



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE  
Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité: *MATERIAUX POLYMERES ET ENVIRONNEMENT*

Par :

***Mlle BENZEMRA Nassiba***

Sur le thème

---

## **Etude physicochimique d'un système ternaire Polymère- Surfactant- Surfactant**

---

Soutenue publiquement le 15 / 07 / 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr GHALEM Said	Professeur	Université UABBT de Tlemcen	Président
Mr TENNOUGA Lahcène	Professeur	Ecole (ESSA) Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BOURAS Brahim	Professeur	Université UABBT de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr BENABADJI K. Ismet	Professeur	Université UABBT de Tlemcen	Examineur
Mr ALI-DAHMANE Tewfik	Maître de Conférences A	Ecole (ESSA) Tlemcen	Examineur
Mr ATTAR Tarik	Professeur	Ecole (ESSA) Tlemcen	Examineur

*Laboratoire application des électrolytes et polyélectrolyte organiques  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

# *Dédicaces*

*A ma chère mère*

*A mon père*

*A mon oncle Mohammed*

*A l'âme de mon professeur Ali MANSRI*

*A tout ma famille*

*A tous ceux qui me sont chers*

# *Remerciements*

Avant tout, je remercie Dieu le tout-puissant qui m'a donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de la faculté des sciences à l'université de Tlemcen, sous la direction de Mr BOURAS Brahim, Professeur à l'université de Tlemcen.

Je remercie très sincèrement mon encadrant Mr TENNOUGA Lahcène, Professeur à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées- Tlemcen, pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail, et pour ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions et critiques qui ont grandement facilité ce travail.

Ce travail est codirigé par Mr BOURAS Brahim, professeur à la faculté des sciences, université de Tlemcen, je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance, pour leurs encouragements éternels et leurs compétences scientifiques, pour leurs aides et leur soutien moral.

Mes vifs remerciements aux membres de l'équipe de formation de LAEPO, messieurs : Pr K. MEDJAHED, Pr L. TENNOUGA, Pr B. BOURAS, Pr K.I. BENABADJI, Dr T. HOCINE, Mme S. BELKAID, pour leurs encouragements et leur soutien moral.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr GHALEM Said, Professeur à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail. Mes vifs remerciements s'adressent à Mr BENABADJI Kamel Ismet, professeur à l'université de Tlemcen, Mr ATTAR Tarik, professeur à l'école (ESSA) Tlemcen et Mr ALI-DAHMANE Tewfik, maitre de conférences A à l'école (ESSA) Tlemcen pour l'honneur qu'ils nous ont fait en jugeant ce travail.

Je tiens à remercier également monsieur le Professeur A. BENRAYAH directeur de laboratoire de recherche sur les macromolécules pour l'aide à faire passer quelques analyses, ainsi que Monsieur le Professeur S. GHALEM, directeur de laboratoire des substances naturelles et bioactives, de m'avoir permis la réalisation de la caractérisation FTIR.

Un remerciement spécial pour mon défunt professeur Mr Ali MANSRI, mon père spirituel, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour sa gentillesse, ses conseils, ses encouragements et leur soutien moral.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues chercheurs du LAEPO, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail et particulièrement à D.Wissam et H.Tayeb, qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période. Bref tous mes remerciements et ma gratitude à mes chères Amine et Souhila

J'exprime ma profonde reconnaissance à mes parents, aux membres de ma famille, pour leur bonne humeur et leurs soutiens pendant ces années et d'avoir été là dans les moments de doute, merci de me supporter.

Je remerciais mes collègues de laboratoire de contrôle de qualité "TECHNALAB", en particulier, les membres de la famille MANSRI, pour leurs encouragements, leur amour et leur gentillesse.

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail.

Bref, un grand merci à tous

**BENZEMRA Nassiba**

## TABLE DES MATIERES

Introduction générale .....	1
Références bibliographiques.....	3

### CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### PARTIE 1 : RAPPELS SUR LES POLYELECTROLYTES

I.1.1 Les polyelectrolytes.....	5
I.1.1.1 Définition des polyélectrolytes.....	5
I.1.1.2 Classification des polyélectrolytes.....	5
I.1.1.2.1 Selon leur origine .....	5
I.1.1.2.2 Selon leur nature.....	6
I.1.1.2.3 Selon leur forme.....	6
I.1.1.2.4 Autre classifications.....	6
I.1.1.3 Applications des polyélectrolytes.....	6
I.1.1.3.1 Traitement de l'eau potable et industrielle.....	7
I.1.1.3.2 Traitement des eaux usées.....	7
I.1.1.3.3 Dans la pharmacie industrielle.....	7
I.1.1.3.4 La fabrication du papier.....	7
I.1.1.3.5 Traitement des minéraux.....	7
I.1.1.3.6 Récupération assistée du pétrole (EOR).....	8
I.1.1.3.7 Additifs pour fluides de forage.....	8
I.1.1.4 Propriétés des polyélectrolytes en solutions.....	8
I.1.2 Carboxyméthylcellulose de sodium.....	9
I.1.2.1 Rappels et origine.....	9
I.1.2.2 Propriétés de la carboxyméthylcellulose de sodium.....	10
I.1.2.3 Applications de la carboxyméthylcellulose de sodium.....	11
Références bibliographiques .....	12

#### PARTIE 2 : RAPPELS SUR LES SURFACTANTS

Introduction.....	17
I.2.1 Les surfactants.....	17
I.2.1.1 Définition des surfactants.....	17
I.2.1.2 Classification des surfactants .....	18
I.2.1.2.1 Selon la charge de la tête polaire.....	18
I.2.1.2.1.1 Les surfactants anioniques.....	18

I.2.1.2.1.2	<i>Les surfactants cationiques</i> .....	18
I.2.1.2.1.3	<i>Les surfactants zwitterioniques</i> .....	19
I.2.1.2.1.4	<i>Les surfactants non-ioniques</i> .....	19
I.2.1.2.2	<i>Selon la structure</i> .....	20
I.2.1.3	<i>Propriétés des surfactants</i> .....	21
I.2.1.3.1	<i>Adsorption aux interfaces</i> .....	21
I.2.1.3.2	<i>La micellisation</i> .....	22
I.2.1.3.3	<i>La solubilité</i> .....	23
I.2.1.4	<i>Applications des surfactants</i> .....	24
I.2.1.4.1	<i>Industrie pétrolière</i> .....	24
I.2.1.4.2	<i>Domaine pharmaceutique</i> .....	24
I.2.1.4.3	<i>Domaine cosmétique</i> .....	24
I.2.2	<i>Cocamidopropyl betaine</i> .....	25
I.2.2.1	<i>Généralités sur la cocamidopropyl bétaine</i> .....	25
I.2.2.2	<i>Propriétés de la cocamidopropyl bétaine</i> .....	27
I.2.2.3	<i>Applications de la cocamidopropyl bétaine</i> .....	28
I.2.3	<i>Chlorure de Dodécyl-pyridinium</i> .....	29
I.2.3.1	<i>Rappels sur le chlorure de dodécyl-pyridinim</i> .....	29
I.2.3.2	<i>Toxicité de chlorure de dodecyl-pyridinim</i> .....	29
I.2.3.3	<i>Applications de chlorure de dodecyl-pyridinim</i> .....	30
	<i>Références bibliographiques</i> .....	31

### **PARTIE 3 : POLYELECTROLYTE –SURFACTANT COMPLEXES**

I.3.1	<i>Rappels sur les polyélectrolyte –surfactant complexes</i> .....	36
I.3.2	<i>Comportement de complexes polyélectrolyte –surfactant</i> .....	36
I.3.3	<i>Interactions polyélectrolyte –surfactant</i> .....	37
I.3.3.1	<i>Les interactions hydrophobes</i> . ....	37
I.3.3.2	<i>Les interactions électrostatiques</i> . ....	38
I.3.3.3	<i>Équilibre des interactions électrostatiques et hydrophobes</i> . ....	38
I.3.4	<i>Concentration d'agrégation critique</i> . ....	38
I.3.5	<i>Propriétés des complexes polyélectrolytes –surfactant</i> . ....	39
I.3.6	<i>Applications des complexes polyélectrolytes –surfactant</i> . ....	39
I.3.7	<i>Etudes précédentes sur les complexes polyélectrolyte –surfactant</i> .....	40
	<i>Références bibliographiques</i> . ....	42

## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<i>Introduction</i> .....	45
<i>II.1 Conductimétrie</i> .....	45
<i>II.1.1 Rappels théoriques</i> .....	45
<i>II.1.2 Principe de l'appareil</i> .....	45
<i>II.1.3 Appareillage utilisé</i> .....	46
<i>II.2 Potentiométrie</i> .....	47
<i>II.2.1 Rappels théoriques</i> .....	47
<i>II.2.2 Appareillage utilisé</i> .....	47
<i>II.3. Viscosimétrie</i> .....	48
<i>II.3.1 Rappels théoriques</i> .....	48
<i>II.3.2 Expressions des viscosités</i> .....	48
<i>II.3.3 Appareillage utilisé</i> .....	49
<i>II.4. Spectroscopie infra- rouge a transformée de fourrier(FTIR)</i> .....	50
<i>II.4.1 Théorie et principe</i> .....	50
<i>II.4.2 Appareillage</i> .....	52
<i>II.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....	52
<i>II.5.1 Rappels théoriques</i> .....	52
<i>II.5.2 Appareillage</i> .....	52
<i>II.6 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i> .....	53
<i>II.6.1 Rappels théoriques</i> .....	53
<i>II.6.2 Description des thermogrammes DSC</i> .....	54
<i>II.7 Rhéologie</i> .....	55
<i>II.7.1 Rappels théoriques</i> .....	55
<i>II.7.2 Appareillage</i> .....	55
<i>II.8 Lyophilisateur</i> .....	55
<i>II.8.1 Rappels théoriques</i> .....	55
<i>II.8.2 Appareillage</i> .....	56
<i>II.9 Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	56
<i>II.9.1 Théorie et principe</i> .....	56
<i>II.9.2 Appareillage</i> .....	57
<i>Références bibliographiques</i> .....	58

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

### PARTIE 1 : LES MATERIAUX UTILISES ET LEURS CARACTERISATIONS

<i>Introduction</i> .....	60
<i>III.1.1 La carboxyméthylcellulose</i> .....	60
<i>III.1.1.1 Origine du produit</i> .....	60
<i>III.1.1.2 Détermination de la masse viscosimétrique du NaCMC</i> .....	61
<i>III.1.1.3 Caractérisation du NaCMC par spectroscopie FTIR</i> .....	62
<i>III.1.1.4 Etude viscosimétrique des solutions aqueuses du NaCMC</i> .....	63
<i>III.1.1.5 Etude conductimétrique et potentiométrique des solutions aqueuses du NaCMC</i> .....	65
<i>III.1.1.6 Analyse thermogravimétrique du NaCMC</i> .....	66
<i>III.1.2 Cocamidopropyl bétaine</i> .....	66
<i>III.1.2.1 Origine du produit</i> .....	66
<i>III.1.2.2 Caractérisation du CAPB par spectroscopie FTIR</i> .....	67
<i>III.1.2.3 Analyse thermogravimétrique du CAPB</i> .....	68
<i>III.1.2.4 Détermination de la concentration micellaire critique du CAPB</i> .....	69
<i>III.1.2.5 Effet de la température sur la cmc du CAPB</i> .....	70
<i>III.1.2.6 Etude viscosimétrique des solutions aqueuses de CAPB</i> .....	72
<i>III.1.3 Chlorure de dodécyl-pyridinium</i> .....	73
<i>III.1.3.1 Origine du produit</i> .....	73
<i>III.1.3.2 Analyse thermogravimétrique du DPC</i> .....	74
<i>III.1.3.3 Caractérisation du DPC par spectroscopie FTIR</i> .....	75
<i>III.1.3.4 Détermination de la concentration micellaire critique du DPC</i> .....	76
<i>III.1.3.5 Effet de la température sur la cmc du DPC</i> .....	76
<i>III.1.4 Conclusion</i> .....	78
<i>Références bibliographiques</i> .....	79
<b>PARTIE 2 : ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES SYSTEMES POLYMERE -SURFACTANT</b>	
<b>INTRODUCTION</b> .....	81
<i>III.2.1 Le complexe Carboxyméthylcellulose – Cocamidopropyl bétaine</i> .....	81
<i>III.2.1.1 Préparation du complexe NaCMC-CAPB</i> .....	81
<i>III.2.1.2 Les interactions de la complexation entre NaCMC et CAPB</i> .....	82
<i>III.2.1.3 Détermination de CAC et X2 du complexe NaCMC- CAPB à 25°C</i> .....	83
<i>III.2.1.4 Effet de la température sur la complexation de NaCMC- CAPB</i> .....	85

III.2.1.5 Effet de pH sur la complexation de NaCMC- CAPB.....	87
III.2.1.6 Etude viscosimétrique du complexe NaCMC-CAPB.....	89
III.2.1.7 Analyse thermogravimétrique du NaCMC-CAPB.....	90
III.2.1.8 Caractérisation FTIR du complexe NaCMC-CAPB.....	91
III.2.2 Carboxyméthylcellulose – Chlorure de Dodécyl-pyridinium.....	92
III.2.2.1 Préparation du complexe NaCMC-DPC .....	92
III.2.2.2 Les interactions de la complexation entre NaCMC et DPC.....	93
III.2.2.3 Détermination de CAC et X2 de NaCMC- DPC complexe à 25°C.....	93
III.2.2.4 Effet de la température sur la complexation de NaCMC- DPC.....	94
III.2.2.5 Effet du pH sur la complexation de NaCMC- DPC.....	96
III.2.2.6 Analyse thermogravimétrique du NaCMC-DPC.....	97
III.2.2.7 Caractérisation FTIR du complexe NaCMC-DPC.....	98
III.2.3 Conclusion.....	99
Références bibliographiques.....	100

**PARTIE 3 : ETUDE PHYSICOCHEMIE DU SYSTEME TERNAIRE POLYMERE –  
SURFACTANT- SURFACTANT**

INTRODUCTION .....	101
III.3.1 Préparation du complexe ternaire NaCMC-CAPB-DPC.....	101
III.3.2 Détermination de CAC et X2 du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] à 25°C .....	102
III.3.3 Analyse thermogravimétrique des complexe [NaCMC-CAPB-DPC] .....	105
III.3.4 Caractérisation FTIR des complexes [NaCMC-CAPB-DPC].....	106
III.3.5 Effet de la température sur la complexation du [NaCMC-CAPB-DPC] (50%- 50%).....	110
III.3.6 Conclusion .....	112
Références bibliographiques.....	113
Conclusion générale.....	114

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>Figure I.1.1 : Structure de la carboxyméthylcellulose</i> .....	10
<i>Figure I.2.1 : Model représentatif d'un surfactant</i> .....	18
<i>Figure I.2.2 : La formation des micelles au-delà de la CMC</i> .....	23
<i>Figure I.2.3 : Le diagramme de phase d'un surfactant</i> .....	23
<i>Figure I.2.4 : Structure générale des amidopropyl bétaines</i> .....	26
<i>Figure I.2.5 : Structure de Cocamidopropyl bétaines</i> .....	26
<i>Figure I.2.6: Synthèse de la CAPB</i> .....	27
<i>Figure I.2.7 : Structure de DPC</i> .....	29
<i>Figure I.3.1 : Schéma représentatif des interactions entre PE et surfactant</i> .....	37

### CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<i>Figure II.1 : Représentation d'une cellule électrolytique</i> .....	45
<i>Figure II.2 : Conductimètre type CDM 210</i> .....	47
<i>Figure II.3 : Appareil pH-mètre type OHUAS</i> .....	48
<i>Figure II.4 : La détermination graphique de la viscosité intrinsèque</i> .....	49
<i>Figure II.5 : Viscosimètre SCHOTT GERETE et ses accessoires</i> .....	50
<i>Figure II.6 : Spectromètre FTIR CARY 600 SERIES</i> .....	52
<i>Figure II.7: Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG</i> .....	53
<i>Figure II.8: Dispositif d'un appareil utilisé dans l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)</i> .....	53
<i>Figure II.9: Modèle de flux de chaleur en fonction de la température</i> .....	54
<i>Figure II.10 : Rhéomètre Brookfield DV-III+</i> .....	55
<i>Figure II.11 : Lyophilisateur de type Christ Martin ALPHA 1-2 LD plus</i> .....	56
<i>Figure II.12 : Appareil de diffraction des rayons X</i> .....	57

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

<i>Figure III.1.1 : La variation de la viscosité réduite du NaCMC en fonction de ses concentrations à 25°C en présence du sel</i> .....	62
<i>Figure III.1.2 : Spectre FTIR de la carboxyméthylcellulose</i> .....	63
<i>Figure III.1.3 : Variation de la viscosité réduite des solutions du NaCMC en fonction de ses concentrations à 25°C</i> .....	64
<i>Figure III.1.4 : La variation de pH et de la conductivité des solutions du NaCMC en fonction</i>	

de ses concentrations à 25°C.....	65
<b>Figure III.1.5</b> : Courbe thermogravimétrique du NaCMC.....	66
<b>Figure III.1.6</b> : Spectre FTIR du NaCMC.....	68
<b>Figure III.1.7</b> : Courbe thermogravimétrique de CAPB .....	69
<b>Figure III.1.8</b> : Variation de la conductivité des solutions du CAPB en fonction de ses concentrations à 25°C .....	70
<b>Figure III.1.9</b> : Variation de la conductivité des solutions du CAPB en fonction de ses concentrations à différentes températures.....	71
<b>Figure III.1.10</b> : Variation de la cmc du CAPB en fonction de la température .....	72
<b>Figure III.1.11</b> : Variation de la viscosité réduite des solutions du CAPB en fonction de ses concentrations à 25°C .....	73
<b>Figure III.1.12</b> : Courbe thermogravimétrique du DPC .....	74
<b>Figure III.1.13</b> : Spectre FTIR du DPC .....	74
<b>Figure III.1.14</b> : Variation de la conductivité des solutions du DPC en fonction de ses concentrations à 25°C .....	76
<b>Figure III.1.15</b> : Variation de la conductivité des solutions du DPC en fonction de ses concentrations à différentes températures .....	77
<b>Figure III.1.16</b> : Variation de la cmc du DPC en fonction de la température.....	78
<b>Figure III.2.1</b> : Modèle proposé des interactions du complexe NaCMC-CAPB .....	82
<b>Figure III.2.2</b> : Modèle proposé des liaisons hydrogènes du complexe [NaCMC-CAPB].....	83
<b>Figure III.2.3</b> : La variation de la conductivité et du pH du mélange NaCMC-CAPB en fonction de la concentration de CAPB à 25 °C et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/mL.....	84
<b>Figure III.2.4</b> : La variation de la conductivité du mélange NaCMC-CAPB selon la concentration de CAPB et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/mL à différentes températures.....	85
<b>Figure III.2.5</b> : Variation de CAC et X2 de [NaCMC- CAPB] en fonction de la température.....	87
<b>Figure III.2.6</b> : La variation de la conductivité du mélange NaCMC-CAPB selon la concentration de CAPB et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/mL à différentes pH .....	88
<b>Figure III.2.7</b> : La variation de la viscosité réduite du mélange NaCMC- CAPB en fonction de concentrations de CAPB à 25°C et NaCMC (10 <sup>-3</sup> g/mL).....	90
<b>Figure III.2.8</b> : Courbe thermogravimétrique du complexe NaCMC-CAPB .....	91
<b>Figure III.2.9</b> : Spectre FTIR du NaCMC, CAPB et du complexe NaCMC-CAPB.....	92
<b>Figure III.2.10</b> : Modèle proposé des interactions électrostatiques du complexe NaCMC-	

DPC .....	93
<b>Figure III.2.11</b> : La variation de la conductivité du mélange NaCMC-DPC selon la concentration de DPC à 25 °C et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/ml.....	94
<b>Figure III.2.12</b> : La variation de la conductivité du mélange NaCMC-DPC selon la concentration de DPC et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/mL à différentes températures .....	95
<b>Figure III.2.13</b> : La variation de la conductivité du mélange NaCMC-DPC selon la concentration de DPC et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/mL à différent pH.....	96
<b>Figure III.2.14</b> : Courbe thermogravimétrique du complexe NaCMC-DPC.....	97
<b>Figure III.2.15</b> : Spectre FTIR du complexe NaCMC-DPC.....	98
<b>Figure III.3.1</b> : Les différentes étapes de la formation du complexe ternaire .....	102
<b>Figure III.3.2</b> : Variation de la conductivité des complèxes [NaCMC-CAPB-DPC] en fonction de la concentration du (CAPB - DPC) et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/mL à 25 °C.....	103
<b>Figure III.3.3</b> : Variation du pH des complèxes [NaCMC-CAPB-DPC] en fonction de la concentration du (CAPB - DPC) et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/mL à 25 °C.....	104
<b>Figure III.3.4</b> : Thermogrammes DTG des différents complexes [NaCMC-CAPB-DPC].....	105
<b>Figure III.3.5</b> : Thermogrammes ATG des différents complexes [NaCMC-CAPB-DPC].....	106
<b>Figure III.3.6</b> : Spectre FTIR des complexes [NaCMC-CAPB-DPC].....	107
<b>Figure III.3.7</b> : La variation de la conductivité du système (NaCMC-CAPB-DPC) (50%-50%) en fonction de concentration du (CAPB 50% - DPC 50%) et NaCMC 10 <sup>-3</sup> g/mL à différentes températures.....	111

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

<i>Tableau I.2.1 : Exemples des surfactants de nature polaire différente</i> .....	20
<i>Tableau I.2.2 : Les différentes structures de surfactants</i> .....	21
<i>Tableau I.2.3 : Les applications des fonctions de tensioactifs</i> .....	21
<i>Tableau I.2.4 : Relation entre domaine d'application des surfactants et HLB</i> .....	25
<i>Tableau II.1 : Fréquences de vibrations des principales fonctions des composés organiques</i> .....	51

### **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<i>Tableau III.1.1 : Les caractéristiques du NaCMC utilisé.</i> .....	61
<i>Tableau III.1.2 : Les caractéristiques du CAPB utilisé</i> .....	67
<i>Tableau III.1.3 : Les valeurs de cmc du CAPB en fonction de la température</i> .....	71
<i>Tableau III.1.4 : Les caractéristiques du DPC utilisé</i> .....	74
<i>Tableau III.1.5 : Valeurs de cmc du DPC en fonction de la température</i> .....	77
<i>Tableau III.2.1 : Les valeurs de CAC et X2 du complexeNaCMC-CAPB en fonction de la température</i> .....	86
<i>Tableau III.2.2 : Les valeurs de CAC et X2 du complexeNaCMC-CAPB en fonction de pH.</i>	88
<i>Tableau III.2.3 : Rapports des mélanges NaCMC-CAPB préparés pour étude viscosimétrique</i> .....	89
<i>Tableau III.2.4 : Les valeurs de CAC et X2 du complexe NaCMC-DPC en fonction de la température</i> .....	95
<i>Tableau III.2.5 : Les valeurs de CAC et X2 du complexe NaCMC-DPC en fonction de pH</i> .....	97
<i>Tableau III.3.1 : Les valeurs de CAC et X2 du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] en fonction de pourcentage du surfactant</i> .....	103
<i>Tableau III.3.2 : Les bandes caractéristiques du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%)</i> .....	108
<i>Tableau III.3.3 : Les bandes caractéristiques du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (75%-25%)</i> .....	109
<i>Tableau III.3.4 : Les bandes caractéristiques du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (25%-75%)</i> .....	110

**Tableau III.3.5** : Les valeurs de CAC et X2 du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%)  
en fonction de la température.....112

## *Liste des symboles*

*NaCMC* : Sel de sodium de carboxyméthyl cellulose

*PESC* : polyélectrolyte- surfactant complexe

*CAPB* : Cocamidopropyl bétaine

*DPC* : Chlorure de dodécylpyridinium

*CAC* : Concentration d'agrégation critique

*cmc* : Concentration micellaire critique

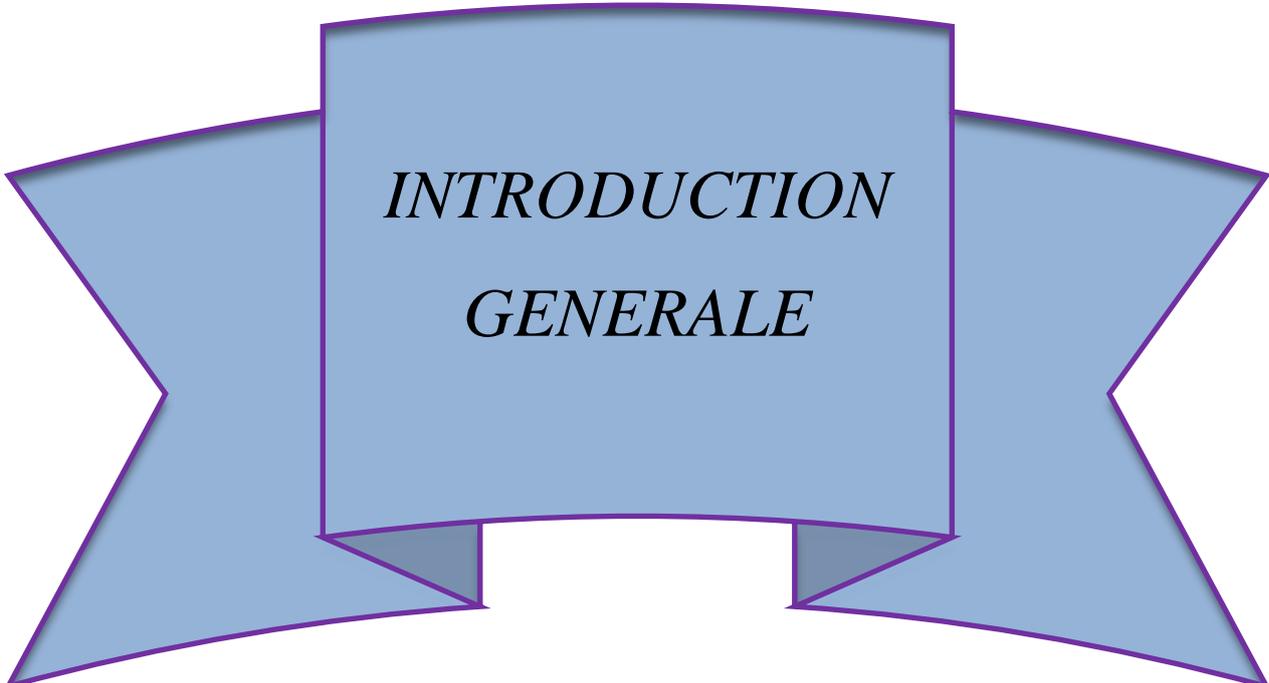
*X2* : Concentration de saturation

$\eta_{\text{red}}$  : Viscosité réduite

$\sigma$  : Conductivité

*ATG* : Analyse thermogravimétrique

*FTIR* : Spectroscopie infra- rouge à transformée de fourrier



*INTRODUCTION  
GENERALE*



ΓΕΝΕΡΑΤΕ  
INTRODUCTION

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des charges positives, négatives ou les deux à la fois. Ils sont largement utilisés dans diverses applications, du codage génétique à la distribution de médicaments [1].

