigidité des films	Plus rigides	Plus flexibles

III.2. Préparation des films

Les films obtenus ont été faciles à démouler.

III.3. Caractérisation des films obtenus

III.3.1 Propriétés Sensorielles

Le tableau ci-dessous présente les résultats des tests de propriétés sensorielles de trois films hydrosolubles fabriqués à partir de poly (acétate de vinyle) (PVA) et de différents plastifiants. Les propriétés évaluées incluent la texture, la transparence et la flexibilité des films.

Tableau III.2: Propriétés Sensorielles des films.

	Polymère	plastifiant	Texture	transparence	Flexibilité
Film 1	PVA	glycerine/PEG20000	Rugueuse	Opaque	rigide
Film 2	PVA	glycerine/PEGX	Lisse	transparent	Flexible
Film 3	PVA	glycerine/PEG3000	lisse	transparent	Flexible

III.3.2. Temps de séchage

Tous les films testés, indépendamment des plastifiants utilisés, ont nécessité un temps de séchage de 24 heures.

III.3.3. Epaisseur des films

Nous avons délibérément maintenu une épaisseur constante de 0,02 millimètres pour tous les films testés.

III.3.4. Spectroscopie infrarouge

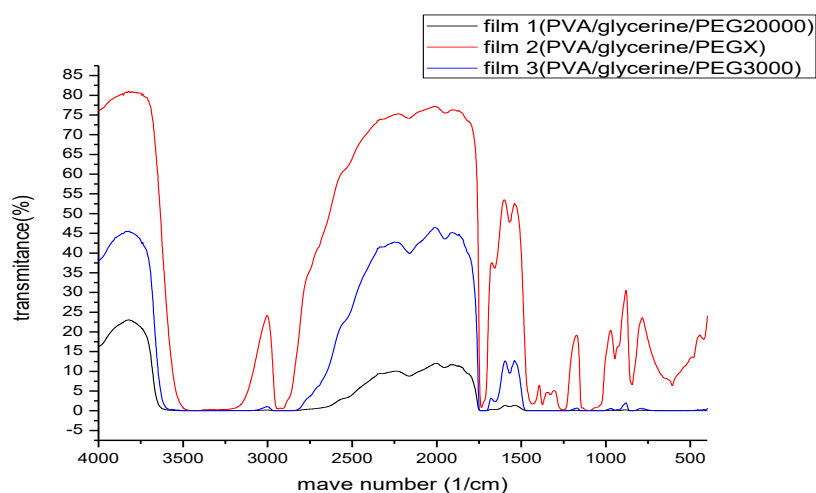


Figure III.1: Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) des trois Films.

La **figure III.1** représente le spectre infrarouge des différentes bandes caractéristiques des groupements constituant les films hydrosolubles préparés.

Pour les trois spectres les différentes bandes caractéristiques communes sont les suivantes :

- A 3500 Cm^{-1} : Vibration de valence des groupements $-\text{OH}$
- A 1750 Cm^{-1} : Vibration d'élongation des groupements ester $\text{C}=\text{O}$
- A 1620 Cm^{-1} : Vibration de valence de la liaison $\text{C}-\text{C}$ de la chaîne polymérique du PVA

Pour le deuxième spectre de film 2 on trouve également :

- A 1435 Cm^{-1} : Vibration de déformation des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$

D'après la lecture du spectre infrarouge superposé, il apparaît que le PEG X présente une bande OH moins large que les autres PEG, ce qui indique un nombre de groupes OH libre plus important. Etant donné que la solubilité est liée au nombre de groupe OH libre, le film 2 présente une meilleure solubilité.

III.3.5. Diffraction des rayons X (XDR)

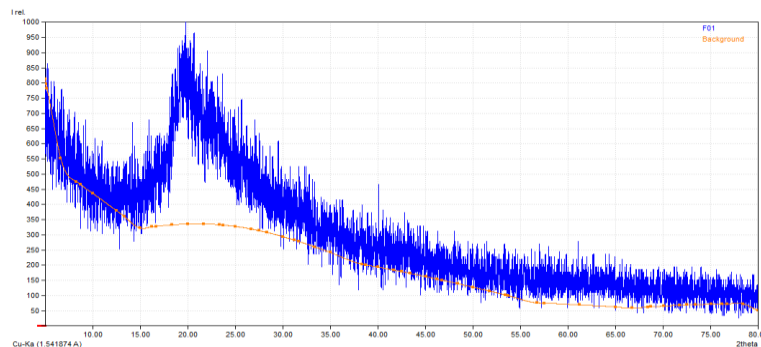


Figure III.2: Spectre de Diffraction des Rayons X (XRD) de film 1 (PVA/glycerine/PEG20000).

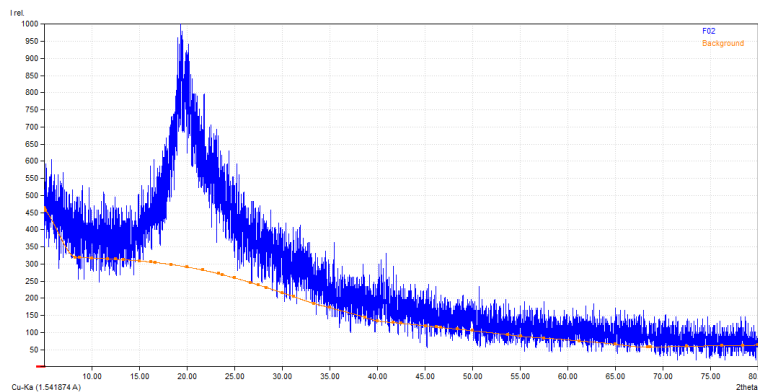


Figure III.3: Spectre de Diffraction des Rayons X (XRD) de film 2 (PVA/glycerine/PEGX).

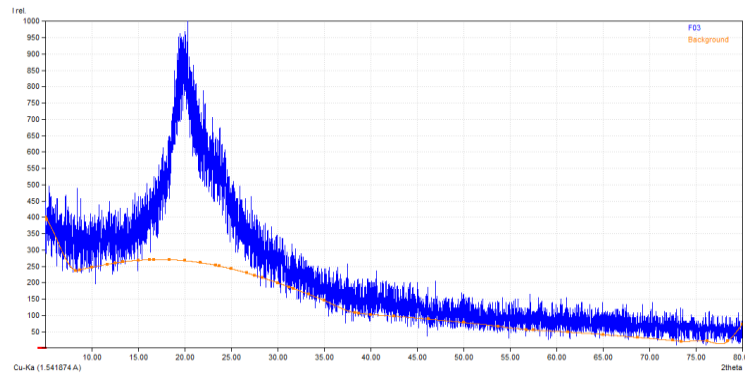


Figure III.4: Spectre de Diffraction des Rayons X (XRD) de film 3 (PVA/glycerine/PEG3000).

Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) (figures III.3, III.4 et III.5) montrent des caractéristiques de diffraction distinctes qui suggèrent une structure amorphe et homogène des films analysés. Chacun des spectres présente un pic large autour de 20 degrés 2θ. Nous supposons que cette caractéristique indique une absence de cristallinité significative, confirmant ainsi la nature amorphe des films. La présence de ce pic large est typique des matériaux amorphes, où les atomes sont arrangés de manière désordonnée plutôt que dans un réseau cristallin régulier. Cette structure amorphe hypothétique contribue à une distribution homogène des composants au sein des films, favorisant des propriétés physiques et chimiques uniformes.