L'utilisation des mélanges polymère-surfactant est très vaste dans les applications industrielles et technologiques, y compris les peintures, les liquides de revêtement, les cosmétiques ainsi que la distribution des médicaments [2]. Les polymères en solution aqueuse peuvent être utilisés comme stabilisateurs, modificateurs de viscosité et agents de dépôt [3].

Le domaine d'étude des interactions entre les polymères et les surfactants a une importance dans la recherche colloïdale [4]. Les propriétés souhaitées des solutions de polymères peuvent être obtenues en ajoutant des types et des quantités appropriés de surfactants [5].

Quand la concentration du surfactant dépasse la concentration d'agrégation critique (CAC), les mélanges préparés à base de polyélectrolyte et de surfactant de charge opposée débutent à former des agrégats [6]; cette agrégation dépend des propriétés de polyélectrolyte et du surfactant [7]. La complexation des polyélectrolytes avec des surfactants est due aux interactions électrostatiques. De plus, les interactions hydrophobes des queues de surfactant donnent la stabilité du système [8]. Les facteurs dominant aux propriétés des complexes polyélectrolyte-surfactant sont : la densité de charge, la longueur des chaînes, la concentration du surfactant, la rigidité de squelette du polymère, ainsi que le pH des solutions [9]. Les complexes polyélectrolytes-surfactant de charge opposés produisent des couches de surfaces épaisses, qui offrent d'excellentes applications pratiques dans la stabilisation colloïdale, le renforcement de la mousse et les surfaces d'émulsions, ce qui implique des propriétés de surface intéressantes à leurs solutions [10].

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés physicochimiques du système ternaire (polymère-surfactant-surfactant). En utilisant un biopolymère qui est le carboxyméthyl cellulose, cocamidopropyl bétaine comme surfactant zwitterionique et un surfactant cationique chlorure de dodécyl pyridinium. L'étude de système est suivi par plusieurs techniques physicochimiques (potentiométrie, viscosimétrie ; conductimétrie...) pour le but d'étudier les interactions en solution aqueuse dans une large gamme de concentration en surfactant. Ainsi, de comprendre la relation entre les propriétés et la structure physicochimique de chaque constituant.

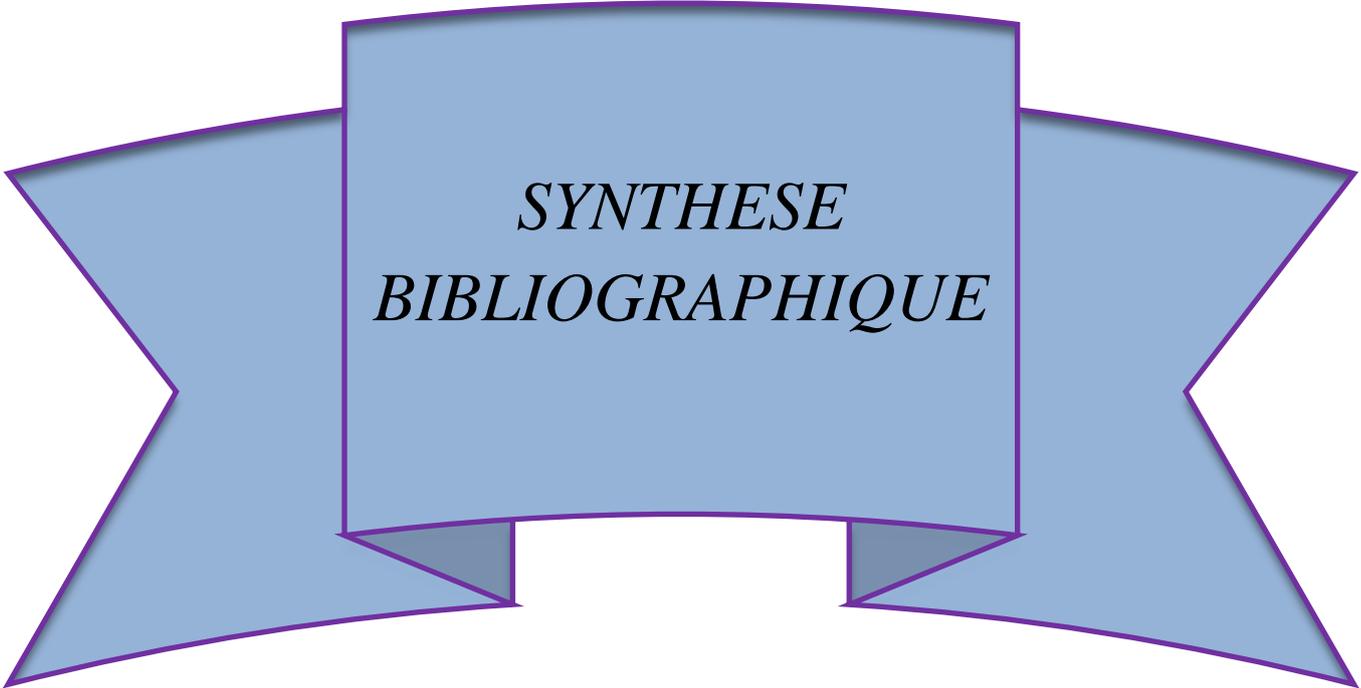
Ce travail de la thèse est structuré en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est une étude bibliographique détaillée sur les polyélectrolytes, les surfactants et les complexes polyélectrolyte-surfactant, en particulier l'interaction entre eux.
- ✓ Le deuxième chapitre rassemble les techniques de caractérisations utilisées pour effectuer ce travail.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à l'étude physicochimique, la caractérisation des produits utilisés et la discussion des résultats obtenus.  
Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

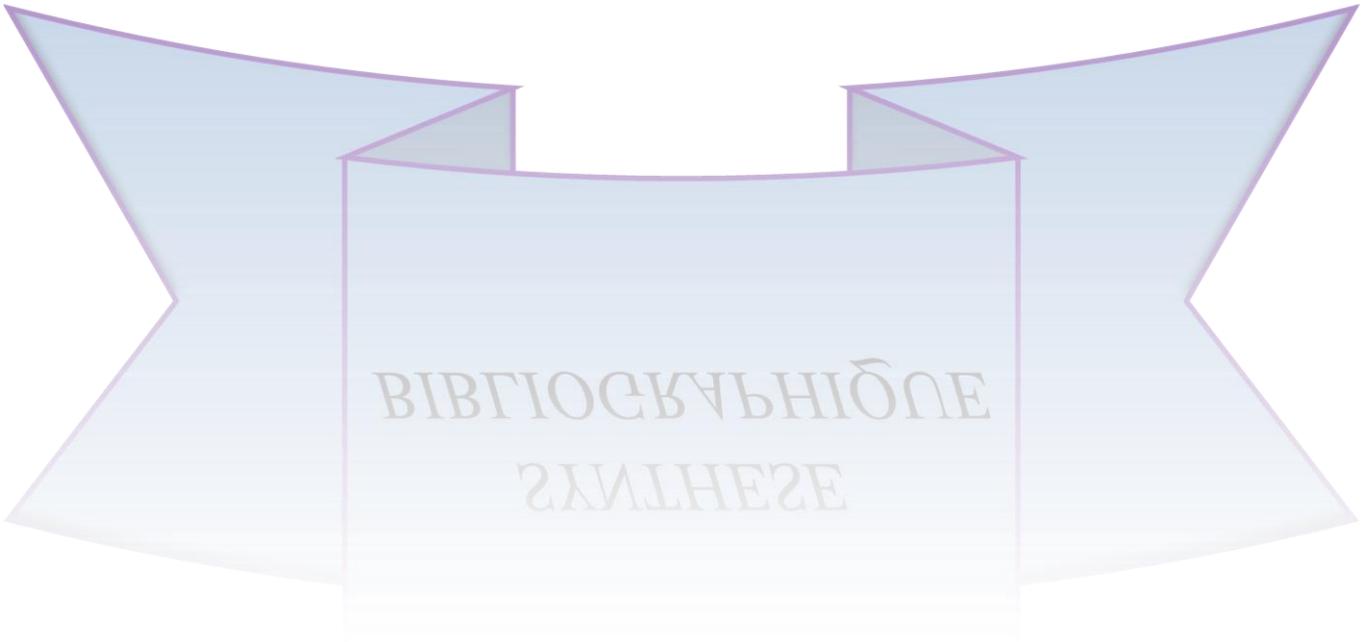
**Références bibliographiques**

- [1] P. Jagtap, K. Patil, and P. Dhattrak, “Polyelectrolyte Complex for Drug Delivery in Biomedical Applications: A Review,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1183, no. 1, p. 012007, 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1183/1/012007.
- [2] T. Chakraborty, I. Chakraborty, and S. Ghosh, “Sodium carboxymethylcellulose - CTAB interaction: A detailed thermodynamic study of polymer - Surfactant interaction with opposite charges,” *Langmuir*, vol. 22, no. 24, pp. 9905–9913, 2006, doi: 10.1021/la0621214.
- [3] J. A. Shashkina, O. E. Philippova, Y. D. Zaroslov, A. R. Khokhlov, T. A. Pryakhina, and I. V. Blagodatskikh, “Rheology of Viscoelastic Solutions of Cationic Surfactant. Effect of Added Associating Polymer,” *Langmuir*, vol. 21, no. 4, pp. 1524–1530, Feb. 2005, doi: 10.1021/la0482756.
- [4] B. A. Schubert, N. J. Wagner, E. W. Kaler, and S. R. Raghavan, “Shear-Induced Phase Separation in Solutions of Wormlike Micelles,” *Langmuir*, vol. 20, no. 9, pp. 3564–3573, Apr. 2004, doi: 10.1021/la035810d.
- [5] G. Bai, J. A. M. Catita, M. Nichifor, and M. Bastos, “Microcalorimetric Evidence of Hydrophobic Interactions between Hydrophobically Modified Cationic Polysaccharides and Surfactants of the Same Charge,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 39, pp. 11453–11462, Oct. 2007, doi: 10.1021/jp073530r.
- [6] J.F. Berret, “Evidence of overcharging in the complexation between oppositely charged polymers and surfactants,” *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 16, p. 164703, Oct. 2005, doi: 10.1063/1.2031167.
- [7] S. Guillot, M. Delsanti, S. Désert, and D. Langevin, “Surfactant-Induced Collapse of Polymer Chains and Monodisperse Growth of Aggregates near the Precipitation Boundary in Carboxymethylcellulose–DTAB Aqueous Solutions,” *Langmuir*, vol. 19, no. 2, pp. 230–237, Jan. 2003, doi: 10.1021/la0206561.
- [8] G. Bai, M. Nichifor, A. Lopes, and M. Bastos, “Thermodynamics of Self-Assembling of Hydrophobically Modified Cationic Polysaccharides and Their Mixtures with Oppositely Charged Surfactants in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 46, pp. 21681–21689, Nov. 2005, doi: 10.1021/jp054154i.

- [9] S. Trabelsi, E. Raspaud, and D. Langevin, “Aggregate Formation in Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose and Cationic Surfactants,” *Langmuir*, vol. 23, no. 20, pp. 10053–10062, Sep. 2007, doi: 10.1021/la7016177.
- [10] H. F. Mahjoub, Z. Aouissi, and T. Othman, “Influence of carboxymethylcellulose (NaCMC) on the aggregation and micellization behaviors in aqueous cethylpyridinium chloride solutions: Thermodynamic study and effect of polymer concentration,” *J. Mol. Liq.*, vol. 265, no. 2017, pp. 473–486, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.06.037.



*SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE*



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΗ  
ΣΥΝΤΗΣΗ

## ***PARTIE 1 : RAPPELS SUR LES POLYELECTROLYTES***

### ***1.1.1 Les polyélectrolytes***

#### ***1.1.1.1 Définition des polyélectrolytes***

Les polyélectrolytes PEs sont des polymères d'électrolyte comportant des unités répétitives ou portant une répétition des groupes ionisables [1]. Lorsque la majorité des polyélectrolytes sont placés dans un solvant polaire le matériau macromoléculaire se dissocie en molécules polymères hautement chargés. Cette capacité de dissociation des polyélectrolytes donne la création des chaînes polymères chargées de même signe appelées polyions, et des petites molécules de charge opposée à celles du macro-ion appelées contre-ions [2]. En générale, il existe deux types de contre-ion. Ceux qui sont libérés par les macromolécules en solution et ceux provenant de l'ajout de sel. Afin de diminuer l'effet des interactions électrostatiques, on va souvent écranter les charges par l'ajout du sel [3]. En effet, la présence des charges sur le monomère en polyélectrolyte sont compensées par les contre-ions, qui tentent de maintenir l'électroneutralité dans la solution [4]. Les polyélectrolytes sont une catégorie de macromolécules contenant des groupes chargés positifs, négatives ou portant les deux charges [5].

#### ***1.1.1.2 Classification des polyélectrolytes***

Les polyélectrolytes présentent des phénomènes fascinants à cause de leur double caractère de chaîne macromoléculaire et haute charge [6]. Les polyélectrolytes peuvent être classifiés par différentes méthodes, selon l'origine, la nature de la charge et la forme.

##### ***1.1.1.2.1 Selon leur origine :***

A ce propos, les polyélectrolytes sont répartis en polyélectrolytes naturels, synthétiques et naturels modifiés chimiquement.

##### **❖ Les PEs naturels :**

Ces types de polyélectrolytes naturels ont des propriétés uniques de biodégradabilité et de biocompatibilité. Les protéines et les polysaccharides sont les principales familles des polymères naturels [7].

**❖ Les PEs synthétiques :**

Ils représentent la grande partie des polyélectrolytes, on peut les fabriquer par polymérisation d'un monomère chargé ou par l'ionisation d'un polymère non chargé. Pour divers objectifs d'application des PEs, la synthèse de ces polymères peut contrôler leur pureté et leur régularité des enchaînement des monomères [7]. On peut citer le poly(acide styrenesulfonique) et Poly(4-vinyl-N-alkyl-pyridinium).

**❖ Les PEs naturels modifiés chimiquement :**

Tels que la gomme de xanthane ; le chitosane et l'amidon.

***1.1.1.2.2 Selon leur nature :***

- ❖ **Les PEs cationiques :** les polybases. par exemple : Poly(L-lysine) ; Poly(diallyldimethyl-ammonium).
- ❖ **Les PEs anioniques :** les polyacides. Par exemple : les alginates ; poly(acide méthacrylique).
- ❖ **Les polyampholytes :** sont des macromolécules qui portent des groupes acides et basiques. Par exemple : Copolymère d'acide maléique/di-allyamine.

***1.1.1.2.3 Selon leur forme :***

- ❖ **Les PEs de tiges rigides :** poly(p-phenylene).
- ❖ **Les PEs sphériques :** protéine globulaire.

***1.1.1.2.4 Autre classifications***

- ❖ **Selon la densité de charge :** des PEs fortes (pH-Indépendent) ; exp poly(vinyl sulfate) et des PEs faibles (pH-dépendent), exp : poly(éthylèneimine).
- ❖ **Selon la position des sites ioniques :** les PEs linaires et les PEs réticulés.
- ❖ **Selon la composition :** les homopolymères et les copolymères[6].

***1.1.1.3 Applications des polyélectrolytes***

Les polyélectrolytes présentent un grand éventail d'applications dans divers domaines tels que la biomédecine, l'industrie pharmaceutique, la production d'eau, les industries alimentaires et les produits cosmétiques. Ainsi que les polymères et le génie chimique [8].

Les polyélectrolytes sont aussi importants que les polymères non chargés, ils sont très utilisés dans plusieurs applications, qui vont des membranes synthétiques de séparation au codage génétique, en passant par la livraison de médicaments [9]. En citant les domaines suivants :

#### ***1.1.1.3.1 Traitement de l'eau potable et industrielle :***

Pour assurer la potabilité de l'eau naturelle, on doit éliminer la couleur, le goût, l'odeur, les substances solides et les particules corrosives au niveau sain requis. Pour enlever les matières solubles et insolubles de l'eau, on utilise des polyélectrolytes cationiques de haute densité de charge et de faible poids moléculaire [10].

#### ***1.1.1.3.2 Traitement des eaux usées :***

Dans le traitement des eaux usées, le problème majeur est le retrait des substances bioactives et des solides en suspension dans l'eau ainsi obtenue. Les PE de poids moléculaire élevé tel que les polyacrylamides peuvent être utilisés à différents stades du traitement des eaux usées, mais ils sont utilisés surtout dans l'étape de déshydratation des boues [11].

#### ***1.1.1.3.3 Dans la pharmacie industrielle :***

Les PE sont appliqués en tant que matériaux d'enrobage pour la libération prolongée et comme agents de liaison dans la préparation des médicaments. Grâce à leurs propriétés bioadhésives, les polyélectrolytes sont aussi utilisés comme matrices pour la libération orale, buccale et nasale des médicaments [12]. Ces dispositifs de libération autorégulée peuvent utiliser le gonflement des PE en fonction du pH en réponse à des stimuli physiologiques spécifiques[6].

#### ***1.1.1.3.4 La fabrication du papier :***

Il existe une variété d'utilisation des PE dans la fabrication de papier et de carton. Ils peuvent améliorer la résistance du papier humide et sec, ainsi que la rétention et le drainage sur la machine à papier [10].

#### ***1.1.1.3.5 Traitement des minéraux :***

L'industrie charbonnière utilisait des PE cationiques et anioniques ainsi que certains polymères naturels[13]. Les PE à haute densité de charge et haut poids moléculaire tels que

le poly acrylamide hydrolysé (HPAM) sont souvent utilisés afin de séparer la boue rouge de l'alumine dissoute pour extraire l'aluminium Al de son minerai de bauxite [14].

#### ***1.1.1.3.6 Récupération assistée du pétrole (EOR) :***

Dans le procédé EOR, En utilisant le polyacrylamide hydrolysé pour améliorer l'efficacité du balayage pendant la récupération, et pour augmenter la viscosité de l'eau au-dessus de la couche de pétrole. L'inondation de polymère consiste en l'injection de la solution de polyélectrolyte dans le puits de pétrole pour éliminer le pétrole moins visqueux [15].

#### ***1.1.1.3.7 Additifs pour fluides de forage :***

L'objectif principal des boues de forage consiste à améliorer la vitesse et l'efficacité de forage sans détruire la capacité du puits. D'après les conditions de cisaillement du forage, les PEs sont utilisés pour augmenter ou diminuer la viscosité de la boue. Les polyacrylates ou polyacrylamides de poids moléculaire faible et moyen peuvent être ajoutés en tant qu'additifs liquides pour éviter la séparation du liquide-gel [10].

#### ***1.1.1.4 Propriétés des polyélectrolytes en solutions***

Les propriétés du PE dépendent principalement du solvant dans lequel il est contenu. En solution, l'ionisation des polyélectrolytes donne la création des polyions chargés liées par un nombre adéquat de petits contre-ions. Les PEs sont souvent solubles dans des solutions aqueuses, mais certains polyélectrolytes sont insolubles dans l'eau. Et par conséquent, ils sont dissous dans des solvants organiques polaires tels que le diméthylformamide pour étudier leurs effets [16]. On peut même dissoudre les polyélectrolytes dans un milieu binaire de solvants mixtes pour des études spécifiques [17, 18]. Dans le cas d'absence d'ionisation, les polymères se comportent pratiquement comme un polymère non-ionique [19].

La solubilité et les interactions électrostatiques ont une influence très importante sur les PEs. On peut attribuer quatre stades de la solubilité des polyélectrolytes qui sont affectées à la conformation dans les solutions de sels multivalents [20] :

- ✓ *Stade 1* : Les polyélectrolytes solubles dans les solutions aqueuses peuvent adopter une conformation étendue.
- ✓ *Stade 2* : Les contre-ions divalents causent un pontage ionique entre deux sites ioniques dans la chaîne polymère et le polyélectrolyte restent soluble.

- ✓ *Stade 3* : Le haut volume du criblage de charge provoque la précipitation des polyélectrolytes à partir de la solution des concentrations élevées de sel.
- ✓ *Stade 4* : L'élévation ultérieure de la concentration de sel implique un écrantage à haute charge et par conséquent, la redissolution des polyélectrolytes en solution est observée.

Le comportement des chaînes de polyélectrolyte dans les solutions diluées est expliqué par la théorie de Flory et les approches modèles d'échelle. Selon la théorie, les interactions intra-chaîne peuvent être dominantes sur les interactions inter-chaîne [21]. Le constant diélectrique d'une solution de PE peut influencer sur la force des interactions électrostatiques. Pour une concentration fixe en polymère, l'élévation de l'interaction électrique provoque la diminution de la constante diélectrique, ce qui aboutit à l'extension de la chaîne de polymère [22].

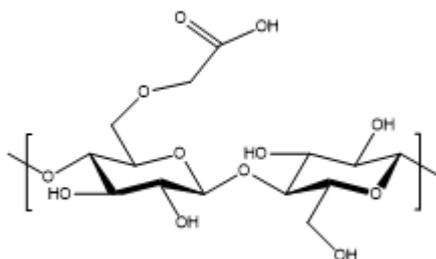
### ***1.1.2 CARBOXYMETHYLECELLULOSE DE SODIUM***

#### ***1.1.2.1 Rappels et origine***

La cellulose est le polymère naturel le plus disponible sur la terre, sa production par les plantes est d'environ  $10^8$  Tonnes par an [23]. Certes la cellulose est insoluble dans l'eau et la majorité des solvants organiques, les dérivés de la cellulose sont solubles dans la plupart des solvants [24]. Ces dérivés sont capables de dissoudre au niveau moléculaire ou colloïdal [25]. Du point de vue commercial, la cellulose est le polysaccharide le plus important avec des quantités énorme de ses dérivés vendus pour un grand nombre d'application. Cette importance est en dû a la richesse de son coût abordable et du fait de ses propriétés et de ses capacité à se modifier par des réactions de substitution de ses groupes hydroxyles [26].

Pour les dérivés cellulosiques avec un type de substituant tels que l'acétate de cellulose et le méthylcellulose, il y a huit monosaccharides possibles présents dans le polymère. Les processus commerciaux standard de la fabrication des éthers de cellulose commencent par des réactions hétérogènes [27]. La teneur d'éther de cellulose commercial est bien établie à cause de la stabilité des substituants dans le cas d'hydrolyse acide [27]. L'acétate de cellulose est soluble dans l'acétone, le tétrahydrofurane et d'autres solvants organiques, tandis que l'éthyle hydroxyéthyle cellulose et le carboxyméthylcellulose sont solubles dans l'eau [28].

La carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC) ou l'éther carboxyméthyle de cellulose est l'un des dérivés polyélectrolytiques de la cellulose les plus couramment utilisés, elle est souvent utilisée dans sa forme de sel de sodium [29]. C'est un polysaccharide d'origine semi-synthétique, non-toxique, biodégradable, linéaire et de type anionique [30]. La préparation de la NaCMC se fait par la réaction de la cellulose obtenue par les fibres de coton ou les pulpes de bois, avec l'acide chloroacétique et l'hydroxyde de sodium. La présence des groupes carboxyles polaires permet la cellulose soluble, réactif chimique et fortement hydrophile [31]. La structure de NaCMC est illustrée dans la figure I.1.1 :



**Figure I.1.1 :** Structure de la carboxyméthylcellulose de sodium

#### ***1.1.2.2 Propriétés de la carboxyméthylcellulose de sodium***

Les propriétés des dérivés de cellulose sont affectées par plusieurs paramètres tels que le degré de substitution DS, le degré de polymérisation DP, la substitution molaire MS, le long du polymère ainsi que le type de substituant et la distribution des substitutions dans l'unité monomère [32].

Carboxyméthylcellulose de sodium est soluble dans les solutions salines malgré sa dispersion colloïdale [33]. La solubilité peut être considérée comme indicateur du degré de substitution, la NaCMC peu substituer (plus hydrophobe) et peut engendrer des agrégats [34].

La carboxyméthylcellulose de sodium a la propriété de gonflement dans l'eau et de solubilité dans les alcalis, même à un faible degré de substitution. Le pKa de NaCMC est environ de 4-5, par conséquent on les considère comme des acides faibles [35]. La solubilité de la NaCMC dépend du pH. Pour des faibles valeurs de pH, la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupes carboxyméthyles non dissociés provoque la précipitation de NaCMC. Ces liaisons hydrogènes sont très fortes [36]. Avec l'augmentation du pH, la quantité de carboxylate ainsi que la répulsion augmentent. A pH supérieur à 12, la répulsion entre les groupes de carboxylates anioniques diminue en présence de cations de

sodium. Par conséquent, les molécules de NaCMC forment une bobine, ce qui entraîne une baisse de la viscosité [34].

Dans les *solutions* neutres, les molécules dispersées sont disposées en structures linaires non enroulées, mais la carboxyméthylcellulose sodium peut aussi former des agrégats en solution aqueuse [24].

### *1.1.2.3 Applications de la carboxyméthylcellulose de sodium*

La carboxyméthylcellulose sodique est très utilisée grâce à sa viscosité et sa solubilité élevées. La NaCMC peut être utilisée en tant qu'épaississant ou bien en tant que modificateur de viscosité, liant, stabilisateur, lubrifiant ou agent gélifiant [37]. On le trouve dans plusieurs produits pharmaceutiques, les détergents, les peintures et les produits alimentaires. Dans les aliments, il peut être étiqueté sous le numéro E466 ou E469 quand il est hydrolysé par voie enzymatique [38].

La carboxyméthylcellulose sodique est largement utilisée dans les cosmétiques, les agents de suspension, les agents de formulation dans la libération contrôlée de médicaments et de pesticides, elle est aussi utilisée dans la fabrication des papiers, des produits de papiers et de céramique. Vue son faible coût, sa non-toxicité et sa biodégradabilité [39].

*Références bibliographiques*

- [1] L. Zhao, M. Skwarczynski, and I. Toth, "Polyelectrolyte-Based Platforms for the Delivery of Peptides and Proteins," *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 10, pp. 4937–4950, 2019, doi: 10.1021/acsbiomaterials.9b01135.
- [2] P. Jagtap, K. Patil, and P. Dhattrak, "Polyelectrolyte Complex for Drug Delivery in Biomedical Applications: A Review," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1183, no. 1, p. 012007, 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1183/1/012007.
- [3] C.-B. Abdelrahim Didi Mohamed Amine Harek Yahia Medjahed Kouider Ali Mansri Republique Algérienne Démocratique, P. DE Ministere L, D. LA Recherche Scientifique, and B. Nouria, "P Option: Chimie et Soutenu publiquement le 1 8 Décembre Comportement en solutions aqueuses du système copolymère cationique Influence du degré de neutralisation Présenté par Comportement en solutions aqueuses du système copolymère cationique/ SDS (P4VP m)".
- [4] A. Bhattarai, "A Review on Polyelectrolytes (PES) and Polyelectrolyte Complexes (PECs)," *Int. J. Eng. Res.*, vol. V9, no. 08, pp. 876–889, 2020, doi: 10.17577/ijertv9is080112.
- [5] T. Zhu *et al.*, "Metallo-polyelectrolytes as a class of ionic macromolecules for functional materials," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-06475-9.
- [6] V. S. Meka, M. K. G. Sing, M. R. Pichika, S. R. Nali, V. R. M. Kolapalli, and P. Kesharwani, "A comprehensive review on polyelectrolyte complexes," *Drug Discov. Today*, vol. 22, no. 11, pp. 1697–1706, 2017, doi: 10.1016/j.drudis.2017.06.008.
- [7] K. Boudjellal, "Etude de l'activité biologique des extraits du fruit de l'*Elaeagnus angustifolia* L.," Univ de Tlemcen-algérie, 2009. [Online]. Available: <http://eprints.univ-batna2.dz/id/eprint/557>
- [8] E. J. Vandenberg, L. J. Filar, S. R. Patel, and H. G. Barth, "Is and pyromellitimide ]The Synthesis and Solution Properties of Some Rigid-Chain , Water -Soluble Polymers : Poly [ N , N ' - ( Sulf o-Phenylene ) phthalamide," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 27, pp. 3745–3757, 1989.

- [9] J. Hiller, J. D. Mendelsohn, and M. F. Rubner, "Reversibly erasable nanoporous anti-reflection coatings from polyelectrolyte multilayers," *Nat. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 59–63, 2002, doi: 10.1038/nmat719.
- [10] D. A. Mortimer, "Synthetic polyelectrolytes—A review," *Polym. Int.*, vol. 25, no. 1, pp. 29–41, 1991, doi: 10.1002/pi.4990250107.
- [11] N. De Postes, "Études Spectrale Et Microscopique Du Systeme Gelatine/Carboxymethylcellulose Sodique En Absence Et En Presence De NaCl, CaCl<sub>2</sub> Et Du Glucose Dans Le Domaine Alimentaire Soutenue," Pp. 6–7, 2013.
- [12] G. Akay, "Polyelectrolytes — Formation, Characterisation and Application," *Chem. Eng. J.*, vol. 66, no. 1, p. 84, 1997, doi: 10.1016/s1385-8947(97)89931-7.
- [13] A. Rabiee, "Acrylamide-based anionic polyelectrolytes and their applications: A survey," *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 111–119, 2010, doi: 10.1002/vnl.20229.
- [14] A. Depeursinge *et al.*, "Fusing Visual and Clinical Information for Lung Tissue Classification in HRCT Data," *Artif. Intell. Med.*, vol. 173, p. ARTMED1118, 2010, doi: 10.1016/j.
- [15] M. T. Ghannam, B. Abu-Jdayil, and N. Esmail, "Experimental Investigation of Crude Oil–Xanthan Emulsions Flow Behavior," *J. Pet. Sci. Res.*, vol. 3, no. 1, p. 1, 2014, doi: 10.14355/jpsr.2014.0301.01.
- [16] D. R. Scheuing, "Size exclusion chromatography of polyelectrolytes in dimethylformamide," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 9, pp. 2819–2828, 1984, doi: 10.1002/app.1984.070290912.
- [17] A. Bhattarai, P. Nandi, and B. Das, "The effects of concentration, relative permittivity and temperature on the transport properties of sodium polystyrenesulphonate in methanol-water mixed solvent media," *J. Polym. Res.*, vol. 13, no. 6, pp. 475–482, 2006, doi: 10.1007/s10965-006-9070-x.
- [18] I. Erukhimovich and M. O. de la Cruz, "Phase equilibria and charge fractionation in polydisperse polyelectrolyte solutions," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer*

- Physics* pp. 1765–1770, 2004, doi: 10.1002/polb.
- [19] D. Ghosh, A. Bhattarai, and B. Das, “Electrical conductivity of sodium polystyrenesulfonate in acetonitrile - Water-mixed solvent media: Experiment and data analysis using the Manning counterion condensation model and the scaling theory approach,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 287, no. 9, pp. 1005–1011, 2009, doi: 10.1007/s00396-009-2055-7.
- [20] F. J. Solis and M. Olvera De La Cruz, “Collapse of flexible polyelectrolytes in multivalent salt solutions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 4, pp. 2030–2035, 2000, doi: 10.1063/1.480763.
- [21] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, and M. Rubinstein, “Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 6, pp. 1859–1871, 1995, doi: 10.1021/ma00110a021.
- [22] L. Srinivas and K. V. Ramana Murthy, “Preparation and evaluation of polyelectrolyte complexes for oral controlled drug delivery,” *Asian J. Pharm.*, vol. 4, no. 1, pp. 69–78, 2010, doi: 10.4103/0973-8398.63977.
- [23] J. Reguant and M. Rinaudo, “Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale,” *Centre national de la recherche scientifique. Grenoble France* pp. 1–151, 1999.
- [24] L. Schulz, B. Seger, and W. Burchard, “Structures of cellulose in solution,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 201, no. 15, pp. 2008–2022, 2000, doi: 10.1002/1521-3935(20001001)201:15<2008::AID-MACP2008>3.0.CO;2-H.
- [25] W. Burchard, “Solubility and Solution Structure of Cellulose Derivatives,” *Cellulose*, vol. 10, pp. 213–225, 2003.
- [26] W. G. Glasser, “Prospects for future applications of cellulose acetate,” *Macromol. Symp.*, vol. 208, pp. 371–394, 2004, doi: 10.1002/masy.200450416.
- [27] W. L. Archer, “Hansen Solubility Parameters for Selected Cellulose Ether,” *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 8, pp. 599–616, 1992.
- [28] C. Clasen and W. M. Kulicke, “Determination of viscoelastic and rheo-optical material

- functions of water-soluble cellulose derivatives,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 1839–1919, 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00024-7.
- [29] M. Edali, M. N. Esmail, and G. H. Vatistas, “Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 10, pp. 1787–1801, 2001, doi: 10.1002/1097-4628(20010307)79:10<1787::AID-APP70>3.0.CO;2-2.
- [30] M. El-Sakhawy, S. Kamel, A. Salama, and H.-A. Sarhan, “Carboxymethyl Cellulose Acetate Butyrate: A Review of the Preparations, Properties, and Applications,” *J. Drug Deliv.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014, doi: 10.1155/2014/575969.
- [31] Benyounes Khaled, “Rheological and electrokinetic properties of carboxymethylcellulose-water dispersions in the presence of salts,” *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 1790–1798, 2012, doi: 10.5897/ijps11.1779.
- [32] D. Lepage and G. Gauthier, “Variation saisonnière du succès reproducteur chez la grande oie des neiges (*Chen caerulescens atlantica*),” *Département Biol.*, p. xv + 156, 1997, [Online]. Available: %5C%5Csf.ulaval.ca%5Cpublic%5CIDUL-Partages%5Ccef%5Cfaune%5Ccommun%5C\_Bibliothèque%5CL%5CLepage\_1997.pdf
- [33] C. W. Hoogendam *et al.*, “Persistence length of carboxymethyl cellulose as evaluated from size exclusion chromatography and potentiometric titrations,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 18, pp. 6297–6309, 1998, doi: 10.1021/ma971032i.
- [34] A. Adden, “Dissertation: Substitution Patterns in and over Polymer Chains – New Approaches for Carboxymethyl Cellulose,” *Inst. für Leb.*, vol. Dr. rer. n, p. 200, 2009, [Online]. Available: [http://rzbl04.biblio.etc.tu-bs.de:8080/docportal/servlets/MCRFileNodeServlet/DocPortal\\_derivate\\_00008293/dissertation.pdf](http://rzbl04.biblio.etc.tu-bs.de:8080/docportal/servlets/MCRFileNodeServlet/DocPortal_derivate_00008293/dissertation.pdf)
- [35] H. C. Trivedi, C. K. Patel, and R. D. Patel, “Studies on carboxymethylcellulose: Potentiometric titrations, 3,” *Die Makromol. Chemie*, vol. 182, no. 1, pp. 243–245, 1981.
- [36] W. Jeffrey, G.A. and Saenger, “Hydrogen Bonding in Biological Structures,” *Springer-*

Verlag, vol. Berlin, He, 1994.

- [37] K. Townsend, J. Laffan, and G. Hayman, “Carboxymethylcellulose excipient allergy: a case report,” *J. Med. Case Rep.*, vol. 15, no. 1, pp. 4–7, 2021, doi: 10.1186/s13256-021-03180-y.
- [38] K. Townsend, J. Laffan, and G. Hayman, “Carboxymethylcellulose excipient allergy: a case report,” *J. Med. Case Rep.*, vol. 15, no. 1, pp. 4–8, 2021, doi: 10.1186/s13256-021-03180-y.
- [39] D. Ray, S. Das, R. De, and B. Das, “Sodium carboxymethylcellulose-induced aggregation of 1-decyl-3-methylimidazolium chloride in aqueous solutions,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 125, pp. 255–264, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.02.047.

## ***PARTIE 2 : RAPPELS SUR LES SURFACTANTS***

### ***INTRODUCTION***

Depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, le développement industriel est basé sur une production et une énergie issue de source non renouvelables. En effet, les surfactants sont fabriqués au départ à la base avec des ressources naturelles, mais depuis le 20<sup>ème</sup> siècle ils sont remplacés par des surfactants pétrochimiques ou hémi-pétrochimiques [1].

Le mot surfactant n'apparaît pas dans la plupart des dictionnaires car ce n'est pas seulement un terme technique mais aussi une contraction du terme « Surface active agent » [2]. Les surfactants appelés aussi tensioactifs sont des substances chimiques spécifiques qui ont non seulement tendance à s'accumuler à la surface, mais qui, par leur présence, modifient les propriétés de ces surfaces [2].

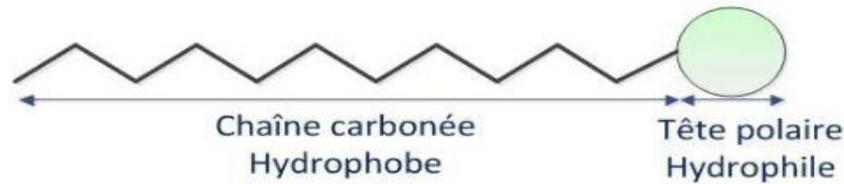
L'origine des tensioactifs remonte à des produits fabriqués par l'homme à partir d'huiles végétales et de graisses animales, tels que le savon et les détergents, utilisés depuis des millénaires comme agents de nettoyage, d'hygiène et de moussage [3].

On peut dire que les tensioactifs sont des substances amphiphiles, elles possèdent deux parties de polarité différente, une partie est apolaire ou lipophile (elle peut réagir avec la matière grasse), et l'autre partie polaire ou hydrophile (elle est miscible dans l'eau). Grâce à cette propriété, les tensioactifs sont solubles dans l'eau et dans les huiles végétales ou hydrocarbonées [4].

### ***1.2.1 LES SURFACTANTS***

#### ***1.2.1.1 Définition des surfactants :***

Les surfactants sont des composés spécifiques amphiphiles qui contiennent deux parties différentes, un groupe apolaire nommé « queue hydrophobe », il s'agit généralement d'une chaîne hydrocarbonée liée sur le groupe polaire directement ou par l'intermédiaire d'un noyau aromatique. Et une tête polaire qui possède un groupement fonctionnel qui contient des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, le phosphate ou l'azote [5]. Le modèle représentatif du surfactant est illustré dans la figure I.2.1.



*Figure I.2.1 : Modèle représentatif d'un surfactant*

La partie hydrophile d'un surfactant peut être chargée positivement ou négativement, elle peut également porter les deux charges en même temps ou bien aucune charge. La partie hydrophobe est souvent une chaîne aliphatique, soit ramifiée ou non, de longueur différente[6].

### ***1.2.1.2 Classification des surfactants :***

#### ***1.2.1.2.1 Selon la charge de la tête polaire :***

##### ***1.2.1.2.1.1 Les surfactants anioniques :***

Ce sont les surfactants les plus couramment utilisés dans le domaine industriel en raison de leurs frais assez bas de fabrication et de leur application dans tous les types de détergents. Le groupe hydrophobe est une chaîne alkyle linéaire qui possède de 12 à 16 atomes de carbone [7]. Le choix des chaînes linéaires est fait grâce à leur efficacité et à leur dégradabilité. Ils sont dissociés dans l'eau en un anion amphiphile et un cation, qui est généralement un métal alcalin ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ou un ammonium quaternaire. Les tensioactifs anioniques sont notamment les savons (des acides gras), les alkylbenzène sulfonates (détergents), le lauryl sulfate (agent moussant), les lignosulfonates (dispersants) et le di-alkyl sulfosuccinate (agent mouillant) ect...

Ce type représente environ 50% de la production mondiale [8].

##### ***1.2.1.2.1.2 Les surfactants cationiques :***

Les surfactants cationiques se dissocient dans l'eau en un cation amphiphile et un anion, le plus souvent de type halogène. Ils sont souvent stables aux différents pH. La grande partie des tensioactifs cationiques est constituée de composés azotés tels que les sels d'amines grasses et les ammoniums quaternaires, avec une ou plusieurs chaînes longues de type alkyle, provenant souvent d'acides gras naturels [8].

En général, ils sont plus chers que les tensioactifs anioniques. Par conséquent, ils sont utilisés avec les sels inorganiques alcalins et les non-ioniques dans les agents de

nettoyage comme par exemple dans le liquide vaisselle. Ils sont aussi utilisés comme substance chargées positivement capable de s'adsorber sur des substrats négatives pour produire un effet antistatique et hydrophobe, souvent d'une grande importance commerciale comme dans l'inhibition de la corrosion [9].

#### ***1.2.1.2.1.3 Les surfactants zwitterioniques:***

Les surfactants zwitterioniques appelés aussi amphotères sont des tensioactifs dans lesquelles leur partie hydrophile possède à la fois une charge négative et une charge positive. En solution, les tensioactifs amphotères présentent une charge variable du positif au zwitterionique en passant par négatif en fonction du pH de la solution [10].

Les tensioactifs zwitterioniques sont assez coûteux, donc leur usage est réservé à des applications spécifiques telles que les cosmétiques où leur faible toxicité et leur haute compatibilité biologique sont en première importance [8].

#### ***1.2.1.2.1.4 Les surfactants non-ioniques:***

Les surfactants non ioniques sont synthétisés et ils ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile due à la présence des groupes polaire tels que le carbonyle, l'alcool, l'éther [5]. Ils sont utilisés en raison de leur faible coût et de leurs performances tensioactives à faible concentration.

On peut citer quelques surfactants dans le tableau I.2.1 ci-dessous :

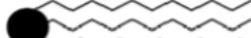
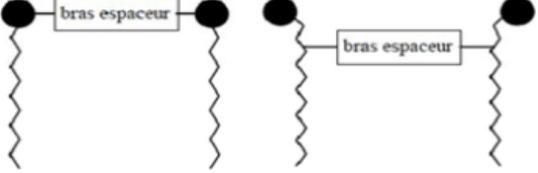
*Tableau I.2.1 : Exemples des surfactants de nature polaire différente*

	Exemples des surfactants	Propriétés et applications
Cationiques	Ammoniums quaternaires Amine Esters d'ammonium quaternaire	Emulsionnants, bactéricides Adoucissant textiles Shampoing
Anioniques	Carboxylates Sulfonates Savons	Agent de nettoyage Un moussant
Non-ioniques	Ethoxylates Alkylpolyglucosides Polyols	Emulsifiants Non irritants (soin de la peau) mouillants
Zwitterioniques	Bétaines Phospholipides	Moussants (détergents) Peu irritants (hygiène corporelle)

*1.2.1.2.2 Selon la structure*

Les tensioactifs peuvent être classés en différentes catégories selon leur structure, disposition et nombre de groupes hydrophobes et hydrophiles au niveau de la molécule. Il existe des surfactants qui possèdent plusieurs têtes hydrophiles liées à une ou à des chaînes hydrophobes, on peut trouver aussi des chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile [11]. Le tableau I.2.2 suivant rassemble les différents types [12]:

Tableau I.2.2 : Les différentes structures de surfactants

Structure du tensioactif	Nom
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Bolaforme simple
	Bolaforme double chaîne
	Géminés
	tête polaire, hydrophile chaîne apolaire, hydrophobe

### I.2.1.3 Propriétés des surfactants :

#### I.2.1.3.1 Adsorption aux interfaces :

Les surfactants, en raison de leurs propriétés structurales, sont des composés qui s'adsorbent aux interfaces et ont tendance à se concentrer aux interfaces, abaissant ainsi l'énergie libre interfaciale du système dans lequel ils se trouvent. Le phénomène d'adsorption produit une diminution d'énergie libre du système, elle se produit aussi aux surfaces de type solide-eau ou air-eau, donc la force motrice est l'effet hydrophobe [13]. A cause de cette propriété, on peut distinguer différentes applications selon le type d'interfaces utilisées. Ils sont cités dans le tableau I.2.3 suivant [14] :

Tableau I.2.3 : Les applications des fonctions de tensioactifs

Interface	Fonction	Application
Eau – Huile	Emulsifiant	Crème, Lotion
Eau - Air	Moussant	Nettoyant pour visage Savon, Shampoing
Solide – Huile	Propriétés antistatiques	Après shampoing
Solide – Eau	Humidifiant	Tonifiant pour la peau

### I.2.1.3.2 La micellisation :

Lorsque les molécules des tensioactifs se regroupent à une interface pour former une monocouche, elles n'agissent pas de manière indépendante. Bien que le système soit très dynamique, les molécules des tensioactifs arrivent et quittent l'interface à une échelle de temps très rapide, les molécules à l'interface interagissent avec les molécules voisines. Les interactions intermoléculaires sont souvent si importantes qu'elles permettent de mesurer facilement les propriétés rhéologiques de la monocouche [15].

Outre les monocouches, l'agrégation des surfactants dans l'eau produit une grande variété de structures maintenues ensemble par des forces d'interaction physique. Il existe notamment des micelles (qui se trouvent sous différentes formes comme des sphères, des disques et des cylindres), des vésicules et des liposomes ainsi que des bicouches [15].

Les micelles sont des petits agrégats de molécules amphiphiles qui protègent leurs chaînes d'hydrocarbures de l'eau, tandis que les groupes polaires restant à la surface des agrégats sont immergés dans l'eau [16]. Lorsque des concentrations en molécules dissoute dans des solutions d'eau ou d'huile ont atteint un certain seuil, on remarque une formation de micelles, ce seuil est appelé la concentration micellaire critique (CMC). Au-dessus de la CMC, la présence des molécules amphiphiles entraîne des changements significatifs dans le comportement des solutions (figure I.2.2) [17]. En effet, la propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation qui se produit dans une solution stable où les molécules hydrophobes peuvent se dissocier dans des groupes lipophiles à l'intérieur des micelles. La solubilité du surfactant dépend de plusieurs facteurs tels que la température et la structure des micelles, ainsi que l'ajout de sels inorganiques [18].

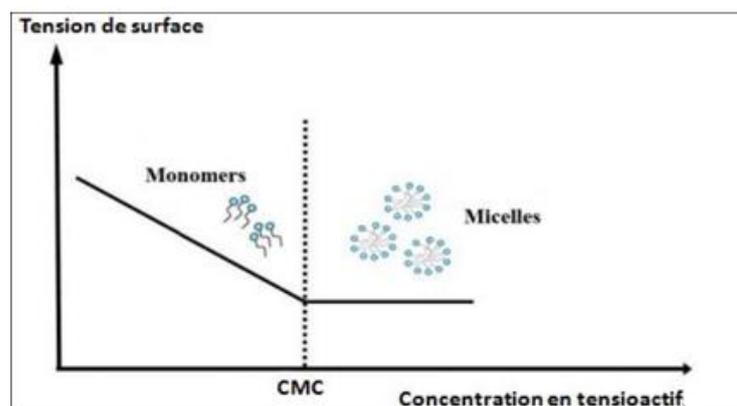
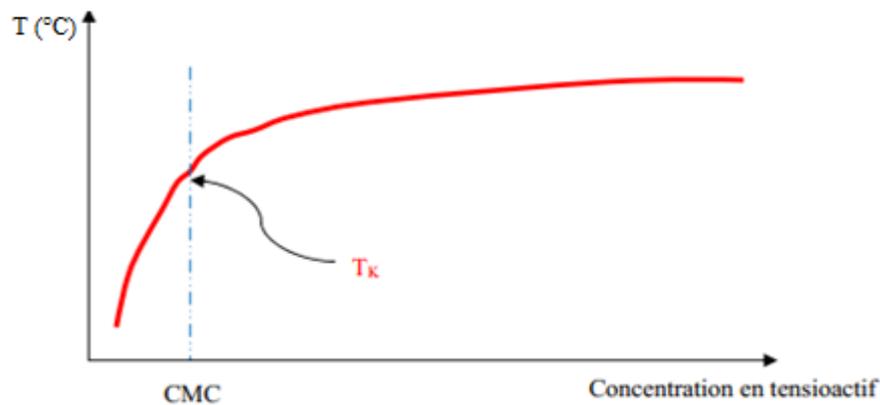


Figure I.2.2 : La formation des micelles au-delà de la CMC

### *1.2.1.3.3 La solubilité :*

D'après Griffin [19], l'équilibre entre les parties hydrophiles et lipophiles d'un surfactant "Hydrophilic-Lipophilic- Balance" (HLB) est responsable directement de leur solubilité. Pour un surfactant qui contient des parties hydrophiles plus grandes que la partie hydrophobe, la solubilité du surfactant dans l'eau augmente et diminue dans l'huile. Par contre, la solubilité du tensioactif dans l'eau augmente avec la diminution de la chaîne ou l'augmentation de la taille ou de la polarité du groupe polaire.