III.3.6. Etude du comportement rhéologique

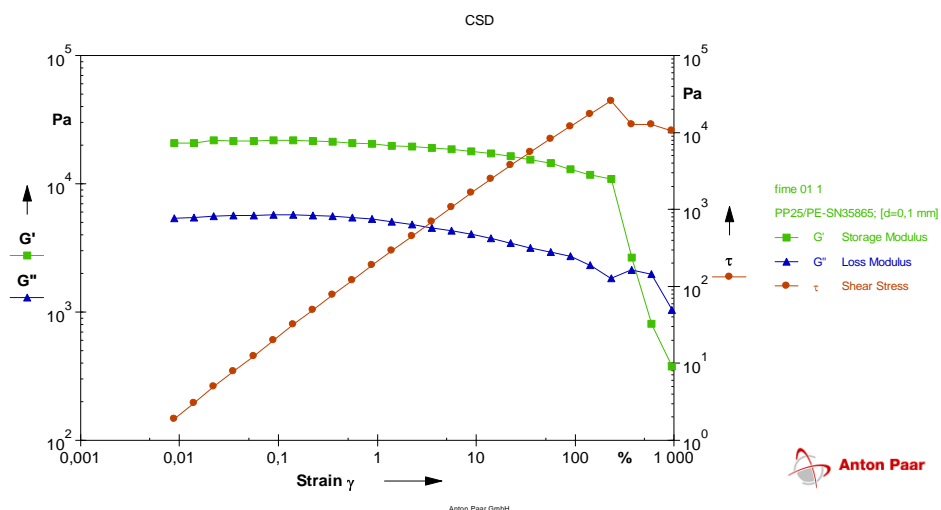


Figure III.5 : Courbe viscoélasticité de film 1(PVA/glycerine/PEG20000).

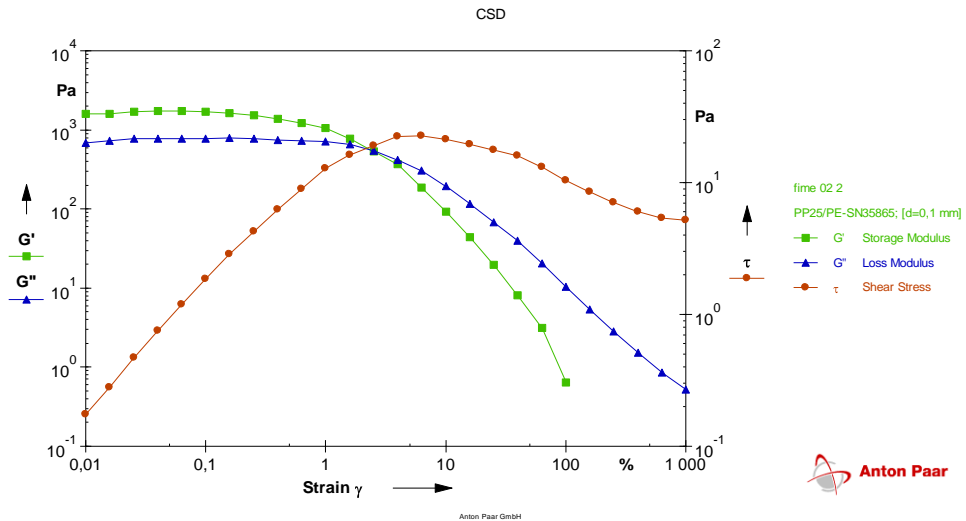


Figure III.6 : Courbe de viscoélasticité de film 2(PVA/glycerine/PEGX).

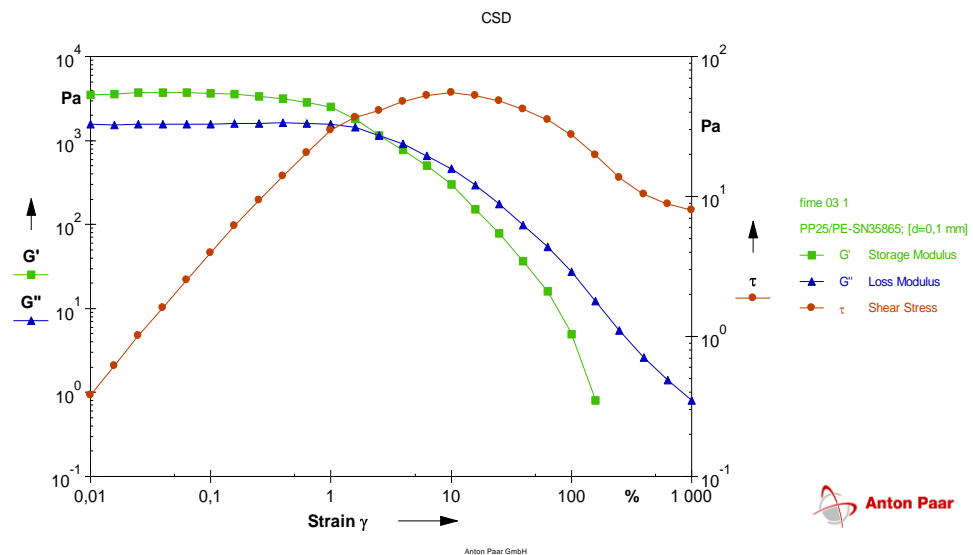


Figure III.7: Courbe de viscoélasticité de film 3(PVA/glycerine/PEG3000).

Les figures (III.6, III.7 et III.8) représentent le module élastique et le module de perte en fonction de la déformation des films 1, 2 et 3 respectivement. Le module G' représente le module élastique et G'' représente le module de perte. Pour les trois films, le module élastique G' est supérieur au module de perte G'' , indiquant un comportement solide élastique.

Pour le film 1, la limite élastique est de 100 %, tandis que pour les films 2 et 3, la limite élastique est de 1 %. La différence entre les films 2 et 3 réside dans le fait que G' du film 3 est supérieur à celui du film 2, ce qui signifie que le film 3 est plus solide élastique que le film 2.

III.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

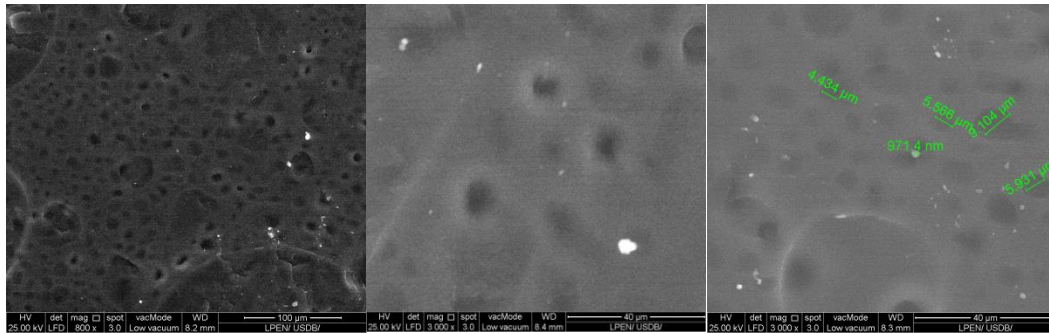


Figure III.8 : Microscopie électronique a balayage de film 1(PVA/glycerine/PEG20000).

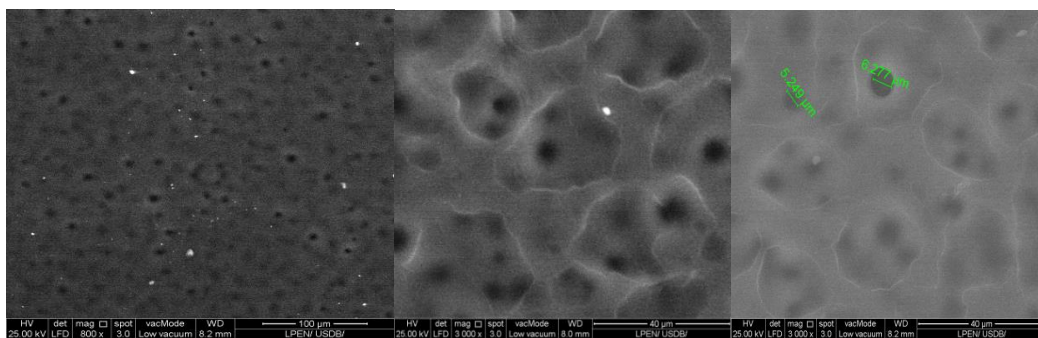


Figure III.9 : Microscopie électronique a balayage de film 2(PVA/glycerine/PEGX).