Pour une température voisine de 0°C, la majorité des surfactants sont insolubles, quand la température augmente, la solubilité devient significative au-dessus du point de Krafft où la solubilité du surfactant devient égale à sa concentration CMC (figure I.2.3) [20]. D'autre part, pour des surfactants non-ioniques contenant des groupes oxyéthylène, la solubilité est réduite à haute température [18].



*Figure I.2.3 : Le diagramme de phase d'un surfactant*

### *1.2.1.4 Applications des surfactants :*

Une multitude de caractéristiques intéressantes des surfactants ont conduit à un large éventail d'applications potentielles dans les domaines pharmaceutiques, dans l'industrie pétrolière, dans la production et la transformation d'aliment ainsi que les produits agrochimiques etc. Ils sont largement utilisés dans l'application médicale, les systèmes biologiques et d'autres applications relatives à l'environnement [21].

#### *1.2.1.4.1 Industrie pétrolière :*

Les surfactants sont utilisés à divers stades tels que le traitement des eaux d'injection

par des inhibiteurs de corrosion ou encore dans la récupération assistée qui permet d'utiliser une microémulsion pour améliorer le taux de récupération dans les gisements. Les surfactants sont utilisés pour la récupération du pétrole notamment des alcalins micellaires / surfactants / polymère et des gaz (hydrocarbures, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou vapeur) [22].

#### ***1.2.1.4.2 Domaine pharmaceutique :***

Les tensioactifs sont largement utilisés dans les industries pharmaceutiques en raison de leurs propriétés antibactériennes, antivirales et antifongiques. Ces propriétés de lutte peuvent être utilisées dans de nombreuses maladies. En outre, leur rôle d'agents antiadhésifs contre plusieurs agents pathogènes fait qu'ils peuvent être utilisés dans diverses perspectives pharmaceutiques, biomédicales et thérapeutiques [23]. La plupart de ces tensioactifs sont des composés amphiphiles qui sont produits principalement par les surfaces cellulaires microbiennes et peuvent être excrétés de manière extracellulaire. Le produit résultant contient à la fois des groupes hydrophobes et hydrophiles qui accumulent les phases fluides ensemble [24].

Grace à leurs propriétés bactéricides, les surfactants cationiques sont utilisés sur la peau pour nettoyer les plaies et les brûlures telles que les sels d'ammonium quaternaires. Néanmoins, les tensioactifs anioniques tels que les stéarates sont largement utilisés comme des émulsifiantes huiles dans l'eau. Les tensioactifs anioniques les plus utilisés sont ceux qui possèdent des groupes hydrophiles carboxylates, sulfonates et sulfates [18].

#### ***1.2.1.4.3 Domaine cosmétique :***

Par obligation, les surfactants utilisés ne doivent pas être irritants ni sensibilisants et ne doivent pas provoquer d'allergies. Les surfactants généralement utilisés sont les éthers sulfates, les carboxylates, les amines quaternaires et les bétaines. Les tensioactifs éthoxylés sont probablement les émulsifiants les plus utilisés en cosmétique en raison de leur faible potentiel de sensibilisation de la peau. En cosmétique, les tensioactifs peuvent être classés selon leurs fonctions qui sont en relation d'équilibre Hydrophilic-Lipophilic-Balance (HLB) comme il est présenté dans le tableau I.2.4 [25].

**Tableau I.2.4** : Relation entre domaine d'application des surfactants et HLB

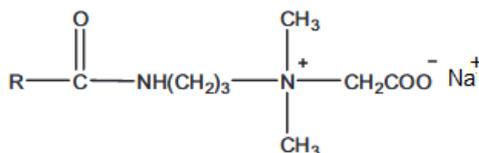
HLB	Solubilité dans l'eau	Propriétés
< 1	Insoluble	Non tensioactifs
2-3	insoluble	Anti-moussants
4-6	Grossièrement dispersibles	Emulsifiants eau dans l'huile
7-9	Dispersion laiteuse	Mouillants
10-12	Dispersion translucide	Emulsifiants huile dans eau
13-15	solubles	Détergents
15-20	solubles	Solubilisant

## I.2.2 Cocamidopropyl bétaine

### I.2.2.1 Généralités sur la cocamidopropyl bétaine

La cocamidopropyl bétaine (CAPB) est un surfactant amphotère bien connu, utilisé principalement dans l'industrie cosmétique. Une évaluation de l'innocuité du CAPB a été publiée par la Cosmetic Ingredient Review (CIR) en 1991. A cette époque, l'équipe d'experts de la CIR a estimé que la cocamidopropyl bétaine n'avait pas de risque pour la production cosmétique de rinçage et également pour des produits destinés à être utilisés sur la peau sans rinçage. Cependant la concentration d'utilisation ne doit pas dépasser 3% [26].

La structure générale des amidopropyl bétaines est représentée dans la figure (I.2.4) dans laquelle (-RCO) représente les acides gras dérivés de diverses huiles. Dans le cas de cocamidopropyl bétaine, le radical -RCO est les acides gras dérivés d'huile de coco.

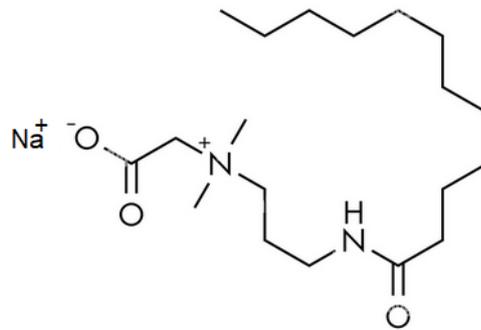


**Figure I.2.4** : Structure générale des amidopropyl bétaines

La cocoamidopropyl bétaine peut être trouvée en plusieurs nomenclature :

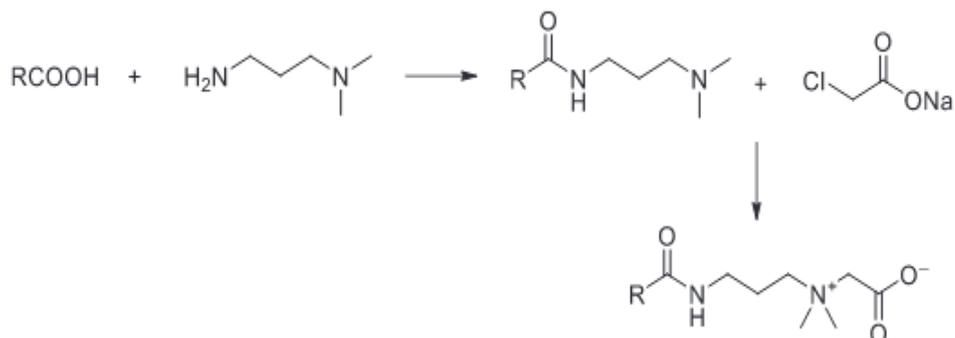
(Cocamidopropyl dimethylGlycine) ; (2-[(3-dodécylamidopropyl)diméthylaminio]acétate) ; (3-amino-N-(carboxyméthyl)-N,N- diméthyl). Sa nomenclature selon IUPAC est (1-Propanaminium, 3-amino-N-(carboxyméthyl)-N, N-diméthyl-, N-coco acyl derivs., hydroxides, inner salts) [27].

La CAPB est un composé chimique de la famille d'Ammoniums quaternaires, de la formule générale  $C_{19}H_{38}N_2O_3$ . Son poids molaire est de 342,52 g/mol. Sa structure est représentée dans la figure (I.2.5). Il est disponible sous forme solide ou liquide jaunâtre clair visqueux. La CAPB est soluble dans l'eau, doux et très peu volatil. La CAPB a une densité de 1,05 et son pH compris entre 5-6, et son point de fusion est supérieur à 100°C [28].



**Figure I.2.5 :** Structure du Cocamidopropyl bétaines

La cocamidopropyl bétaine est dérivé de l'huile de coco et de la diméthylaminopropylamine. D'après les recherches différentes de K. Suuronen en (2012) [29] et C.I Brunett en (2012) [30], le DMAPA, le monochloroacétate de sodium et l'acide gras d'amidopropyl diméthylamine utilisés dans la synthèse de CAPB sont connus comme sensibilisants probables ( figure I.2.6). Mais en 2012, le groupe de CIR a déclaré que puisque ces ingrédients n'ont aucune toxicité notable, le CAPB peut être utilisé en cosmétique en toute sécurité [26]. La coco-bétaine est fabriquée à partir d'un mélange d'alcools gras en  $C_8$ - $C_{18}$  reflétant la composition en acides gras de l'huile de coco.



*Figure I.2.6 : Synthèse de la CAPB*

Pour usage cosmétique, la CAPB est souvent fourni sous forme d'une solution visqueuse dont la concentration est comprise entre (25% – 35%) p/p. la concentration de CAPB est couramment exprimé par son activité. Elle est généralement déterminée en soustrayant le pourcentage de NaCl du pourcentage total de solide [31].

### *1.2.2.2 Propriétés de la cocamidopropyl bétaine*

Les surfactants amphotères comme les bétaines possèdent une excellente détergence, une douceur sur la peau et une capacité importante de moussage. La majorité des bétaine ont une grande solubilité dans l'eau. En effet, la dernière étape de leur fabrication est effectuée dans l'eau et ils sont commercialisés en une solution à 30 – 40% dans l'eau.

Les bétaines peuvent servir comme tensioactifs cationiques pour des pH très bas, et peuvent aussi précipiter avec des tensioactifs anioniques, mais ne sont pas affectés par l'eau dure. Pour le cocamidopropyl bétaine, en milieu acide (pH inférieur à 3,4), l'atome d'azote est protoné et la molécule se comporte comme un tensioactif cationique, et le groupement carboxylique n'est pas ionisé. À pH moyen et élevé, la force des charges positives et négatives est égale, ce qui indique que le CAPB est présent sous la forme zwitterionique [32].

D'après Castan et al en (1997)[33], dans des formulations comprenant un tensioactif anionique tels que le lauryléthersulfate de sodium, l'ajout de CAPB augmente la viscosité du système. Cette augmentation dépend essentiellement de la concentration du sel. On appelle ce phénomène l'épaississement du sel, il est souvent utilisé pour obtenir des liquides épais à usage corporelle. Les bétaines sont des agents moussants très intéressants grâce à leur résistance relative de leur mousse aux effets de l'eau dure, aux pH extrêmes et même pour des basses températures.

La CAPB présente une synergie avec les tensioactifs anioniques en tant que facteur de mousse en élevant la densité de stockage de surfactant en stabilisant l'interface. De plus, l'association de CAPB avec le dodécylsulfate de sodium (SDS) montre une stabilité de mousse excellente même en présence d'huile. Également le complexe formé de CAPB et d'un surfactant anionique peut réduire leur potentiel d'irritation. Cette douceur donne la priorité d'utilisation des bétaines dans les produits de soins personnels [34].

La biodégradation et la toxicité aquatique sont des facteurs de sécurité importants pour

les surfactants à base de bétaine, car dans la plupart des applications, ces surfactants se retrouvent dans l'environnement. Dans des conditions aérobies, la CAPB a montré un degré très élevé de biodégradation (100 % après 28 jours) et un taux élevé de minéralisation, atteignant les 60 % de biodégradation requis en moins de 7 jours [35].

### *1.2.2.3 Applications de la cocamidopropyl bétaine*

Les alkyl-amido-bétaïnes en particulier le cocamidopropyl bétaines sont très utilisées dans les formulations de soins personnels comme surfactants doux. La CAPB est très utile dans le liquide vaisselle grâce à la résistance de sa mousse en présence d'huile et au bon comportement de sa viscosité lors de la dilution. En outre, les bétaine sont utilisés dans le lavage des voitures dans lesquelles la performance est indiquée visuellement par une mousse abondante, et dans la récupération assistée du pétrole où elles stabilisent la mousse utilisée pour éliminer le pétrole des dépôts en raison de leur résistance aux températures élevées et à la salinité ainsi que leur faible cmc [36].

En 2020, à cause de l'urgence sanitaire mondiale causée par le Covid-19, une équipe de recherche sous la direction de Luis Marcos Nogales est mise en place pour développer la formule de cocamidopropyl bétaine ayant pour objectif de résoudre un problème mécanique et d'éviter la réinubation due à l'obstruction du tube du respirateur. La solution de CAPB à 0,075 % dans une solution saline à 0,9 % (sérum physiologique) s'est avérée être une formule bien tolérée, utilisant des matériaux peu coûteux, simple à préparer et facile à utiliser dans la pratique clinique [37].

Les produits corporels et les shampooings sont les produits les plus courants contenant la CAPB, mais ils sont utilisés aussi dans les produits d'hygiène buccale, les savons liquides, les liquides pour lentilles et dans les soins cosmétiques de la peau.

La CAPB est généralement utilisés dans ces produits en tant que tensioactif auxiliaire pour compléter le surfactant anionique primaire. L'ajout de La CAPB va stabiliser et renforcer la mousse, augmenter la viscosité, améliorer les caractères sensoriels et les performances de nettoyage et même réduire le potentiel d'irritation de tensioactif anionique. En plus, la CAPB est douce et non toxique ce qui permet de l'utiliser dans les dentifrices et les bains de bouche [34].

### *1.2.3 Chlorure de dodécyl-pyridinium*

### 1.2.3.1 Rappels sur le chlorure de dodécyl-pyridinium

Le chlorure de dodécyl-pyridinium (DPC) ou laurylpyridinium chloride est un composé d'ammonium quaternaire. C'est une molécule amphiphilique comprenant une fraction ammonium hydrophile chargée positivement et des chaînes alkyles hydrophobes où le contre-ion c'est le chlore.

Le Chlorure de dodécyl-pyridinium est un tensioactif cationique de formule générale  $C_{17}H_{30}NCl$ , et un poids moléculaire 283,88 g/mol. La structure de DPC est représentée dans la figure I.2.7. Il est souvent commercialisé sous forme de poudre blanche soluble. Le DPC est soluble dans l'eau (600 g/L), l'alcool et dans l'acétone. Avec un point de fusion compris entre 66 et 70 °C.

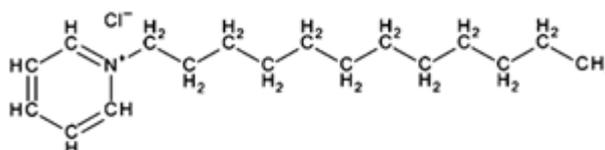


Figure I.2.7 : Structure de DPC

### 1.2.3.2 Toxicité du chlorure de dodécyl-pyridinium

La pyridine et ses dérivés produisent généralement une irritation locale en cas de contact avec la cornée. La plupart des tensioactifs cationiques non dilués répondent aux critères de classification nocifs et irritants pour la peau et les yeux. Ils peuvent causer des dégâts corrosifs sur les membranes de l'œsophage [38].

### 1.2.3.3 Applications du chlorure de dodecyl-pyridinium

D'après Al-Asadi et al. [39], le chlorure de dodécyl-pyridinium DPC est considéré comme prometteur en raison de sa capacité significative à réduire la tension interfaciale eau - pétrole qui augmente en présence de NaCl, et de son caractère liquide aux conditions ambiantes [40]. Le DPC est utilisé dans la récupération assistée du pétrole.

En outre, Mollaei et al. [41] ont réussies à faire une première application de chlorure de n-dodécyl-pyridinium (DPC) comme modificateur dans la mesure simultanée des folates.

Ils ont démontrés que l'utilisation de la DPC comme surfactant cationique dans le tampon a permis de développer et de proposer une procédure analytique pour la détermination simultanée de la Calcium Folate et de l'Acide Folique par la technique DPV.

Pandarinathan et al. [42], ont utilisés la microscopie à force atomique (AFM) in situ pour étudier les structures adsorbées du tensioactif cationique (DPC) à la surface d'un acier au carbone en relation avec ses performances en tant qu'inhibiteur de la corrosion par le CO<sub>2</sub>.

Pandey et al. [43], ont examiné le DPC en tant qu'agent d'extinction de la fluorescence potentiellement sélectif pour la discrimination entre les hydrocarbures aromatiques polycycliques alternatifs et non alternatifs.

Pozza et al. [44], ont analysé et modélisé les données SAXS des micelles SDS et DPC pour la caractérisation de la structure de la solution des protéines membranaires.

## Références bibliographiques

- [1] F. Mangin, “Synthèses de nouveaux tensioactifs éco-compatibles : étude de synthèses catalytiques et radicalaires en milieu micellaire,” Ecole doctorale 71, Sciences pour l'ingénieur (Compiègne) ., 2015.
- [2] J. H. Clint, *Surfactant aggregation*, Springer S. 2012.
- [3] H. Heinz *et al.*, “Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 72, no. 1, pp. 1–58, 2017, doi: 10.1016/j.surfrep.2017.02.001.
- [4] J. L. Salager, R. Antón, J. Bullón, A. Forgiarini, and R. Marquez, “How to use the normalized hydrophilic-lipophilic deviation (HLDN) concept for the formulation of equilibrated and emulsified surfactant-oil-water systems for cosmetics and pharmaceutical products,” *Cosmetics*, vol. 7, no. 3, pp. 1–50, 2020, doi: 10.3390/cosmetics7030057.
- [5] H. M. Ahmed, “Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant,” Abou bakr Belkaid - Tlemcen, 2013.
- [6] J. Li *et al.*, “Surfactant-like peptides: From molecular design to controllable self-assembly with applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 421, p. 213418, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213418.
- [7] K. C. Cheng, Z. S. Khoo, N. W. Lo, W. J. Tan, and N. G. Chemmangattuvalappil, “Design and performance optimisation of detergent product containing binary mixture of anionic-nonionic surfactants,” *Heliyon*, vol. 6, no. 5, p. e03861, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03861.
- [8] “SURFACTANTS Types and Uses,” vol. 2, 2002.
- [9] S. Sonawane, S. Pal, S. Tayade, and N. Bisht, “Application of Surfactant in various Fields,” *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 6, no. 12, pp. 30–32, 2015, [Online]. Available: <http://www.ijser.org>
- [10] R. Sarkar, A. Pal, A. Rakshit, and B. Saha, “Properties and applications of amphoteric surfactant: A concise review,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 24, no. 5, pp. 709–730,

- 2021, doi: 10.1002/jsde.12542.
- [11] S. Polarz, S. Landsmann, and A. Klaiber, “Hybrid surfactant systems with inorganic constituents,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 4, pp. 946–954, 2014, doi: 10.1002/anie.201303159.
- [12] T. A. Zaid, “Vaisselle à base d ’ alkylpolyglucoside : Recherche l ’ optimum qualité / coût,” 2013.
- [13] G. S. Valasques, A. M. P. Dos Santos, D. G. Da Silva, J. P. S. Alves, and M. A. Bezerra, “Use of constrained mixture design in the optimization of a method based on extraction induced by emulsion breaking for the determination of Ca, Mg, Mn, Fe and Zn from palm oil by flame atomic absorption spectrometry,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 29, no. 10, pp. 2189–2196, 2018, doi: 10.21577/0103-5053.20180095.
- [14] A. Hutin, “2. Les Tensioactifs,” *Book*, no. February, 2019, doi: 10.13140/RG.2.2.34205.97763.
- [15] M. Johnsson and K. Edwards, “Liposomes, Disks, and Spherical Micelles: Aggregate Structure in Mixtures of Gel Phase Phosphatidylcholines and Poly(Ethylene Glycol)-Phospholipids,” *Biophys. J.*, vol. 85, no. 6, pp. 3839–3847, 2003, doi: 10.1016/S0006-3495(03)74798-5.
- [16] C. Ghezouali, “Interactions des polyelectrolytes complexes- tensioactifs,” *Université Abou bakr Belkaid - Tlemcen*, 2010.
- [17] S. Akbari, N. H. Abdurahman, R. M. Yunus, F. Fayaz, and O. R. Alara, “Biosurfactants—a new frontier for social and environmental safety: a mini review,” *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 2, no. 1, pp. 81–90, 2018, doi: 10.1016/j.biori.2018.09.001.
- [18] T. Ouaddar, “Etude des proprietes emulsifiantes de melanges de tensioactifs vis-à-vis d’huiles utilisees en cosmetologie,” 2016.
- [19] R. C. Pasquali, N. Sacco, and C. Bregni, “The studies on Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB): Sixty years after William C. Griffin’s Pioneer Work (1949-2009),” *Lat. Am. J. Pharm.*, vol. 28, no. 2, pp. 313–317, 2009.

- [20] Y. Nakama, *Surfactants*. Elsevier Inc., 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X.
- [21] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, and D. G. Marangoni, “Surfactants and their applications,” *Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C*, vol. 99, no. 2, pp. 3–48, 2003, doi: 10.1039/B208499F.
- [22] J. D. Shosa and L. L. Schramm, “Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry,” *Palaios*, vol. 16, no. 6, p. 614, 2001, doi: 10.2307/3515635.
- [23] R. Kalyani, M. Wishwambhar, and V. Suneetha, “Recent potential usage of surfactant from microbial origin in pharmaceutical and biomedical arena: a perspective,” *Int. Res. J. Pharm.*, vol. 2, no. 8, pp. 11–15, 2011.
- [24] C. N. Mulligan, “Environmental applications for biosurfactants,” *Environ. Pollut.*, vol. 133, no. 2, pp. 183–198, 2005, doi: 10.1016/j.envpol.2004.06.009.
- [25] A. Dzido, P. Krawczyk, M. Kurkus-Gruszecka, and K. Badyda, “Oily water emulsification as the method of its pre-treatment for utilization via co-combustion,” *E3S Web Conf.*, vol. 137, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1051/e3sconf/201913701048.
- [26] C. L. Burnett *et al.*, “Final Report of the Cosmetic Ingredient Review Expert Panel on the Safety Assessment of Cocamidopropyl betaine (CAPB),” *Int. J. Toxicol.*, vol. 31, pp. 77S-111S, 2012, doi: 10.1177/1091581812447202.
- [27] R. Identification, D. U. Melange, E. T. D. E. La, R. Identification, and D. E. S. Dangers, “Fiche de données de sécurité,” no. 1907, pp. 1–8, 2015.
- [28] N. D. 137 Fiche DEMETER, “Cocamidopropyl bétaine,” 2015.   
///C:/Users/pcplus/Downloads/DEM 137.pdf
- [29] K. Aalto-Korte, K. Suuronen, O. Kuuliala, M. L. Henriks-Eckerman, and R. Jolanki, “Occupational contact allergy to monomeric isocyanates,” *Contact Dermatitis*, vol. 67, no. 2, pp. 78–88, 2012, doi: 10.1111/j.1600-0536.2011.02049.x.
- [30] N. Mavaddat *et al.*, “Pathology of breast and ovarian cancers among BRCA1 and BRCA2 mutation carriers: Results from the consortium of investigators of modifiers of BRCA1/2 (CIMBA),” *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, vol. 21, no. 1, pp. 134–

- 147, 2012, doi: 10.1158/1055-9965.EPI-11-0775.
- [31] A. Gholami, M. Golestaneh, and Z. Andalib, “A new method for determination of cocamidopropyl betaine synthesized from coconut oil through spectral shift of Eriochrome Black T,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 192, pp. 122–127, 2018, doi: 10.1016/j.saa.2017.11.007.
- [32] S. Rózańska, “Rheology of wormlike micelles in mixed solutions of cocoamidopropyl betaine and sodium dodecylbenzenesulfonate,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 482, pp. 394–402, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.045.
- [33] J. L. Butour, S. Wimmer, F. Wimmer, and P. Castan, “Palladium(II) compounds with potential antitumour properties and their platinum analogues: A comparative study of the reaction of some erotic acid derivatives with DNA in vitro,” *Chem. Biol. Interact.*, vol. 104, no. 2–3, pp. 165–178, 1997, doi: 10.1016/S0009-2797(97)00022-7.
- [34] S. K. Clendennen and N. W. Boaz, “Betaine Amphoteric Surfactants—Synthesis, Properties, and Applications,” in *Biobased Surfactants*, Second Edi., Elsevier, 2019, pp. 447–469. doi: 10.1016/B978-0-12-812705-6.00014-9.
- [35] C. Garcia-Echeverria and W. R. Sellers, “Drug discovery approaches targeting the PI3K/Akt pathway in cancer,” *Oncogene*, vol. 27, no. 41, pp. 5511–5526, 2008, doi: 10.1038/onc.2008.246.
- [36] K. Osei-Bonsu, N. Shokri, and P. Grassia, “Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble- to bulk-scale,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 481, pp. 514–526, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.023.
- [37] L. Nogales, L. Jiménez, L. Abarca, “Cocamidopropyl Betaine Surfactant 0.075% Solution in Physiological Serum for Hygiene Process of COVID-19 Intubated Patients.,” *Int. J. Pharm. Compd.*, vol. 24(5):, pp. 358–364, 2020.
- [38] C. Identification, “Section 1 - Chemical product and company identification,” *St. Cruz Biotechnol.*, no. 800.457.3801, pp. 1–8, 2010.
- [39] A. Al-Asadi, A. Somoza, A. Arce, E. Rodil, and A. Soto, “Nanofluid based on 1-dodecylpyridinium chloride for enhanced oil recovery,” *Pet. Sci.*, Aug. 2022, doi:

10.1016/j.petsci.2022.08.018.