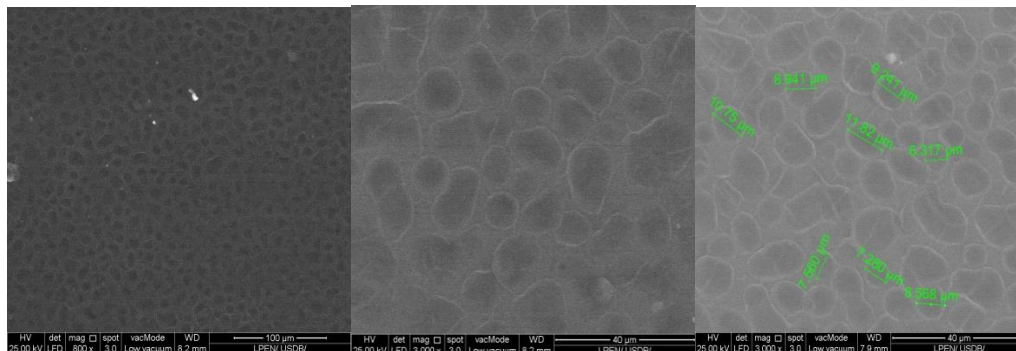


Figure III.10 : Microscopie électronique à balayage de film 3(PVA/glycerine/PEG3000).

Les figures (III.9, III.10 et III.11) représentent respectivement les surfaces du film 1, 2 et 3 observées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), avec des grossissements et des tailles différentes pour chaque film. Ces images sont capturées à des échelles spécifiques adaptées à chaque film hydrosoluble, permettant une comparaison détaillée des morphologies à différentes résolutions et tailles d'échantillon.

Les images **du film 1** montrent une surface avec de nombreux pores de tailles variées, répartis de manière aléatoire. Cette porosité indique que le **film 1** pourrait avoir une perméabilité plus élevée et une structure moins dense comparée aux autres films. En revanche, les images **du film 2** montrent une surface avec moins de pores, et ceux-ci sont plus petits par rapport au **film 1**. La surface semble plus homogène et moins poreuse, suggérant une structure plus

dense et compacte. Cette réduction de la porosité pourrait indiquer une meilleure résistance mécanique et une perméabilité plus faible par rapport au **film 1**. Enfin, les images **du film 3** montrent une surface avec une structure beaucoup plus régulière et homogène, présentant des pores très petits et uniformément répartis. Cette structure dense et homogène suggère que le film 3 est le plus solide et le plus élastique des trois, avec une perméabilité encore plus faible que celle **des films 1 et 2**.

III.3.8. Temps d'éclatement de la capsule

Le tableau ci-dessous représente les temps de déclament ou de dissolution pour différents types de films hydrosolubles utilisés dans des applications comme les capsules pour lave-vaisselle. Chaque film est caractérisé par le temps nécessaire pour se dissoudre complètement au contact de l'eau.

Tableau III.3 : Temps de d'éclatement.

Film	Temps de d'éclatement
Film 1 (PVA/glycerine/PEG20000)	10 secondes
Film 2 (PVA/glycerine/PEGX)	25 secondes
Film 3 (PVA/glycerine/PEG3000)	3 minutes

Le film hydrosoluble du Film 2, avec un temps de déclament de 25 secondes, est conçu pour offrir un équilibre idéal entre dissolution rapide et contrôlée. Il permet une libération progressive des ingrédients actifs pendant le cycle de lavage, assurant une efficacité optimale sans compromettre la rapidité de dissolution nécessaire pour une utilisation pratique dans les capsules pour lave-vaisselle.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail était de réaliser une capsule 3 en 1 encapsulée dans un film hydrosoluble. Nous avons étudié et préparé trois films différents contenant du PVA et du glycérol, chaque film ayant une composition variée en PEG : le film 1 contient du PEG 20000, le film 2 contient du PEG X, et le film 3 contient du PEG 3000.