- [40] A. Zeinolabedini Hezave, S. Dorostkar, S. Ayatollahi, M. Nabipour, and B. Hemmateenejad, "Effect of different families (imidazolium and pyridinium) of ionic liquids-based surfactants on interfacial tension of water/crude oil system," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 360, pp. 139–145, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.fluid.2013.09.025.
- [41] M. Mollaei, S. M. Ghoreishi, and A. Khoobi, "Multivariate optimization and validation of a new procedure for simultaneous determination of folic acid and folinic acid based on enhancement effect of n-dodecylpyridinium chloride," *Microchem. J.*, vol. 154, p. 104653, May 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.104653.
- [42] V. Pandarinathan, K. Lepková, S. I. Bailey, T. Becker, and R. Gubner, "Adsorption of corrosion inhibitor 1-dodecylpyridinium chloride on carbon steel studied by in situ AFM and electrochemical methods," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 14, pp. 5858–5865, 2014, doi: 10.1021/ie402784y.
- [43] S. Pandey, L. E. Roy, W. E. Acree, and J. C. Fetzer, "Examination of dodecylpyridinium chloride as a potentially selective fluorescence quenching agent for discriminating between alternant versus nonalternant polycyclic aromatic hydrocarbons," *Talanta*, vol. 48, no. 5, pp. 1103–1110, May 1999, doi: 10.1016/S0039-9140(98)00332-4.
- [44] A. Pozza and F. Bonneté, "Analysis and modeling of SDS and DPC micelle SAXS data for membrane protein solution structure characterization," *Data Br.*, no. xxxx, p. 108915, 2023, doi: 10.1016/j.dib.2023.108915.

## ***PARTIE 3 : POLYELECTROLYTE –SURFACTANT COMPLEXES***

### ***1.3.1 Rappels sur les polyélectrolyte –surfactant complexes***

Les polyélectrolytes représentent une catégorie majeure de matériaux polymères et sont très utilisés dans les compositions industrielles complexes. Ces matériaux sont surtout utilisés en mélanges avec des surfactants, dans lesquels la combinaison des interactions électrostatiques et hydrophobes conduit un comportement de solution unique et une formation des structures [1]. Certes, les surfactants ont le pouvoir de modifier la tension superficielle, la rhéologie d'une solution et le comportement de phase, mais l'ajout d'un polyélectrolyte va améliorer les propriétés globales et interfaciales pour une variété d'applications [2], y compris les parfums, les cosmétiques, l'extraction de biocarburants et la récupération de pétrole [3].

En 1940, les recherches se sont focalisées sur la combinaison des surfactants avec les protéines. Depuis cette année, ce domaine devient très vaste, et les tensioactifs sont très utilisés en combinaison avec les polyélectrolytes pour former des polyélectrolytes- surfactant complexes (PESC) [4].

Le mélange des surfactants avec des polymères neutres est limité en termes de comportements fonctionnels spécialisés qui peuvent être obtenus en réglant l'hydrophobie. En contraste, grâce aux groupes chargés, les polyélectrolytes offrent des interactions plus fortes et plus ajustables qui puissent influencer sur les propriétés d'un système donné [5].

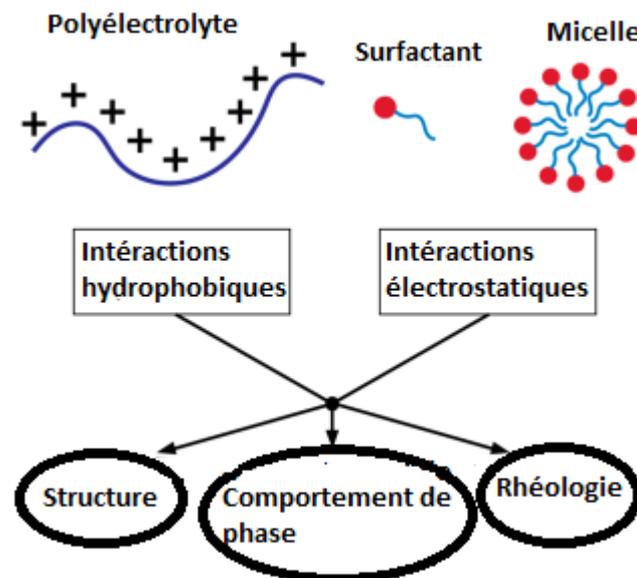
### ***1.3.2 Comportement de complexes polyélectrolyte -surfactant***

La complexation des polyélectrolytes et des tensioactifs présentent divers phénomènes dans la masse, à l'interface air-eau et aux interfaces solides, leur comportement unique est principalement déterminé par les interactions intermoléculaires, qu'elles soient électrostatiques ou hydrophobes. Ces interactions peuvent également être exploitées en faisant varier les attributs des polyélectrolytes tels que la densité de charge, le poids moléculaire et les groupes fonctionnels pour contrôler les propriétés lors de la formulation avec des tensioactifs ioniques [1].

Ce comportement est essentiel pour la désignation raisonnable des PESC en applications industrielles et permettre la conception de nouveaux produits dotés de fonctionnalités avancées[6]

On peut diviser l'étude de comportement des PESC en quatre catégories :

- Les mécanismes de liaison.
- Les structures formées.
- Le comportement de phase.
- L'influence du comportement physique en rhéologique.



*Figure I.3.1 : Schéma représentatif des interactions entre PE et surfactant*

La figure I.3.1 représente les interactions entre PE et surfactant [1].

### ***1.3.3 Interactions polyélectrolyte –surfactant***

La performance et le comportement des complexes polyélectrolytes- tensioactifs commencent par les interactions intermoléculaires sous-jacentes. Il existe deux types d'interactions dominantes, la première c'est l'hydrophobie où les molécules sont attirées en raison de leur faible compatibilité avec l'eau, et la deuxième interaction c'est l'électrostatique, où les deux composants sont attirés s'ils ont des charges opposées et ils sont repoussés s'ils ont une charge similaire [7].

#### ***1.3.3.1 Les interactions hydrophobes :***

Les interactions hydrophobes sont provoquées par la répulsion entre un soluté non polaire comme les hydrocarbures et un solvant polaire, généralement l'eau. Les molécules d'eau se comportent en tant que réseau de molécules polaires dans lequel la liaison hydrogène entre les molécules exclut les autres solutés [8]. Par conséquent, les hydrocarbures en particulier ont une faible solubilité et préfèrent s'agréger avec des molécules non polaires. Ces interactions

sont comprises à partir de la solubilité d'une espèce non polaire dans l'eau ou dans un mélange d'eau [9].

### ***1.3.3.2 Les interactions électrostatiques :***

Les interactions électrostatiques sont produites à la combinaison entre un tensioactif et un polyélectrolyte de charge opposé, l'augmentation de l'entropie due à la libération de contre-ions est alors une force motrice importante pour l'association. L'interaction attractive peut aboutir à la formation d'un complexe, et si elle est suffisamment forte, à une séparation de phase associative [3].

La liaison entre les tensioactifs ioniques et les polymères de charge opposée est influencée par l'hydrophobie du tensioactif, son groupe de tête, la flexibilité de l'ossature du polymère et la densité de charge. D'autres facteurs affectant l'interaction sont la température, le pH et la force ionique [10].

### ***1.3.3.3 Équilibre des interactions électrostatiques et hydrophobes :***

Les interactions électrostatiques et hydrophobes participent toutes deux aux associations de polyélectrolytes et de surfactants. Selon le complexe, les interactions hydrophobes ou électrostatiques peuvent jouer un rôle plus important. Ensemble, ces deux effets dépendent du pH, de la température, de la concentration en sel, des fragments d'hydrocarbures dans la chaîne principale du polyélectrolyte ou dans le fragment, ainsi que du solvant ou du co-soluté [11].

### ***1.3.4 Concentration d'agrégation critique***

Bien que le comportement du complexe polyélectrolyte - surfactant soit généralement compris à travers la concentration micellaire critique (CMC) pour les tensioactifs seuls [12]. L'ajout d'un polyélectrolyte introduit une concentration d'agrégation critique (CAC) [13]. A cette concentration, les agrégats de surfactants se produisent et engendrent à des structures micellaires décorées de chaînes polymères. La CAC dans les solutions de complexe polyélectrolyte – surfactant se trouve à des concentrations en surfactant inférieures à la CMC, la présence des chaînes de polyélectrolyte favorise la formation de micelles aux faibles concentrations, car les molécules de surfactant s'associent à la chaîne polymère jusqu'à la formation d'une structure dans laquelle le polymère entoure les micelles [14]. Pour des concentrations de surfactant élevées, une fois que la chaîne est saturée, les micelles se produisent par tensioactif libre en solution et ceci la CMC [15]. Les facteurs responsables de

ces différentes transitions sont les interactions moléculaires, notamment hydrophobes et électrostatiques [1].

### ***1.3.5 Propriétés des complexes polyélectrolytes -surfactant***

Les complexes polyélectrolytes-surfactants se caractérisent par une importante capacité de solubilisation de composés organiques de différentes classes, et c'est justement ce détail qui permet leur application dans les domaines de l'écologie, la médecine et la technologie.

L'équilibre lyophile- lyophobe des particules complexes peut être déterminé par la nature chimique des composants et les conditions de réaction qui sont : température, mélange réactionnel, pH, force ionique, concentration de solution polymère, etc..... En dépendant de cet équilibre, les PESCS peuvent être soit solubles, soit insolubles dans l'eau et les milieux hydrosalins [16].

Le caractère de la séparation de phases dans les solutions de PESCS, par rapport aux solutions de polymères ordinaires, consiste à la formation de la phase concentrée associée à la redistribution des liaisons salines entre les particules de PESCS [17].

### ***1.3.6 Applications des complexes polyélectrolyte -surfactant***

L'utilisation intéressante de la combinaison de surfactant(s) et de polymère(s) repose évidemment sur la compréhension et le contrôle des interactions intermoléculaires; l'interaction nette entre le polymère et le surfactant peut être répulsive ou attractive [3].

Les complexes polymère- surfactant ont de larges applications, allant des détergents aux peintures, pharmaceutiques, cosmétiques et biotechnologiques.

Les complexes polymère-surfactant peuvent modifier les propriétés globales et interfaciales de la solution qui peut ensuite affecter l'efficacité de la formule en matière de nettoyage, de moussage, de mouillabilité ou de lubrification [3]. En outre, ces complexes ont également été signalés pour améliorer les propriétés de stockage et d'hydratation des polymères [18].

Les systèmes combinés polymère-tensioactif sont largement utilisés dans l'industrie. Et pour toute application des PESCS, les propriétés de chaque système sont des paramètres de performance critiques pour tout produit de l'industrie des cosmétiques et des soins personnels [19].

De nombreux systèmes colloïdaux de livraison de médicaments sont formulés à l'aide de mélanges polymère- tensioactif, en raison de leurs propriétés d'auto-assemblage et de leur capacité de solubilisation des composés insolubles dans l'eau de différentes sortes. En outre, la modification des propriétés rhéologiques via l'auto-assemblage et la formation de réseaux peut être très importante dans les applications des PESC [20].

### ***1.3.7 Etudes précédentes sur le complexe polyélectrolyte –surfactant***

Pour mieux comprendre les complexes polyélectrolyte-surfactant, plusieurs travaux ont été faits pour étudier les propriétés de ces systèmes, leurs interactions entre eux, leurs conditions de fabrication, ainsi que les différents facteurs qui les affectent.

On peut citer quelques travaux sur PESC à base de la CAPB :

- S. dos Santos et al. [21], ont étudiés les systèmes de tensioactifs et de polymères individuellement, puis ils ont discutés leurs interactions synergiques. Enfin, ils ont pratiqués les systèmes/formulations dans la livraison de médicaments et ils ont présenté leurs applications in vitro et in vivo.
- R. Galleguillos et al. [22], ont examinés les propriétés associatives en solution d'un nouveau polyélectrolyte anionique HASE, le comportement associatif du polyélectrolyte Hyper-HASE dans une solution aqueuse contenant un tensioactif non ionique ainsi que le comportement associatif du polyélectrolyte Hyper-HASE dans une solution aqueuse de mélanges de tensioactifs anioniques et zwitterioniques, ont permis de montrer ses propriétés associatives uniques avec les mésophases des tensioactifs et de démontrer l'utilisation pratique du polymère.
- A. Erfani et al. [23], ont étudiés les effets de l'amphiphile zwitterionique (CAPB) sur la stabilité des protéines à des températures élevées et au cisaillement. La protéine choisie c'est l'albumine de sérum bovin (BSA).

On peut citer aussi quelques travaux sur PESC à base de NACMC:

- Y. Li et al. [24] , ont utilisés la méthode de simulation de la dynamique des particules dissipatives (DPD) pour étudier l'effet de la valeur du pH sur l'interaction entre la tétradécyl diméthyl bétaine (C14BE) et la (Na CMC) en solution aqueuse.
- B. Das et al. [25] , ont étudiés l'influence de la (NaCMC) sur les phénomènes d'agrégation d'un liquide ionique tensioactif (chlorure de 1-hexadécyl-3-

méthylimidazolium) (C16MeImCl) dans des solutions aqueuses en utilisant la conductivité électrique et de tension superficielle.

- Jia Yang and Rajinder Pal [26], ont explorés les interactions entre la NaCMC et les tensioactifs (anionique Stepwet DF-95 ; anionique Stepanol WA-100 ; non ionique Alfonic 1412-3 Ethoxylate ; non ionique Aromox DMC ; et zwitterionique Amphosol CG.à l'aide de mesures de rhéologie et de tension de surface.

Autre travaux sur PESC à base de DPC :

- Mansri et al. [27], ont discutés le comportement du mélange de tensioactif polyacrylamide hydrolysé-N-dodécylpyridinium chloride (AD37-DPC) en solution aqueuse à 25 °C.
- Mansri et al. [28], ont étudiés le comportement de la solution de (AD37) par méthodes rhéologiques et viscosimétriques, aussi l'effet de l'additif [sel de NaCl, tensioactif DPC et P4VP] à l'AD37 en solution aqueuse à 25 °C ainsi que le caractère hydrophobe des chaînes du DPC et du P4VP.
- L. Tennouga et al. [29], ont explorés le rôle spécifique d'un tensioactif cationique, le DPC, sur le comportement rhéologique du complexe (AD37-P4VP) en solution aqueuse à 20°C.

**Références bibliographiques**

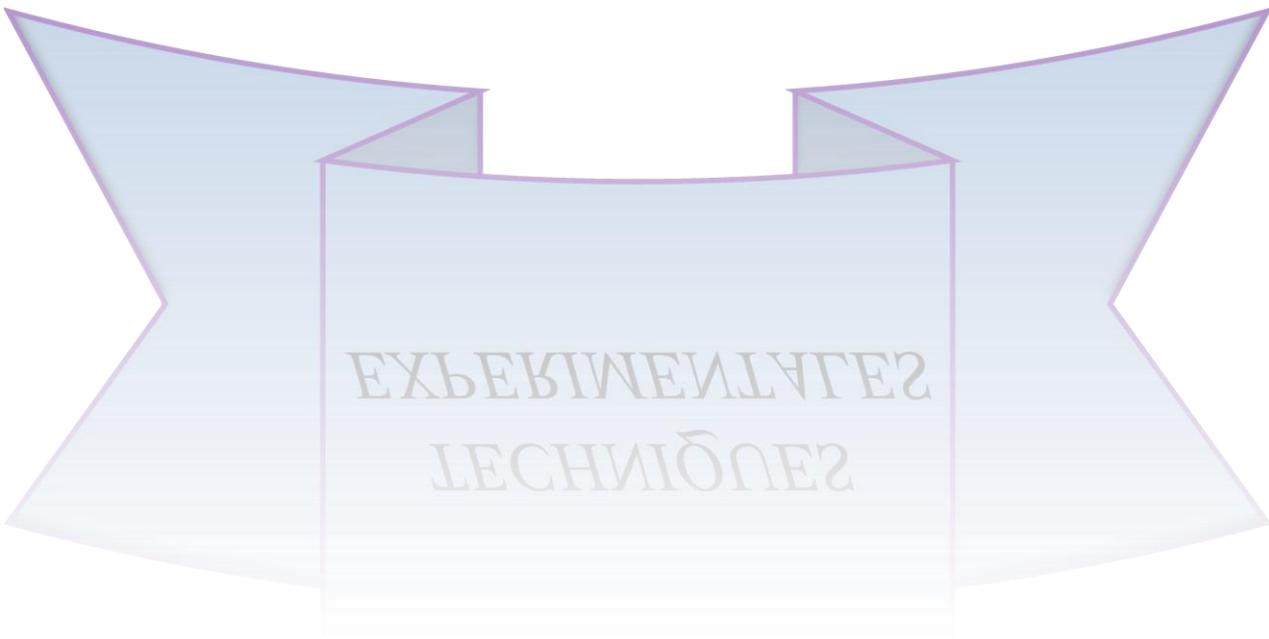
- [1] N. Khan and B. Brettmann, “Intermolecular Interactions in Polyelectrolyte and Surfactant Complexes in Solution,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 1, p. 51, Dec. 2018, doi: 10.3390/polym11010051.
- [2] Y. Han, Y. Wei, H. Wang, Y. Mei, and H. Zhou, “Contrasting the effects of hydrophobicity and counterion size on anionic wormlike micelle growth,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 16, no. 1, pp. 139–145, 2013, doi: 10.1007/s11743-012-1364-x.
- [3] B. Lindman, F. Antunes, S. Aidarova, M. Miguel, and T. Nylander, “Polyelectrolyte-surfactant association—from fundamentals to applications,” *Colloid J.*, vol. 76, no. 5, pp. 585–594, Sep. 2014, doi: 10.1134/S1061933X14050111.
- [4] S. Llamas *et al.*, “Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: A physico-chemical approach to a cosmetic challenge,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 222, pp. 461–487, 2015, doi: 10.1016/j.cis.2014.05.007.
- [5] M. Budhathoki, S. H. R. Barnee, B. J. Shiau, and J. H. Harwell, “Improved oil recovery by reducing surfactant adsorption with polyelectrolyte in high saline brine,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 498, pp. 66–73, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.03.012.
- [6] Y. V. Shulevich, T. H. Nguyen, D. S. Tutaev, A. V. Navrotskii, and I. A. Novakov, “Purification of fat-containing wastewater using polyelectrolyte–surfactant complexes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 113, pp. 18–23, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2013.04.005.
- [7] L. D. Rhein, M. Schlossman, A. O’Lenick, and P. Somasundaran, Eds., *Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics*. CRC Press, 2006. doi: 10.1201/9781420016123.
- [8] R. L. Baldwin and G. D. Rose, “How the hydrophobic factor drives protein folding,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 44, pp. 12462–12466, Nov. 2016, doi: 10.1073/pnas.1610541113.
- [9] A. Y. Ben-naim, “Hydrophobic interactions”. *Springer Science & Business Media*, 2012.
- [10] S. Hellebust, A. M. Blokhus, and S. Nilsson, “Associative and segregative phase behaviour of a mixed aqueous cationic surfactant and anionic hydrophilic polymer system,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 243, no. 1–3, pp. 133–138, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.06.002.
- [11] G. Bai, L. M. N. B. F. Santos, M. Nichifor, A. Lopes, and M. Bastos, “Thermodynamics of the Interaction between a Hydrophobically Modified Polyelectrolyte and Sodium

- Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 1, pp. 405–413, Jan. 2004, doi: 10.1021/jp036377j.
- [12] T. F. Tadros, “An Introduction to Surfactants”. *Walter de Gruyter*, 2014. doi: 10.1515/9783110312133.
- [13] E. D. Goddard, “Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 256, no. 1, pp. 228–235, Dec. 2002, doi: 10.1006/jcis.2001.8066.
- [14] T. Wallin and P. Linse, “Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 1. Effects of Chain Flexibility,” *Langmuir*, vol. 12, no. 2, pp. 305–314, Jan. 1996, doi: 10.1021/la950362y.
- [15] C. D. Bain *et al.*, “Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 155, no. 1–2, pp. 32–49, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.cis.2010.01.007.
- [16] E. Goddard, Errol Desmond, and Kavssery P. Ananthapadmanabhan, *Interactions of surfactants with polymers and protein*. 1993.
- [17] V. A. Kasaikin, A. M. Wasserman, J. A. Zakharova, M. V. Motyakin, and A. D. Kolbanovskiy, “Effect of polycarbonic acids on the molecular mobility of cationic surfactants in micelles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 169–178, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00750-X.
- [18] M. Hernández-Rivas *et al.*, “Deposition of Synthetic and Bio-Based Polycations onto Negatively Charged Solid Surfaces: Effect of the Polymer Cationicity, Ionic Strength, and the Addition of an Anionic Surfactant,” *Colloids and Interfaces*, vol. 4, no. 3, p. 33, Aug. 2020, doi: 10.3390/colloids4030033.
- [19] A. M. Benhur, J. Diaz, and S. Amin, “Impact of polyelectrolyte-surfactant interactions on the rheology and wet lubrication performance of conditioning shampoo,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 246–253, 2021, doi: 10.1111/ics.12689.
- [20] M. Gradzielski, “Polyelectrolyte–Surfactant Complexes As a Formulation Tool for Drug Delivery,” *Langmuir*, vol. 38, no. 44, pp. 13330–13343, Nov. 2022, doi: 10.1021/acs.langmuir.2c02166.
- [21] J. Coelho, *Drug Delivery Systems: Advanced Technologies Potentially Applicable in Personalised Treatment*, vol. 4. 2013. doi: 10.1007/978-94-007-6010-3.
- [22] A. Polymer, “Complex Interactions of a Hyper-Hase Polymer With Anionic and Nonionic Surfactants,” p. 5389, 2010.
- [23] A. Erfani, N. H. Flynn, J. D. Ramsey, and C. P. Aichele, “Increasing protein stability by association with zwitterionic amphiphile cocamidopropyl betaine,” *J. Mol. Liq.*, vol. 295,

- p. 111631, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111631.
- [24] Y. Li, G. Xu, Y. Luan, S. Yuan, and Z. Zhang, “Studies on the interaction between tetradecyl dimethyl betaine and sodium carboxymethyl cellulose by DPD simulations,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 257–258, pp. 385–390, 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.10.120.
- [25] B. Das, D. Ray, and R. De, “Influence of sodium carboxymethylcellulose on the aggregation behavior of aqueous 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride solutions,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 113, pp. 208–216, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.07.002.
- [26] J. Yang and R. Pal, “Investigation of surfactant-polymer interactions using rheology and surface tension measurements,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 10, pp. 1–20, 2020, doi: 10.3390/polym12102302.
- [27] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson, and B. Grassl, “Hydrophobic and electrostatic interactions in the mixture hydrolyzed polyacrylamide-N-dodecylpyridinium chloride (AD37-DPC) in aqueous solution,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 40, no. 1, pp. 269–279, 2014, doi: 10.1007/s11164-012-0961-7.
- [28] A. Mansri, L. Tennouga, and B. Bouras, “Additive effect on the behavior of water-soluble hydrolyzed polyacrylamide copolymer,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 37–42, 2014.
- [29] L. Tennouga, A. Mansri, R. Bentrar, and B. Grassl, “Rheological behavior study of cationic surfactant-polyelectrolyte complex (AD37/P4VP-DPC) in aqueous medium,” *Macromol. Symp.*, vol. 339, no. 1, pp. 134–140, 2014, doi: 10.1002/masy.201300153.



*TECHNIQUES  
EXPERIMENTALES*



ΕΧΉΡΓΙΜΕΝΤΑΓΕΣ  
ΤΕΧΝΙΘΝΕΣ

## INTRODUCTION

Ce chapitre rassemble les différentes techniques expérimentales utilisées pour étudier les complexes polyélectrolytes- surfactants, ainsi que les solutions polymères et tensioactives seules. Cette partie aussi destinée à la démonstration des méthodes expérimentales qui ont servi à la caractérisation physicochimique des divers composants utilisés et synthétisés

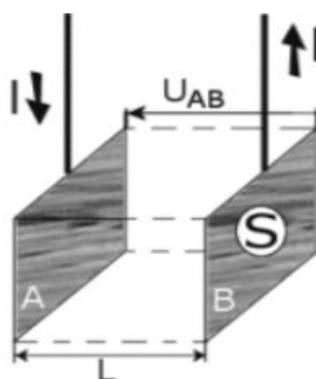
### II.1 Conductimétrie

#### II.1.1 Rappels théoriques :

On peut expliquer la conductivité ionique par le mouvement des ions en solution, sous l'influence du champ électrique. Dans les solutions ioniques, les cations et les anions s'associent au transport du courant électrique par migration des ions. On peut déterminer le sens du courant électrique par le sens de déplacement des cations, tandis que ; les anions se déplacent en sens inverse [1].

#### II.1.2 Principe de l'appareil :

Le conductimètre est un Ohmmètre branché à un courant alternatif. La résistance  $R$  de la solution retenue dans la cellule de mesure est estimée. Celle-ci est composée d'un corps en verre contenant deux plaques parallèles écartées par une longueur  $L$  et de même surface  $S$ . Les plaques sont des électrodes en platine couvertes de noir de platine [2]. Sur la figure II.1 ci-dessous est représentée la cellule électrolytique.



**Figure II.1 :** Représentation d'une cellule électrolytique

Un courant électrique continu traverse la solution ionique quand on exerce une différence de potentiel sur ces électrodes. Sous l'effet du champ électrique généré, les cations se déplacent vers la cathode **B** et les anions vers l'anode **A**. Les charges électriques s'accumulent

autour des électrodes, générant un champ électrique antagoniste opposé au déplacement initial des ions. La conductivité devient nulle à cause de l'arrêt de migration et de l'annulation de l'intensité du courant [1].

La conductance électrique  $G$  est la mesure de capacité d'un corps de grandeur et de forme connue à transmettre le courant :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} (\Omega^{-1} \text{ ou } s) \quad (1)$$

Où

$K$  : constante de cellule

$R$  : résistance de la solution

$\sigma$  : conductivité de la solution

L'équation de résistance de la solution électrolytique trempée dans la cellule de mesure est donnée par :

$$R = \rho \frac{L}{S} (\Omega) \quad (2)$$

Le rapport  $K = \frac{L}{S}$  est appelé constante de cellule et son unité est  $m^{-1}$  ou  $cm^{-1}$ .

### ***II.1.3 Appareillage utilisé :***

Pour effectuer des mesures conductimétriques des différentes solutions, on a utilisé un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab), (Figure II.2). Les solutions étudiées sont placées dans un bain à thermostat ( $25,0 \pm 0,1$ ) °C. On a utilisé une cellule sur support de verre qui contient deux plaques en platine de type CDC 641T avec une constante  $K= 0,805 \text{ cm}^{-1}$ .



*Figure II.2 : Conductimètre de type CDM 210*

## **II.2 Potentiométrie**

### **II.2.1 Rappels théoriques :**

Une chaîne macromoléculaire contient plusieurs sites ionisables, la présence de ces sites influe à la dissociation de chaque fonction. Cette action se traduit par les effets exercés par les sites proches à la fonction, ainsi que les charges les plus éloignées [3]. L'ionisation des polybases et des polyacides est un procédé facile à mesurer expérimentalement. L'interprétation des graphes ainsi obtenues est dépendante de la géométrie et des dimensions des polymères étudiés [3].

Généralement, une diminution de  $pK_a$  est observée lorsque le pH de la solution de polybase diminue. Ce  $pK_a$  est souvent stabilisé quand le paramètre de charge a dépassé la valeur critique de condensation ionique définie par Manning  $\zeta c^*$  [3]. La transition d'une pelote compressée à une autre expansée est permise avec la diminution de pH. Lors de l'ajout d'acide, l'ionisation des groupes basiques externes soit prioritaire, la structure s'ouvre quand le nombre de charges intérieurs générées atteint la valeur critique [4].

### **II.2.2 Appareillage utilisé :**

Les mesures potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre OHAUS (Figure II.3), on a utilisé une électrode de verre combinée. Le pH-mètre doit être étalonné avant chaque série de mesure, à l'aide des solutions tampon (Titrisol Merck) pH=4,00 ; pH=7,00 et pH=10,00.



*Figure II.3 : Appareil pH-mètre type OHUAS*

### **II.3. Viscosimétrie**

#### **II.3.1 Rappels théoriques :**

Afin de déterminer la masse macromoléculaire des polymères, on utilise la méthode d'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires, cette méthode est plus pratique. En outre, la turbulence causée au cours de déroulement d'un fluide par la présence des grosses molécules dissoutes, se traduit par l'augmentation de la viscosité du système [5]. Cette augmentation de la viscosité est plus importante quand le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand. La mesure de viscosité nous permet de déterminer les masses moléculaires moyennes ainsi que les dimensions macromoléculaires [6]. Cette technique peut permettre aussi d'obtenir des informations importantes sur les interactions polymère- solvant [6]. L'avantage et l'utilisation intensive de cette méthode consistent dans la rapidité et la facilité de sa réalisation, en plus la possibilité de l'utiliser pour un très grand secteur de masses moléculaires [7].

#### **II.3.2 Expressions des viscosités :**

La viscosité indique la difficulté de déplacement des molécules et de leur glissement les unes par rapport aux autres, cette difficulté est attribuée par les interactions intermoléculaires [8]. En pratique, on désigne la viscosité de la solution par  $\eta$  ou  $\eta_{ab}$  et celle du solvant pur par  $\eta_0$ . L'unité courante est le poise. Automatiquement, l'ajout de polymère à un solvant augmente sa viscosité. On peut définir plusieurs expressions de viscosité [8] :

➤ Viscosité cinématique ( $\eta_{\text{cin}}$ ) :  $\eta_{\text{cin}} = \frac{\eta_{\text{ab}}}{\text{densité}}$  (3)

➤ Viscosité relative ( $\eta_{\text{rel}}$ ) :  $\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0}$  (4)

➤ Viscosité spécifique ( $\eta_{\text{sp}}$ ) :  $\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$  (5)

➤ Viscosité réduite ( $\eta_{\text{réd}}$ ) :  $\eta_{\text{réd}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \times \frac{1}{C} = \eta_{\text{sp}} \cdot \frac{1}{C}$  (6)

➤ Viscosité inhérente ( $\eta_{\text{inh}}$ ) :  $\eta_{\text{inh}} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0}$  (7)

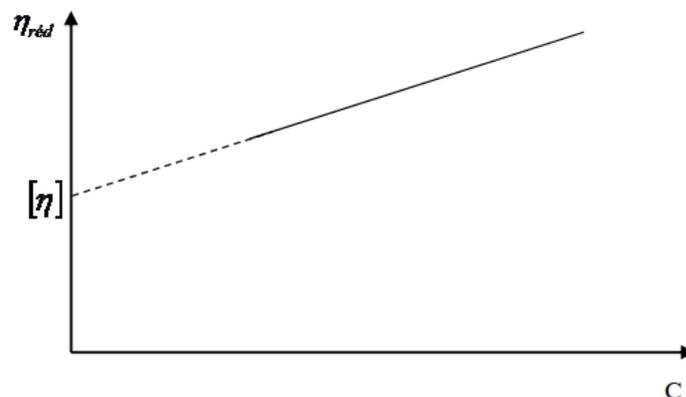
➤ Viscosité intrinsèque ( $[\eta]$ ) :  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{C}$  (8)

Où  $\eta$  : viscosité absolue du polymère

$\eta_0$  : viscosité du solvant

C : concentration de polymère en g/mL

On peut déterminer la viscosité intrinsèque d'une solution macromoléculaire graphiquement par le tracé de viscosité réduite en fonction des concentrations variables, l'extrapolation pour  $C=0$  donne la viscosité intrinsèque (Figure II.4). L'unité de viscosité intrinsèque est exprimée en mL.g<sup>-1</sup>.



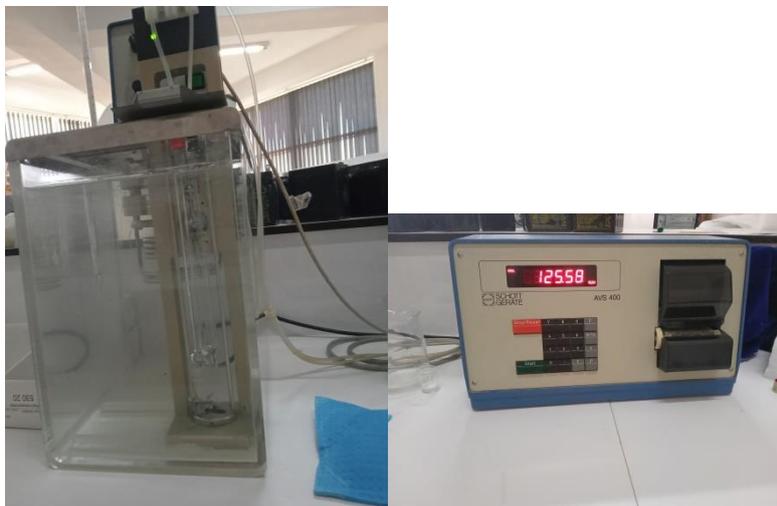
**Figure II.4 :** La détermination graphique de la viscosité intrinsèque

D'après la relation de Mark-Houwink  $[\eta] = k \cdot M_v^a$  ; ou  $k$  et  $a$  sont des constantes d'un couple polymère – solvant à température donnée ; on peut évaluer la masse moléculaire des polymères à partir de la mesure de la viscosité intrinsèque [9].

### II.3.3 Appareillage utilisé :

L'appareil utilisé dans notre travail est un viscosimètre à tube capillaire de type SCHOTT GERATE (AVS 400) (Figure II.5). Il est constitué d'un bain marie à thermostat et

d'un tube capillaire qui permet l'écoulement du fluide étudié. La mesure de viscosité repose sur la détermination du temps d'écoulement d'une solution qui traverse un capillaire de diamètre 'A' et longueur 'l'.



*Figure II.5 : Viscosimètre SCHOTT GERETE et ses accessoires*

#### **II.4 Spectroscopie infra- rouge à transformée de fourrier(FTIR)**

##### **II.4.1 Théorie et principe :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse physico-chimique qui explore les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements [10]. Cette technique qualitative est généralement utilisée pour l'étude de la nature chimique, l'information moléculaire, la conformation et l'organisation structurale des matériaux analysés. En outre ; c'est une méthode efficace pour l'étude des modifications structurales des polymères résultant de dégradations, de vieillissement provenant de différentes origines ainsi que des traitements chimiques [11].

La spectroscopie FTIR repose sur l'absorption des rayons infrarouges par le matériau analysé. Grâce aux vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, il est possible d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau [12].

La longueur d'onde fournie par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette molécule absorbe le rayonnement et elle enregistre une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi [13], le spectromètre mesure les nombres d'onde et les valeurs d'énergie du rayonnement absorbés, cela permet l'identification des

groupements chimiques et l'évaluation de leur concentrations [13]. Le domaine d'énergie de vibration des molécules est compris entre (4000- 400)  $\text{cm}^{-1}$ .

Sous l'effet des rayons IR, les liaisons de molécules analysées vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes et de l'environnement de la liaison (tableau II.1). Chaque absorption (bande) est caractéristique d'un type de liaison [12]. Il existe différents modèles de vibration :

- Vibrations d'élongation, elles sont intenses généralement.
- Vibrations de déformation, ce sont des déformations dans le plan ou hors plan.

Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état solide (Pastillage dans le KBr), à l'état gazeux ou à l'état liquide ( pur ou en solution dans des solvants transparents) [13].

**Tableau II.1** : Fréquences de vibrations des principales fonctions des composés organiques

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )
Alcane	$\text{CH}_x$ stretching	2950-2850
	$\text{CH}_x$ déformation	1500-1400
Insaturé	$\text{CH}_x$ stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique bending	800-750
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	( $1^{\text{aire}} < 2^{\text{aire}} < 3^{\text{aire}} < \text{Phénol}$ )
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O stretching	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH déformation	950-900
Sel de l'acide	$\text{COO}^-$ stretching antisymétrique	1615-1650
	$\text{COO}^-$ stretching symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 ( $1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}}$ )
	NH déformation	1650-1550 ( $1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}} > \text{Arom.}$ )
	C-N stretching	1350-1250 ( $1^{\text{aire}} < 2^{\text{aire}} < \text{Arom.}$ )
Amide	NH stretching	3350-3070 ( $1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}}$ )
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 ( $1^{\text{aire}} > 2^{\text{aire}}$ )
	C-N stretching	1180-1040 ( $1^{\text{aire}} < 2^{\text{aire}}$ )
Nitrile	C≡N	2250

### **II.4.2 Appareillage :**

Pour identifier les structures des différents composés étudiés, en utilisant un spectromètre CARY 600 (Figure II.6).



*Figure II.6 : Spectromètre FTIR CARY 600 SERIES*

## **II.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

### **II.5.1 Rappels théoriques :**

L'objectif de l'analyse thermique est de caractériser les matériaux et les composés en étudiant leurs propriétés ou leurs modifications d'état en fonction de la température et du temps de chauffage [14]. Les principales méthodes d'analyse thermique sont principalement la thermogravimétrie (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [14].

La majorité des phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques génèrent une variation de la masse des échantillons quand ces derniers sont soumis à des conditions environnementales modifiées, où la modification est généralement utilisé [15].

La technique de thermogravimétrie repose sur la pesée d'un échantillon. En étudiant les transformations d'un produit donné en fonction de la température [14]. Cette technique de mesure est destructive mais son analyse nécessite très peu de matière grâce à sa précision [14].

### **II.5.2 Appareillage :**

Pour la caractérisation quantitative et qualitative des composés utilisés et synthétisés, en utilisant un appareil de thermogravimétrie de type TA-Q600 couplé DSC/ATG représenté dans la figure (Figure II.7).



Figure II.7 : Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG

## II.6 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

### II.6.1 Rappels théoriques :

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode d'étude des transitions qui peuvent s'être produites dans les polymères lorsqu'ils sont chauffés. On observe la fusion d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse d'un polymère semi-cristallin ou amorphe [16]. La figure en dessous (Figure II.8) représente le dispositif de chauffage d'échantillon. Le dispositif est composé de deux récipients, le premier est le récipient de référence, et l'autre est le récipient témoin où se met l'échantillon. Les deux récipients sont introduits dans un four ayant de multiples vitesses de chauffage en C°/minute [16]. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur ; cet ordinateur prend la différence de température entre l'échantillon ainsi que la référence et la convertit en flux de chaleur [16].

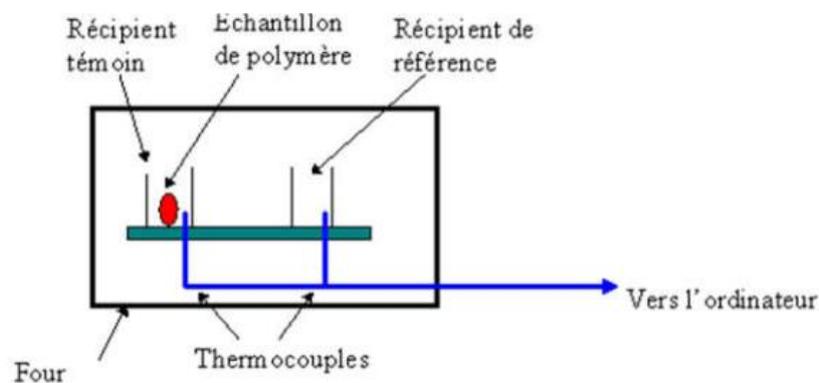
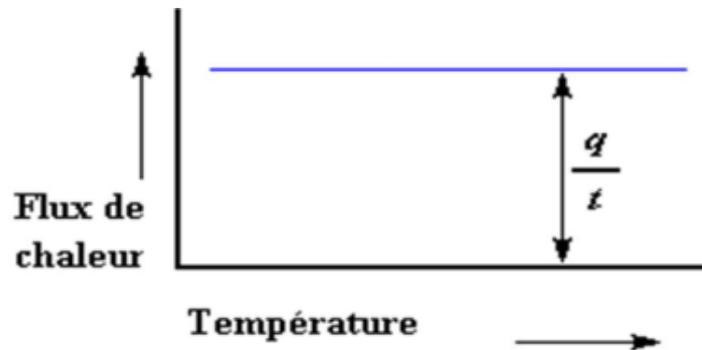


Figure II.8 : Dispositif d'un appareil utilisé dans l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

### II.6.2 Description des thermogrammes (DSC) :

La courbe tracée par l'ordinateur donne la différence de la chaleur absorbée par l'échantillon en fonction de la température. (Figure II.9)



**Figure II.9** : Modèle de flux de chaleur en fonction de la température

Le flux de chaleur est le rapport d'unité de chaleur  $q$  par l'unité de temps  $t$ . En effet, l'augmentation  $T$  de la température par le temps  $t$  représente la vitesse de chauffage.

$$\text{➤ Flux de chaleur} = \frac{\text{chaleur}}{\text{temps}} = \frac{q}{t} \quad (9)$$

$$\text{➤ Vitesse de chauffage} = \frac{T}{t} \quad (10)$$

La capacité calorifique  $C_p$  est la quantité de chaleur supplémentaire fournie par l'élément pour obtenir telle augmentation de température.

$$\text{➤ Capacité de chaleur} = \frac{q}{T} = C_p \quad (11)$$

Le pic endothermique sur le thermogramme caractérise la fusion du polymère. Par contre, le processus inverse à savoir la formation d'une zone exothermique traduit la cristallisation du polymère [15]. La courbe de DSC permet d'avoir des informations sur la transition vitreuse du polymère  $T_g$ . Cette température  $T_g$  est définie par la température au point d'inflexion du déplacement de thermogramme, exprimée par la variation de capacité thermique  $C_p$  [14].

## II.7 Rhéologie

### II.7.1 Rappels théoriques :

La rhéométrie est une technique expérimentale qui permet la détermination des propriétés rhéologiques des matériaux (l'indice d'écoulement, viscosité, etc.) [17].

Un rhéomètre est un appareil de laboratoire utilisé pour des mesures rhéologiques d'un fluide sous l'application d'une contrainte de cisaillement, cet appareil permettant l'étude des propriétés d'écoulement d'un fluide en réponse à une force appliquée [18].

### II.7.2 Appareillage :

Pour déterminer les propriétés rhéologiques, on a utilisé un viscosimètre Brookfield DV-III+ (Figure II.10). Le rhéomètre se constitue d'une partie mobile "rotor" et d'un récipient contenant le fluide étudié appelé "un stator" [19].



Figure II.10 : Rhéomètre Brookfield DV-III+

## II.8 Lyophilisateur

### II.8.1 Rappels théoriques :

La lyophilisation est un enchaînement des manipulations qui permettent d'obtenir un produit sous forme d'une poudre. Ce processus repose sur l'utilisation du froid par la congélation brutale, ainsi que de la déshydrations (sublimation de la glace formée)[20]. Les conditions optimales qui permettent la dessiccation de produits aqueux sont : la température de condenseur à glace de  $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la pression à  $0,05\text{ mBar}$  pendant  $72\text{h}$ [20].

### II.8.2 Appareillage :

Dans ce travail, un lyophilisateur de type Chris Martin ALPHA 1-2 LD plus (Figure II.11) a été utilisé pour sécher les composants étudiés sous forme d'une poudre. En utilisant ces produits en poudre afin de les analyser et de les caractériser.



*Figure II.11 : Lyophilisateur de type Christ Martin ALPHA 1-2 LD plus*

## II.9 Diffraction des rayons X (DRX)

### II.9.1 Théorie et principe :

La diffraction des rayons X est un processus qui vise la détermination de la structure des matériaux, la taille des cristallites, la mesure des paramètres de maille et les statistiques d'orientation des cristallites [21]. La diffraction est faite selon la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Avec :

- ✓  $\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident
- ✓  $d$  : la distance réticulaire entre les plans de diffraction
- ✓  $\theta$  : L'angle entre le faisceau incident et les plans de diffraction

**II.9.2 Appareillage :**

Pour déterminer la cristallinité des composés analysés, on a utilisé un dispositif de diffraction des rayons X de type RIGAKU ULTIMA-IV (Figure II.12) avec un rayonnement CBO en cuivre  $k\alpha$  ( $\lambda = 1,52 \text{ \AA}$ ) à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , sous 40 kV et 30 mA.



**Figure II.12 :** Appareil de diffraction des rayons X

**Références bibliographiques**

- [1] G. S. Manning, *J Chem. Phys.*, no. 5, 924, 1969.
- [2] Y. . D. Kousksou, T.; Jamil, A.; Zerouali, *J. Therm. Anal. Calo*, no. 89, pp. 31–36, 2007.
- [3] N. Chaukura, W. Gwenzu, T. Bunhu, D. T. Ruziwa, and I. Pumure, “Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: A review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 107, pp. 157–165, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.resconrec.2015.10.031.
- [4] M. . L. E. Milazzo, G.; Furlani, C.; Hilbert, H.; Lederer, *Bases théoriques, Appl. Anal. électrochimie des colloïdes*, vol. Dunod, Par, 1969.
- [5] J. P. R. Prud’Homme, *Synthèse Caractérisation des Macromolécules*, vol. Canada: Mo, p. partie B, 1981.
- [6] L. M. G. Champetier, “Introduction à la Chimie Macromoléculaire Hermann,” no. Pars, 1969.
- [7] C. Q. G. Weill, “Initiation à la Chim. et à la Physico-Chim.,” *Macromol*, vol. 1, 1970.
- [8] I. BONNEFOY, “Mécanique des fluides et transferts,” vol. 6.3, 2021.
- [9] J. P. R. Houwink, *chem*, pp. 15, 157, 1940.
- [10] H. Tayeb, “Thèse de doctorat" Etude sur un pilote de la floculation de nouveaux floculants Acrylamide-4-Vinylpyridine pour la fixation des métaux lourds et des micropolluants Soutenu",” 2018.
- [11] M. M. Asma, “Composites à base de copolymères et de bentonite pour la rétention des polluants et pour l’inhibition de la corrosion.,” no. May, 2016.
- [12] A. R. Rouessac Francis, *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes*, vol. ISBN 2 10, no. Paris. 2004.
- [13] I. Chenafa, “Préparati on d ’ un Nouveau Composite à Bas e du Copolymères Dérivés du Poly ( 4-vinylpyridine ) et la Bentonite Remerciements,” *Centre Universitaire Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent*, 2017.

- [14] G. Schwedt, “dans Atlas de poche des méthodes d’analyse,” *Medecine-Sciences*, vol. Edition FI, 1993.
- [15] L. B. F. Dergal, A. Mansri, *Chem. Eng. Trans.*, vol. 32, pp. 2131–2136, 2013.
- [16] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, vol. 7, pp. 108–117, 1955.
- [17] L. P. E. Guyon, J.P. Hulin, “Hydrodynamique physique,” *EDP Sci.*, 2001.
- [18] N. Tixier, “Thèse de doctorat université de Limoges, France,” 2003.
- [19] B. W. Towler, C. J. Rupp, A. L. B. Cunningham, and P. Stoodley, “Viscoelastic Properties of a Mixed Culture Biofilm from Rheometer Creep Analysis,” *Biofouling*, vol. 19, no. 5, pp. 279–285, 2003, doi: 10.1080/0892701031000152470.
- [20] B. Vanbillemont, N. Nicolai, L. Leys, and T. De Beer, “Model-based optimisation and control strategy for the primary drying phase of a lyophilisation process,” *Pharmaceutics*, vol. 12, no. 2, pp. 1–21, 2020, doi: 10.3390/pharmaceutics12020181.
- [21] X. Zhao, J. Zhang, S. Lei, and Y. Wang, “Dynamic recrystallization (DRX) analysis of heavy reduction process with extra-thickness slabs,” *Steel Res. Int.*, vol. 85, no. 5, pp. 811–823, 2014, doi: 10.1002/srin.201300277.



*RESULTATS  
ET  
DISCUSSIONS*



*DISCUSSIONS  
ET  
RESULTATS*

## ***PARTIE 1 : LES MATERIAUX UTILISES ET LEURS CARACTERISATIONS***

### ***INTRODUCTION***

Carboxyméthyle cellulose est obtenu par la modification de la cellulose, il est souvent commercialisé sous forme de sel de sodium de carboxyméthyle cellulose. NaCMC est le dérivé de cellulose le plus utilisé [1].

Les surfactants sont des molécules spécifiques qui ont le pouvoir de changer la tension superficielle, le comportement et la rhéologie des solutions [2].

Le comportement polyélectrolyte de NaCMC lui donne l'avantage d'associer à autres polyélectrolytes ou surfactants et de former des complexes. les travaux précédents démontrent que l'ajout des polyélectrolytes aux surfactants été constaté d'améliorer les propriétés de masse et de l'interface afin de les utiliser pour de vaste applications [3]. Ce chapitre est destiné à la caractérisation des matériaux utilisés, la carboxyméthyl cellulose de sodium, le cocamidopropyl bétaine et le chlorure de dodécyl-pyridinium par différentes techniques d'analyse : la spectroscopie infra- rouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la thermogravimétrie ATG, la viscosimétrie, la conductimétrie et la potentiométrie.