En conclusion, les analyses démontrent que le film 2, grâce à sa combinaison équilibrée de solubilité, de résistance mécanique et de temps de dissolution, se distingue comme le choix le plus optimal pour les applications pratiques dans les capsules pour lave-vaisselle. Contrairement au film 1, qui est trop soluble et ne résiste pas bien à l'humidité, et au film 3, qui se dissout trop lentement et pose des problèmes de libération du détergent pendant le lavage, le film 2 offre une performance optimale.

De plus, l'intégration de divers ingrédients dans une seule capsule tout-en-un simplifie l'utilisation pour les consommateurs, réduisant ainsi le besoin de multiples produits et emballages. Cela représente une avancée significative en termes de réduction des déchets et d'amélioration de l'efficacité des processus de nettoyage domestique.

Cette recherche ouvre également de nouvelles perspectives pour l'incorporation d'autres agents actifs et additifs dans les capsules, offrant ainsi une plus grande flexibilité pour répondre à des besoins spécifiques et variés des utilisateurs. Les films hydrosolubles biodégradables, comme ceux développés dans cette étude, ont le potentiel de transformer non seulement le marché des produits pour lave-vaisselle, mais aussi d'autres secteurs nécessitant des solutions de dosage précises et écologiques.

Cette recherche met en lumière les avancées significatives dans le développement de films hydrosolubles biodégradables, ouvrant la voie à des solutions plus efficaces et écologiques pour le marché des produits ménagers.

Références

Références

- [1] LAFTINE Laila, “Thèse pour l’obtention de Diplôme d’Etat de Docteur en pharmacie. Validation de nettoyage des équipements de production dans l’industrie pharmaceutique.” Universités REBAT, 2010.
- [2] Véronique NARDELLO-RATAJ and Louis HO TAN TAI, “Formulation des détergents - Produits d’entretien des articles textiles,” *J2280 v1*, 2006, doi: 10.51257.
- [3] M. . Rosen and Z. H. Zhu, “J. Am. Oil. Doc.,” *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, vol. 69, p. 667, 1992.
- [4] B. Chu and Z. Zhou, “Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers, ed. VM Nace,” *Surf. Sci. Ser*, vol. 60, 1996.
- [5] O.-W. Achaw and E. Danso-Boateng, “Soaps and Detergents,” in *Chemical and Process Industries: With Examples of Industries in Ghana*, Springer, 2021, pp. 1–37.
- [6] CORLISS d, “Compositions stables pour lave-vaisselle contenant du dichloroisocyanurate de sodium dihydraté,” US patent 3816320 A, 1974
- [7] H. S. Olsen and P. Falholt, “The role of enzymes in modern detergency,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 1, no. 4, pp. 555–567, 1998.
- [8] T. V Borchert, S. F. Lassen, A. Svendsen, and H. B. Frantzen, “Oxidation stable amylases for detergents,” in *Progress in Biotechnology*, vol. 10, Elsevier, 1995, pp. 175–179.
- [9] HO TAN TAI(L.), “Formulating detergents and personal care products. A complete guide to product developmen,” AOCs Press, Champaign, 2000.
- [10] L. Zyzick, P. . Gorlin, N. Dixit, and Lai, “Surfactant Science Series.,” in *Liquid detergents (2nd Edition)*, CCR Press LLC, Ed., 2006, pp. 319–375.
- [11] “Unilever France Homepage | Unilever.” Accessed: Apr. 03, 2024. [Online]. Available: <https://www.unilever.fr/>
- [12] “Brevet Colgate-Palmolive,” GB 2 116 199-GB 2 140 450, 1985
- [13] PRUEHS (H) and ALTENSCHOEPFER (T.), “Brevet Henkel,” US 4 511 487
- [14] RUBIN (F.K.), BLARCOM (D.V.), and FOX (D.J.), “Brevet Unilever,” US 4 561 994-A
- [15] BERTHOD (D.), *Tout savoir pour laver au mieux sa vaisselle*, Unilever.
- [16] A. HANS, W. BUCHMEIER, B. BURG, J. HÄRER, and P. JESCHKE, “Developments trends : Machine dishwashing detergents,” *Henkel Ref.*, vol. 29, pp. 41–48, 1993.
- [17] APPEL (P.W.), BERDEN (E.C.), BOSKAMP (J. V.), and WAGNER (H.), “Brevet Unilever,” WO 1 038 478 A1, 2001