#### ***III.1.1 La carboxyméthyl cellulose de sodium***

##### ***III.1.1.1 Origine du produit***

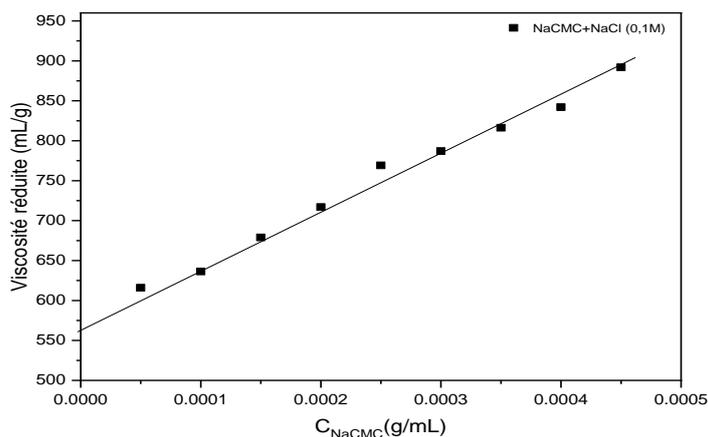
Le sel de sodium de carboxyméthylcellulose (NaCMC) a été fourni par PROLABO. Les caractéristiques de NaCMC sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

*Tableau III.1.1 : Les caractéristiques de NaCMC utilisé.*

CAS No	9004-32-4
Degrés de substitution	0, 82-0, 95
Poids macromoléculaire moyen	$30.10^3$ g/mol
pH (solution aqueuse 1%)	6,5 – 8,5
Perte au séchage	8% max
Contenant en Sodium	6,5 – 9,5 %
Viscosité, Brookfield LVT, SP 4; 30RPM	3000 – 4000 cps (1% dans l'eau à 25°C)

*III.1.1.2 Détermination de la masse viscosimétrique du NaCMC*

Pour déterminer la masse macromoléculaire viscosimétrique de la carboxyméthyle cellulose, une étude viscosimétrique du NaCMC a été faite à l'aide d'un viscosimètre capillaire. Tout d'abord, on a préparé une solution mère de concentration 0,00045 g/mL par dissoudre 0,045 g de NaCMC dans 100 mL d'eau distillée, sous agitation pendant 72 h. Ensuite, on a fait des dilutions afin de préparer des différentes solutions à faibles concentrations. Chaque solution diluée doit être agitée pendant deux heures avant l'injection dans le viscosimètre. Les mesures de la viscosité ont été réalisées à une température de 25°C en présence de sel. On trace ainsi la variation de la viscosité réduite du NaCMC en fonction de sa concentration en présence du sel (Figure III.1.1).



**Figure III.1.1 :** La variation de la viscosité réduite du NaCMC en fonction de ses concentrations à 25°C en présence du sel.

La viscosité réduite de NaCMC augmente de façon linéaire avec la concentration. Le polyélectrolyte NaCMC se comporte comme un polymère neutre suite à l’effet de sel (écranage). La viscosité intrinsèque du polyélectrolyte NaCMC est déterminée par extrapolation à concentration nulle en polymère, une valeur de 561,65 mL/g est obtenue. La valeur de la viscosité intrinsèque ainsi obtenue permet de déterminer la masse viscosimétrique macromoléculaire moyenne du NaCMC à partir de l’équation de Mark-Houwink (1) [4]. En suite, en utilisant la relation de Frish et Simha (2) pour distinguer la concentration critique de recouvrement  $C^*$  [5].

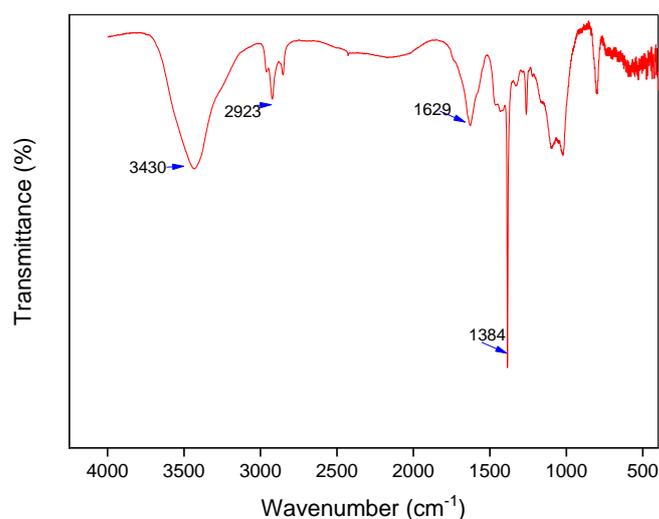
$$[\eta] = k . Mv^a \tag{1}$$

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \tag{2}$$

La masse viscosimétrique moyenne est approximativement égale à 2077000 g/mol et la concentration critique de recouvrement égale à  $1,8 . 10^{-3}$  g/mL.

### III.1.1.3 Caractérisation du NaCMC par spectroscopie FTIR

La caractérisation FTIR de NaCMC est réalisée en utilisant un spectromètre. La figure (III.1.2) illustre le spectre FTIR de NaCMC.



**Figure III.1.2 :** Spectre FTIR de la carboxyméthyl cellulose.

- Les bandes à  $1629\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations asymétrique des groupes carboxyliques de  $-\text{COO}^-$ .
- Une large bande apparaît à  $3436\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux variations d'élongation de l'OH.
- Les bandes d'absorption à  $1384$  et  $2923\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux groupes méthyl et méthylène CH.
- Les bandes caractéristiques à  $1021$  et  $798\text{ cm}^{-1}$  sont assignées à C-O-C des unités glucosidiques.

L'identification du spectre FTIR confirme la présence des bandes caractéristiques pour les groupes fonctionnels de NaCMC et il est compatible avec la littérature [6].

#### **III.1.1.4 Etude viscosimétrique des solutions aqueuses du NaCMC**

La carboxyméthyle cellulose de sodium est très utilisée dans l'industrie grâce à ses propriétés hautes comme épaississant et stabilisant. La caractéristique la plus intéressante qui le désigne utile dans ces applications est sa viscosité élevée à faible concentration [7].

C.X. Lin et al. [8] ont mesurés la viscosité à cisaillement constant de la solution aqueuse de NaCMC dans une plage de la loi de puissance pour les deux paramètres : la concentration et la température [8]. Aux dernières années, le comportement rhéologique des solutions aqueuses de la NaCMC a fait l'objet de plusieurs études. Mehiaoui et al [9] ont

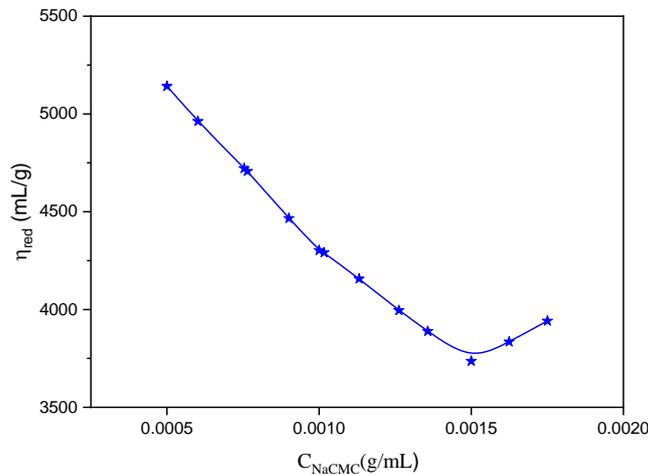
montrés que la NaCMC a un comportement newtonien pour des concentrations inférieure à  $C^*$ . Toutefois, pour  $C > C^*$ , la viscosité de la solution devient dépendante du gradient de vitesse, donc le fluide devient rhéofluidifiant [9].

A partir de ces travaux, on a planifié une étude viscosimétrique des solutions de NaCMC pour voir la variation de sa viscosité réduite en fonction de leur concentration.

La solution mère de NaCMC est préparée dans l'eau bidistillée (pH=5,4) à une concentration massique de  $2.10^{-3}$ g/mL. A partir de cette solution on a fait des dilutions pour préparer des solutions filles. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat à  $(25,0 \pm 0,1)$  °C. Le temps d'écoulement est obtenu à l'aide du viscosimètre capillaire de type SCHOTT GERATE (AVS 400). Pour calculer la viscosité réduite on a utilisé la loi simplifiée :

$$\eta_{\text{réd}} = \frac{t - t_0}{t_0 C} \tag{3}$$

Où :  $t_0$  est le temps d'écoulement du solvant (eau).



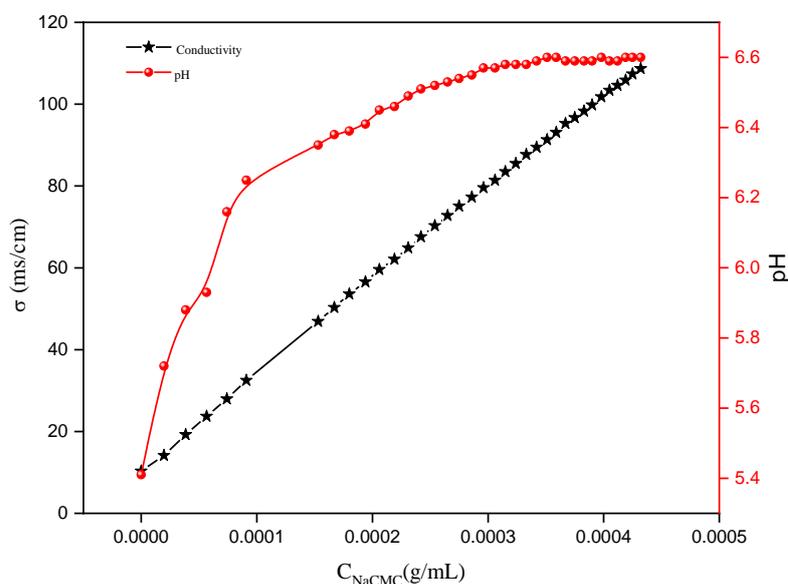
**Figure III.1.3 :** Variation de la viscosité réduite des solutions du NaCMC en fonction de ses concentrations à 25°C.

La figure III.1.3 représente la variation de viscosité réduite des solutions de NaCMC en fonction de ses concentrations à 25 °C. La viscosité réduite augmente avec la diminution de la concentration en polymère en raison de la répulsion électrostatique qui rend les chaînes de polymère très étendus. Pour des concentrations élevées en NaCMC, on observe une

diminution de la viscosité réduite. Le polymère NaCMC représente un comportement polyélectrolytique typique.

### III.1.1.5 Etude conductimétrique et potentiométrique des solutions aqueuses du NaCMC

Pour effectuer des mesures conductimétriques et potentiométriques des solutions aqueuses de NaCMC, on a préparé des solutions à différentes concentrations. La NaCMC a été dissoute dans l'eau bidistillée (pH= 5,4). En utilisant un conductimètre et en même temps un pH-mètre. Les solutions étudiées sont placées dans un bain thermostat à  $(25,0 \pm 0,1)$  °C.



**Figure III.1.4** : La variation de pH et de la conductivité des solutions du NaCMC en fonction de ses concentrations à 25°C.

La figure III.1.4 montre les variations de pH et de conductivité du polyélectrolyte NaCMC en fonction de ses concentrations à 25 °C. La conductivité varie linéairement avec la concentration de NaCMC. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la charge des groupes ( $-\text{COO}^-$ ) lors de l'ajout de NaCMC.

Pour la courbe de potentiométrie, nous avons obtenu une augmentation considérable des valeurs de pH avec une augmentation de la concentration de NaCMC. Après avoir atteint un pH = 6,5, les valeurs de pH sont devenues stables, ce qui peut s'expliquer par la saturation dans les anions ( $-\text{COO}^-$ ).

### III.1.1.6 Analyse thermogravimétrique du NaCMC

L'analyse thermogravimétrique est réalisée pour évaluer la stabilité thermique des composés et la décomposition thermique en étudiant ses propriétés ou ses modifications d'état en fonction de la température et du temps de chauffage. Pour cela on utilise un appareil de thermogravimétrie. La courbe obtenue est présentée dans la figure III.1.5.

La décomposition du carboxyméthyl cellulose se passe en deux phases, d'abord la perte en masse initiale allant à 190°C avec un pourcentage de 7% qui est imputée à l'humidité absorbée, ensuite la décarboxylation du NaCMC et la thermolyse du squelette cellulosique jusqu'à T= 500°C. On peut déterminer aussi la température de décomposition du NaCMC qui est égale à 289°C.

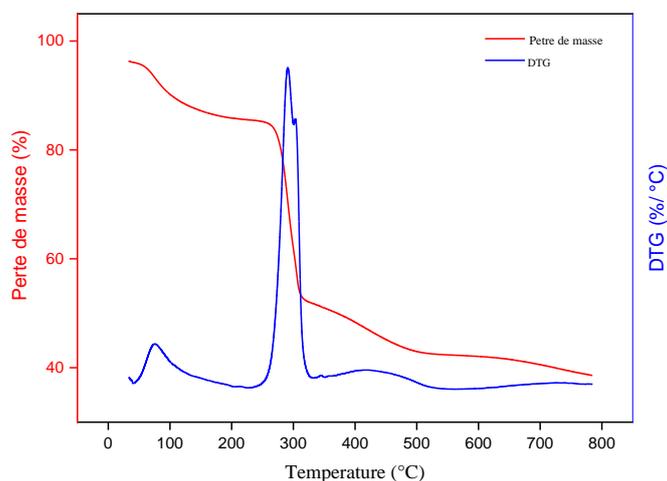


Figure III.1.5 : Courbe thermogravimétrique du NaCMC

### III.1.2 Cocamidopropyl betaine

#### III.1.2.1 Origine de produit

Le cocamidopropylbétaine CAPB est un surfactant ampholytique dérivé de la bétaine. Ce composé forme des ions dipôles en solution et peut exister sous forme zwitterionique dans une large gamme d'acidité. Le produit est fourni par la société de Zschimmer & Schwarz. Les caractéristiques de ce produit sont citées dans le tableau suivant tableau III.1.2.

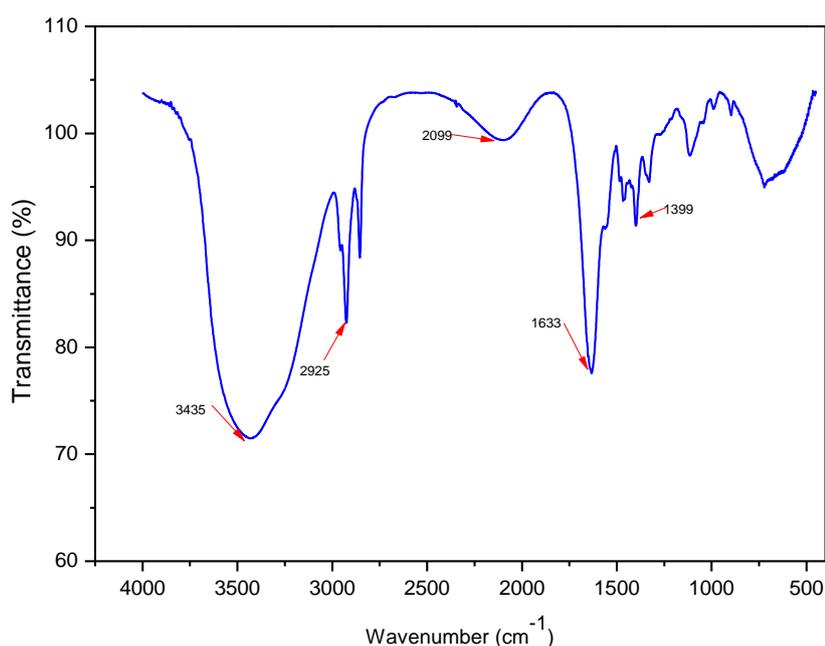
**Tableau III.1.2 : Les caractéristiques de CAPB utilisé.**

CAS No	147170-44-3
Aspect	Liquide jaunâtre léger
Caractère ionique	Amphotérique
Matière active	30 %
Densité (20°C)	1,05
Sodium chloride	5 %
Teneur en eau	65 %
pH (produit originale)	5
Solubilité	Eau, Méthanol

**III.1.2.2 Caractérisation du CAPB par spectroscopie FTIR**

La spectroscopie FTIR dans la gamme de 4000 – 600  $\text{cm}^{-1}$  a été utilisé afin d'identifier les groupes caractéristique de CAPB. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre. La figure III.1.6 montre le spectre FTIR de surfactant CAPB. Le cocamidopropyl bétaine est caractérisé par les bandes suivantes :

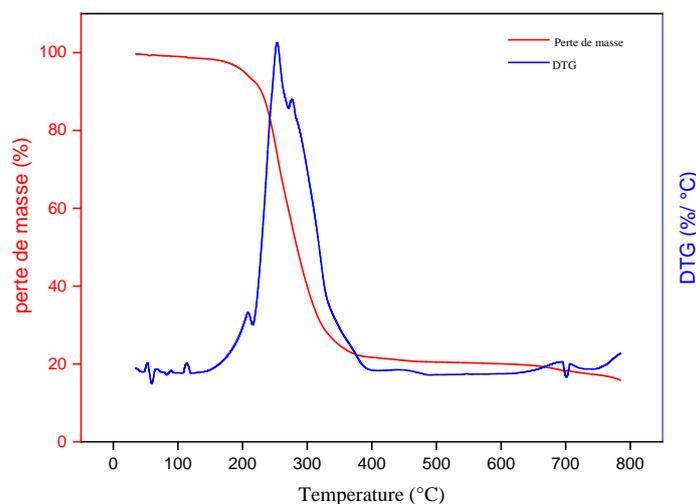
- Une bande d'absorption à 2929  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations valent et déformées des groupes méthyliques CH.
- Le pic environ 1350  $\text{cm}^{-1}$  est dû aux bandes de valence des groupes C-N.
- Les bandes de fluctuation à 3435  $\text{cm}^{-1}$  sont liées aux groupes N-H.
- La bande d'absorption du groupe C=O est obtenue à une fréquence de 1625  $\text{cm}^{-1}$ .
- Le pic à 1399  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de valence et déformées des groupes méthylène.



*Figure III.1.6 : Spectre FTIR du CAPB*

### *III.1.2.3 Analyse thermogravimétrique du CAPB*

Pour chaque utilisation des surfactants dans le domaine industriel, il faut d'abord connaître leurs propriétés afin d'estimer les bonnes conditions opératoires pour chaque applications. Il existe des applications où le temps de présence de ces surfactants sous une température élevée est assez long, cette haute température peut provoquer la décomposition des tensioactifs [12]. Dans ce cas, la stabilité thermique est une condition indispensable. L'étude de stabilité thermique de cocamidopropyl bétaine est réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG), le principe fonctionnel est montré dans la partie II. La courbe thermogravimétrique de CAPB est représentée dans la figure III.1.7.



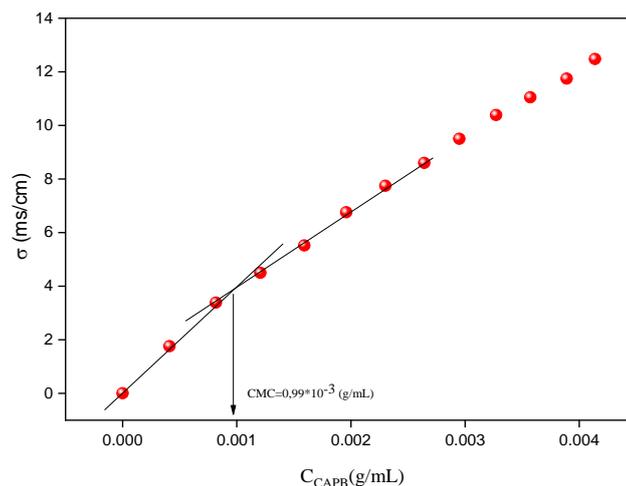
*Figure III.1.7 : Courbe thermogravimétrique de CAPB*

Selon les mesures de l'analyse ATG, la cocamidopropyl bétaine est stable jusqu'à 200°C. Ensuite, il y'a une dégradation rapide du CAPB dans l'intervalle de 200– 400°C avec une perte de poids initiale de 80%. La température de décomposition du CAPB égale à 252,8 °C.

#### *III.1.2.4 Détermination de la concentration micellaire critique du CAPB*

Les tensioactifs zwitterioniques sont des surfactants qui comportent des charges positives et négatives dans le groupe polaire. La concentration critique micellaire du CAPB peut être déterminée par plusieurs méthodes conductimétrique, tension superficielle, ect. Plusieurs travaux sont réalisés pour déterminer la concentration micellaire critique et étudier les facteurs affectant sur la cmc [13, 14].

Dans ce travail, la détermination de la concentration micellaire critique de CAPB commercialisé a été réalisée par méthode conductométrique. L'étude se fait avec un conductimètre. Les mesures de la conductivité ont été réalisées par variation de la concentration du système. Dans un bain thermostaté à  $(25,0 \pm 0,1)$  °C on met un bécher contenant de l'eau distillé, on ajoute une solution concentré de CAPB et on prend la valeur de conductivité pour chaque ajout. La variation de la conductivité du CAPB est présentée dans la figure III.1.8.



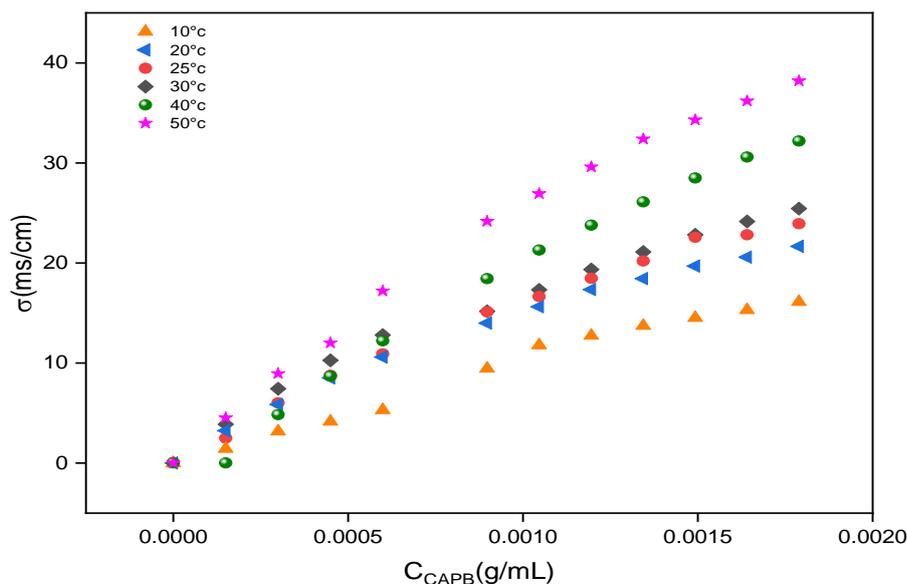
**Figure III.1.8 :** Variation de la conductivité des solutions du CAPB en fonction de ses concentrations à 25°C

La figure III.1.8 montre la variation de conductivité du CAPB par rapport à sa concentration dans une solution aqueuse à 25 °C. La conductivité augmente avec deux pentes différentes quand la concentration en surfactant augmente. L'intersection entre les deux pentes représente la valeur de la concentration micellaire critique qui est égale à ( $0,99 \cdot 10^{-3}$  g/mL). Pour des concentrations inférieures à la cmc, il y'a une formation des molécules libres de CAPB. Ce processus de la micellisation est rapide. Au-delà de la valeur de la cmc, la conductivité augmente linéairement, mais cette augmentation était faible par rapport au premier régime, ce qui est dû à la diminution du nombre de porteurs de charge. Ceci peut être expliqué par le fait qu'après la valeur de la cmc, des contre-ions de condensation se forment sur les micelles.

La cmc obtenue est en accord avec les valeurs de la littérature [13, 14]. Néanmoins, il faut noter que la cmc du CAPB a été déterminée par d'autres chercheurs avec des valeurs différentes [15-17]. La différence des valeurs de cmc due CAPB est dépende de la méthode de la détermination de cette valeur.

### III.1.2.5 Effet de la température sur la cmc du CAPB

Pour vérifier l'influence de la température sur la valeur de concentration micellaire critique, on a effectué une étude de la conductivité des différentes concentrations du CAPB à différentes températures. On a suivi le même protocole d'étude précédent pour les températures suivantes : 10, 20, 25, 30, 40 et 50 °C.

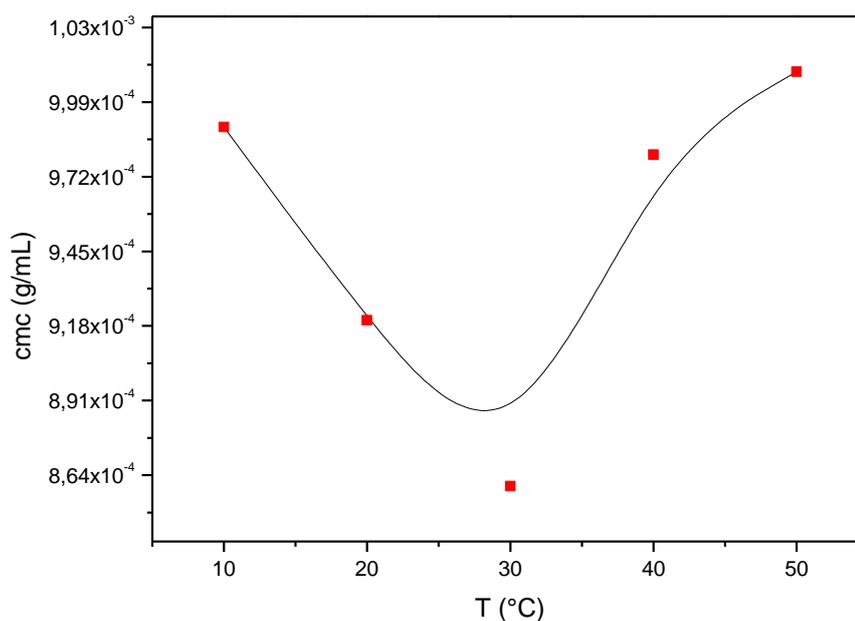


**Figure III.1.9 :** Variation de la conductivité des solutions du CAPB en fonction de ses concentrations à différentes températures

La figure III.1.9 représente la variation de la conductivité des solutions du CAPB par rapport à ses concentrations pour des températures différentes. Pour chaque température, on observe une augmentation de la conductivité en fonction de la concentration du surfactant avec deux pentes différentes, l'intersection entre les deux pentes correspond à la concentration micellaire critique (cmc). Les différentes valeurs de concentration micellaire critique sont rassemblées dans le tableau III.1.3.