- [18] SECEMSKI I.I, LANG D.J, NICHOLSON J.R, and PIATEK B.M, “Brevet Unilever,” EP 851 025 A2, 1998
- [19] Philip Gorlin and N. (US) Flemington, “POWDERED AUTOMATIC DISHWASHING CLEANING SYSTEM,” US 6,303,553 B1 [Online]. Available: USOO6303553B1
- [20] L. Avérous and E. Pollet, *Environmental silicate nano-biocomposites*, vol. 1. Springer, 2012.
- [21] B. CATIA BASTIOLI, “Handbook of Biodegradable Polymers.” rapra technology, 2021.
- [22] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. Dalla Rosa, “Biodegradable polymers for food packaging: a review,” *Trends food Sci. Technol.*, vol. 19, no. 12, pp. 634–643, 2008.
- [23] D. Wyart, “Les polymères Les polymères biodégradables,” vol. 33, no. 0, 2024.
- [24] C. P. Djuikom Noutsu, “Valorisation des fractions de la production d’éthanol de maïs en bioplastique.” École de technologie supérieure, 2012.
- [25] J. R. Du, S. Peldszus, P. M. Huck, and X. Feng, “Modification of poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly (vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment,” *Water Res.*, vol. 43, no. 18, pp. 4559–4568, 2009.
- [26] M. Goldenberg and K. F. Mueller, “Polyvinyl alcohol derivatives containing pendant (meth) acryloyl units bound through urethane groups and crosslinked hydrogel contact lenses made therefrom.” Google Patents, Jun. 02, 1987.
- [27] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos, and J. M. Perena, “Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 26, pp. 9265–9272, 2000.
- [28] P. Hentzschel, “Polyvinyl alcohol,” *Pigment Coat. Surf. Sizing Pap. Lehtinen, E.(ed.), Finnish Pap. Eng. Assoc. TAPPI Press. Finl.*, pp. 277–287, 2000.
- [29] H. F. Mark and J. I. Kroschwitz, “Encyclopedia of polymer science and engineering,” (*No Title*), 1980.
- [30] L.-I. Atanase, “Contribution à l’étude des complexes Poly (vinyle alcool-vinyle acétate)/tensioactifs anioniques: caractéristiques colloïdales des nanogels et extension aux copolymères à blocs.” Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2010.
- [31] E. Chiellini, A. Corti, S. D’Antone, and R. Solaro, “Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 6, pp. 963–1014, 2003.
- [32] N. Ben Halima, “Poly (vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 46, pp. 39823–39832, 2016.
- [33] W. S. Lyoo *et al.*, “Preparation of high molecular weight poly (vinyl alcohol) with high yield using low-temperature solution polymerization of vinyl acetate,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 7, pp. 1003–1012, 2001.
- [34] W. Amass, A. Amass, and B. Tighe, “A review of biodegradable polymers: uses,

current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies,” *Polym. Int.*, vol. 47, no. 2, pp. 89–144, 1998.

- [35] R. Baudry and D. C. Sherrington, “Facile synthesis of branched poly (vinyl alcohol)s,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5230–5237, 2006.
- [36] S. Bizet, “Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères méthacrylate.” Thesis, INSA Lyon, 2004.