**Tableau III.1.3 :** les valeurs de cmc du CAPB en fonction de la température

Température (°C)	cmc du CAPB (g/mL)
10	$9,9 \cdot 10^{-4}$
20	$9,2 \cdot 10^{-4}$
25	$9,01 \cdot 10^{-4}$
30	$8,6 \cdot 10^{-4}$
40	$9,8 \cdot 10^{-4}$
50	$10,1 \cdot 10^{-4}$



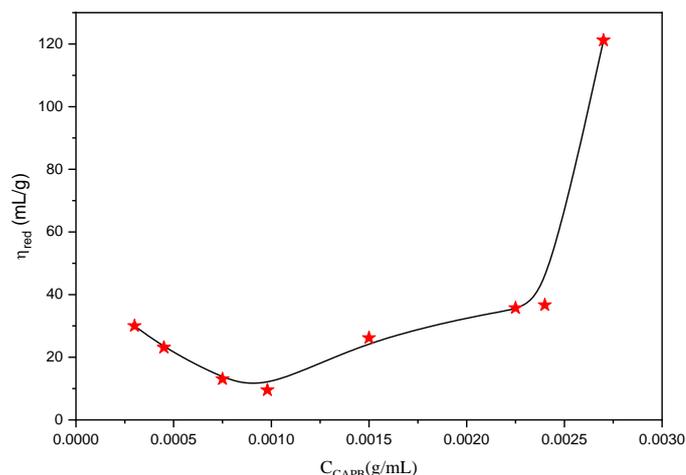
**Figure III.1.10** : Variation de la cmc de CAPB en fonction de la température

D'après ces résultats figure III.1.10 on observe que les valeurs plus élevées de la concentration micellaire critique sont associées à haute température (50°C) et à basse température (10°C) respectivement, et que la valeur de cmc la plus basse corresponde à 30°C. On peut expliquer cela par les interactions qui provoquent la micellisation du surfactant :

- Les interactions électrostatiques : la répulsion entre les groupes ioniques défavorise la micellisation. L'élévation de la température causée par une augmentation des forces des répulsions entre les têtes ioniques, et par conséquent une augmentation de la valeur de la cmc.
- Les interactions hydrophobes : ces interactions entre queues favorisent la micellisation. A basse température, ces interactions deviennent minimales à cause des conformations des chaînes alkyles qui réduisent le volume pris par ces molécules.

#### **III.1.2.6 Etude viscosimétrique des solutions aqueuses de CAPB**

En utilisant un viscosimètre capillaire thermostaté à 25°C pour étudier la variation de la viscosité réduite de tensioactif CAPB en fonction de sa concentration, les mesures obtenues sont illustrées dans la figure III.1.11.



**Figure III.1.11** : La variation de la viscosité réduite des solutions du CAPB en fonction de ses concentrations à 25°C

Pour des concentrations faibles en CAPB, la viscosité réduite à diminuer avec l'augmentation en concentration. Une rupture avec une pente a été observée à une concentration de  $(0,98 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL})$ ; cette rupture représente la concentration critique micellaires (cmc), ce qui confirme les résultats de la conductivité.

Après la valeur de la cmc, la viscosité réduite augmente avec l'augmentation de la concentration. En effet, pour des valeurs de concentration supérieures à  $(0,0024 \text{ g/mL})$ , l'augmentation de la viscosité est très importante. Ceci peut être expliqué par des effets électrostatiques, conduisant à une modification de la forme des micelles à ces concentrations.

### **III.1.3 Chlorure de dodécyl-pyridinium**

#### **III.1.3.1 Origine de produit**

Le 1-Chlorure de dodécyl-pyridinium hydraté 98% est un surfactant cationique, il a été fourni par Sigma Aldrich. Ces caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.1.4.

Tableau III.1.4 : Les caractéristiques du DPC utilisé

CAS n°	207234-02-4
Formule moléculaire brute	C <sub>17</sub> H <sub>39</sub> ClN
Masse molaire	283,88 g/mol
Lot	STBJ5305
Densité (20°C)	1,04
Point de fusion	66-70 °C
Solubilité	600 g/L
pH (solution aqueuse 10 g/L)	4

### III.1.3.2 Analyse thermogravimétrique du DPC

L'étude de la stabilité thermique du surfactant chlorure de dodécyl-pyridinium a été réalisée par analyse thermogravimétrique ATG. Les résultats de dégradation du DPC sont représentés dans la figure III.1.12.

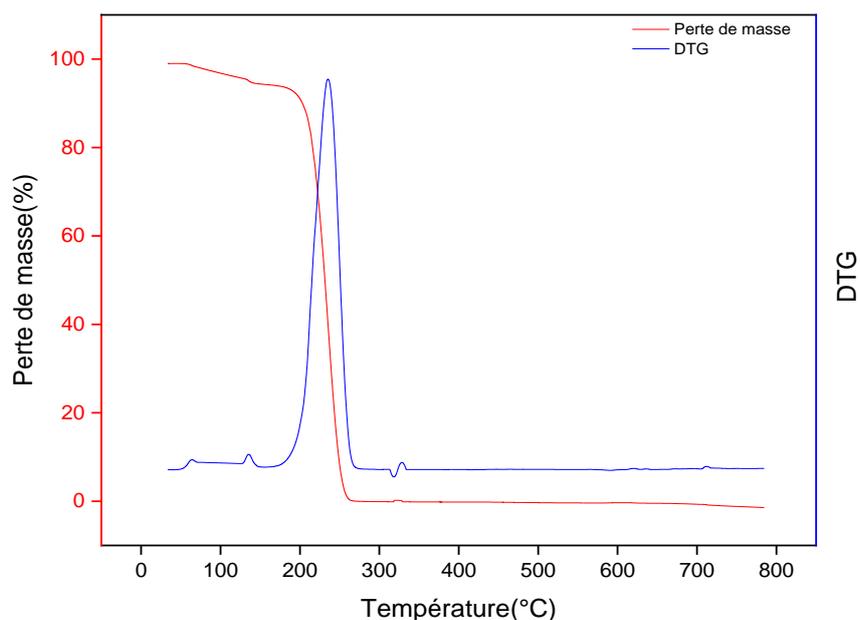
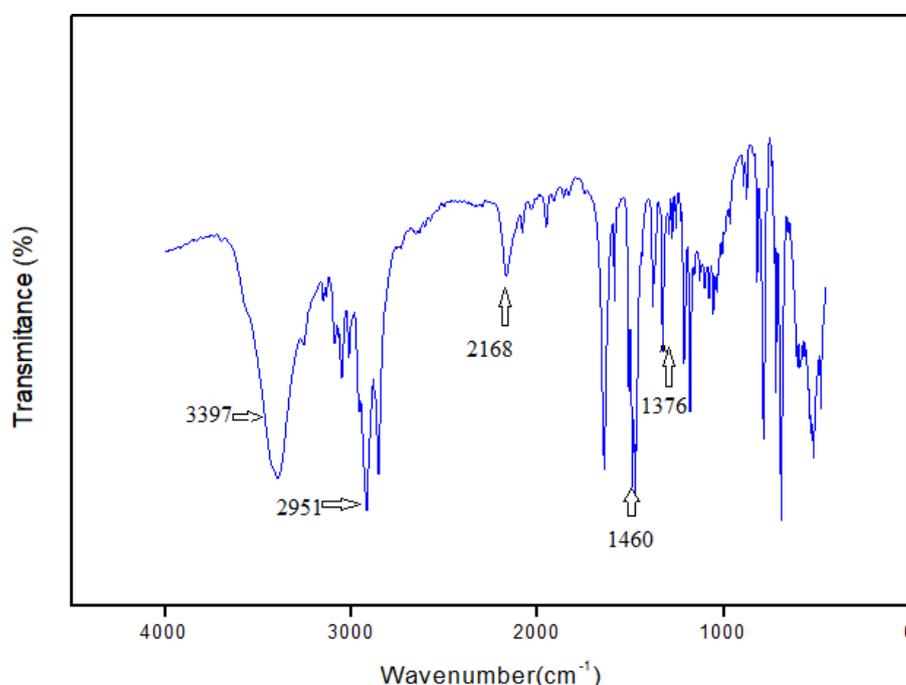


Figure III.1.12 : Courbe thermogravimétrique du DPC

Le thermogramme ATG montre que le DPC débute à perte de poids autour d'une température de 190 °C, la courbe diminue rapidement jusqu'à la température de 275°C, ce qui indique la dégradation totale du produit avec une perte de poids de 100 %. Ainsi, la température de décomposition du DPC égale à 265°C.

### III.1.3.3 Caractérisation du DPC par spectroscopie FTIR

Pour l'identification des bandes caractéristiques du tensioactif DPC, une caractérisation Infra-Rouge a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre. Le spectre FTIR obtenu est présenté dans la figure III.1.13.

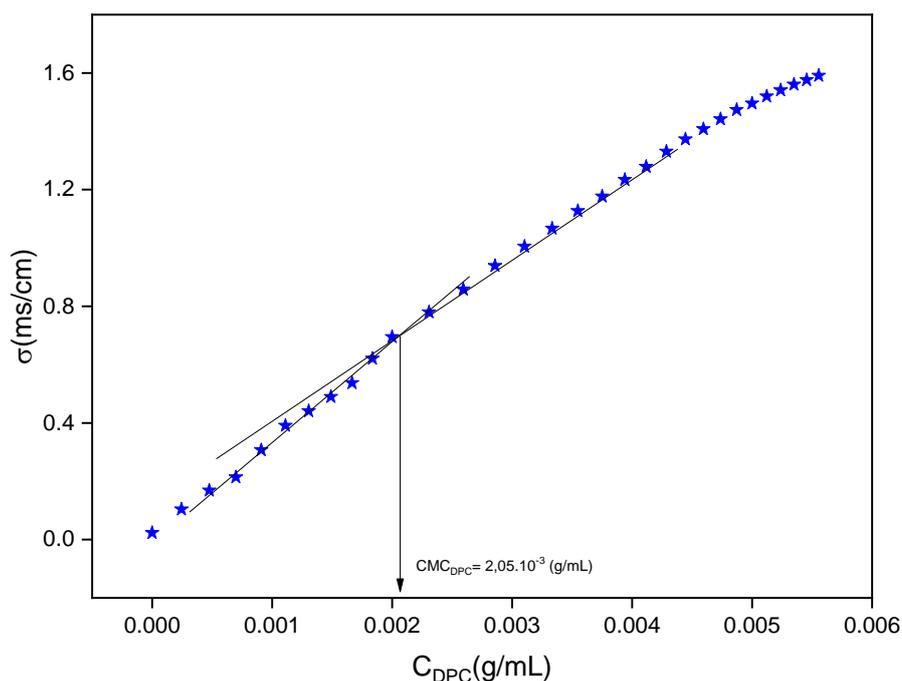


**Figure III.1.13 : Spectre FTIR du DPC**

- Une large bande apparaît à 3397 cm<sup>-1</sup> correspondant aux variations d'élongation de groupe N-H.
- Les bandes d'absorption à 2951 cm<sup>-1</sup> sont due au groupe méthylène C-H.
- Les bandes à 1460 et 1684 cm<sup>-1</sup> sont respectivement corresponds aux vibrations d'élongations de C=C et C=N dans le cycle de pyridine.
- Une bande apparaît à 1488 cm<sup>-1</sup> représente la déformation de la liaison -CH<sub>2</sub>-
- La bande de liaison C-N apparaît à 1376 cm<sup>-1</sup>

### III.1.3.4 Détermination de la concentration micellaire critique du DPC

Pour déterminer la concentration micellaire critique de DPC utilisé, une étude conductimétrique a été faite. On a modifié la concentration du système par l'addition d'une solution concentré de DPC dans un bécher contenant de l'eau distillée. En utilisant un conductimètre thermostaté à  $(25,0 \pm 0,1)$  °C. La variation de la conductivité est présentée dans la figure III.1.14.



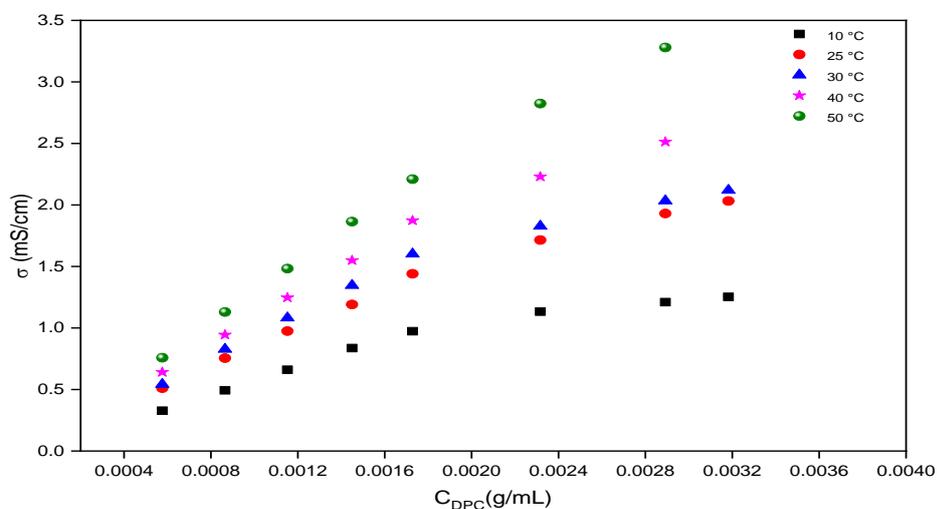
**Figure III.1.14 :** Variation de la conductivité des solutions du DPC en fonction de ses concentrations à 25°C

On remarque que la conductivité augmente avec l'élévation des concentrations du DPC. La rupture de la courbe attribuée est à la concentration micellaire critique ( $2,05 \cdot 10^{-3}$  g /mL). Pour des concentrations supérieures à la cmc, on obtient deux pentes à cause de la formation des contre-ions sur les micelles. La diminution de la conductivité est due à la réduction du nombre de porteurs de charge.

### III.1.3.5 Effet de la température sur la cmc du DPC

Une étude conductimétrique des solutions de différentes concentrations a été manipulée pour vérifier l'effet de la température sur la détermination de la concentration

critique micellaire. Pour cette raison, on refait le protocole précédent à différentes températures.



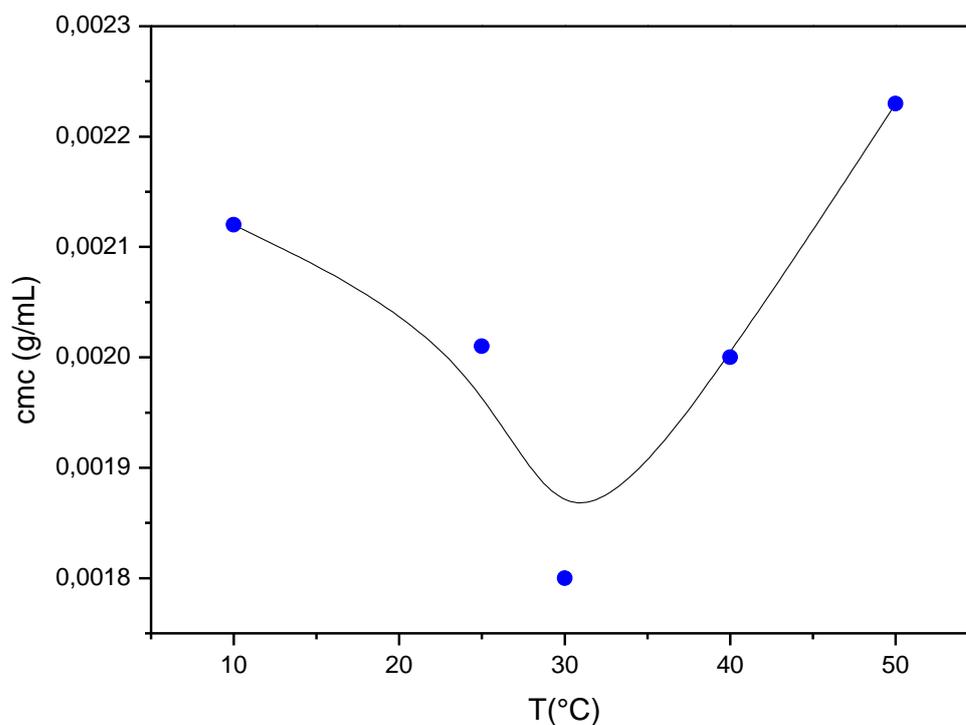
**Figure III.1.15 :** Variation de la conductivité des solutions du DPC en fonction de ses concentrations à différentes températures

La figure III.1.15 représente la variation de la conductivité des solutions de DPC en fonction des concentrations de surfactant pour des températures différentes. Pour chaque température et chaque courbe, la cmc de DPC peut être établie.

Le tableau III.1.5 rassemble les valeurs de la cmc obtenues pour chaque température. On remarque dans la figure III.1.16 que les valeurs maximales de la cmc sont correspond à la haute température (50°C) et la basse température (10°C) respectivement, et la valeur minimale correspond à température (30°C). On peut dire que les forces responsables de la micellisation du surfactant sont les interactions hydrophobes entre les queues et les répulsions électrostatiques des têtes ioniques.

**Tableau III.1.5 :** Les valeurs de la cmc du DPC en fonction de la température

Température (°C)	cmc du DPC (g/mL)
10	$2,12 \cdot 10^{-3}$
25	$2,01 \cdot 10^{-3}$
30	$1,8 \cdot 10^{-3}$
40	$2,0 \cdot 10^{-3}$
50	$2,23 \cdot 10^{-3}$



**Figure III.1.16 :** Variation de la cmc de DPC en fonction de la température

**III.1.4 Conclusion**

Dans cette partie, les matériaux utilisés qui sont le carboxyméthyl cellulose de sodium (NaCMC), le cocamidopropyl bétaine (CAPB) et le 1-Chlorure de dodécyl-pyridinium (DPC) sont caractérisés par FTIR et ATG. Le titrage conductimétrique et potentiométrique de la

solution de polyélectrolyte (NaCMC) a été utilisé pour déterminer la variation de la conductivité et de pH à la présence de la charge anionique. Des mesures de la viscosité des solutions de NaCMC ont été effectuées pour confirmer le comportement polyélectrolyte et pour estimer la masse macromoléculaire viscosimétrique du NaCMC.

D'autre part, le dosage conductimétrique des solutions des surfactants CAPB et DPC ont été réalisés pour déterminer les valeurs de la concentration micellaire critique qui sont en accord avec la littérature. Ainsi que l'effet de la température sur les valeurs de la cmc. L'analyse viscosimétrique des solutions de CAPB a été faite pour déterminer la variation de la viscosité en différentes concentrations.

## Références bibliographiques

- [1] M. Edali, M. N. Esmail, and G. H. Vatistas, “Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 10, pp. 1787–1801, 2001, doi: 10.1002/1097-4628(20010307)79:10<1787::AID-APP70>3.0.CO;2-2.
- [2] Y. Han, Y. Wei, H. Wang, Y. Mei, and H. Zhou, “Contrasting the effects of hydrophobicity and counterion size on anionic wormlike micelle growth,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 16, no.1, pp. 139–145, 2013, doi:10.1007/s11743-012-1364 x.
- [3] G. Petzold, M. Mende, and N. Kochurova, “Polymer–surfactant complexes as flocculants,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 298, no. 1–2, pp. 139–144, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.12.010.
- [4] E. Assaad, L. Blemur, M. Lessard, and M. A. Mateescu, “Polyelectrolyte Complex of Carboxymethyl Starch and Chitosan as Protein Carrier: Oral Administration of Ovalbumin,” *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 23, no. 13, pp. 1713–1728, Sep. 2012, doi: 10.1163/092050611X597771.
- [5] R. Frish, H. L. et Simha, “The viscosity of colloidal suspension and macromolecular solutions,” *Acad. Press. York*, pp. 525–613, 1956.
- [6] F. Yaşar, H. Toğrul, and N. Arslan, “Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel,” *J. Food Eng.*, vol. 81, no. 1, pp. 187–199, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.10.022.
- [7] X. H. Yang and W. L. Zhu, “Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions,” *Cellulose*, vol. 14, no. 5, pp. 409–417, Oct. 2007, doi: 10.1007/s10570-007-9137-9.
- [8] C.-X. Lin and S.-Y. Ko, “Effects of temperature and concentration on the steady shear properties of aqueous solutions of carbopol and CMC,” *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 22, no. 2, pp. 157–166, Mar. 1995, doi: 10.1016/0735-1933(95)00001-1.
- [9] L. Mechiaoui, A. Benali, L. Tennouga, B. Bouras, and K. Medjahed, “Polyelectrolyte Complexes Formation Based on Carboxymethylcellulose Sodium Salt (Nacmc) and

- Quaternized Poly(4-Vinylpyridine) (Qp4Vp),” *Rev. Roum. Chim.*, vol. 66, no. 5, pp. 399–407, 2021, doi: 10.33224/rrech.2021.66.5.02.
- [10] X. Zhao, J. Zhang, S. Lei, and Y. Wang, “Dynamic recrystallization (DRX) analysis of heavy reduction process with extra-thickness slabs,” *Steel Res. Int.*, vol. 85, no. 5, pp. 811–823, 2014, doi: 10.1002/srin.201300277.
- [11] I. Gulati, J. Park, S. Maken, and M. G. Lee, “Production of carboxymethylcellulose fibers from waste lignocellulosic sawdust using NaOH/NaClO<sub>2</sub> pretreatment,” *Fibers Polym.*, vol. 15, no. 4, pp. 680–686, 2014, doi: 10.1007/s12221-014-0680-3.
- [12] S. M. S. Hussain, M. S. Kamal, and L. T. Fogang, “Synthesis and physicochemical investigation of betaine type polyoxyethylene zwitterionic surfactants containing different ionic headgroups,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1178, pp. 83–88, 2019, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.09.094.
- [13] C. Dai, J. Zhao, L. Yan, and M. Zhao, “Adsorption behavior of cocamidopropyl betaine under conditions of high temperature and high salinity,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 12, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1002/app.40424.
- [14] F. I. El-Dossoki, N. S. Y. Abdalla, E. A. Gomaa, and O. K. Hamza, “An insight into thermodynamic and association behaviours of cocamidopropyl betaine (CAPB) surfactant in water and water–alcohol mixed media,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2504-y.
- [15] K. Staszak, D. Wiczorek, and K. Michocka, “Effect of sodium chloride on the surface and wetting properties of aqueous solutions of cocamidopropyl betaine,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 18, no. 2, pp. 321–328, 2015, doi: 10.1007/s11743-014-1644-8.
- [16] K. D. Danov, S. D. Kralchevska, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, “Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (Betaine): Surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics,” *Langmuir*, vol. 20, no. 13, pp. 5445–5453, 2004, doi: 10.1021/la049576i.
- [17] A. Erfani, S. Khosharay, N. H. Flynn, J. D. Ramsey, and C. P. Aichele, “Effect of zwitterionic betaine surfactant on interfacial behavior of bovine serum albumin (BSA),” *J. Mol. Liq.*, vol. 318, p. 114067, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114067.

## ***PARTIE 2 : ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES SYSTEMES POLYMERE - SURFACTANT***

### ***INTRODUCTION***

Les complexes polyélectrolytes-surfactants de charge opposée se constituent plutôt facilement en raison de leur capacité de libérer les contre ions. A base de nombreuse organisation structurale, l'association des tensioactifs et des polyélectrolytes engendre la formation d'une variété des structures [1].

L'étude du comportement des mélanges polyélectrolytes-surfactants est basée sur les interactions intermoléculaires sous-jacentes. Les interactions électrostatiques et hydrophobes sont les facteurs dominants de la formation des complexes [2].

Dans cette partie, les mélanges polyélectrolyte-surfactant sont préparés et caractérisés par différentes techniques : spectroscopie FTIR, thermogravimétrie ATG. Ainsi, la conductimétrie, la potentiométrie et la viscosimétrie qui ont pour objectif d'étudier le comportement de ces mélanges et les facteurs qui les affectent.

#### ***III.2.1 Le complexe Carboxymethyl cellulose – Cocamidopropylbetaine***

##### ***III.2.1.1 Préparation du complexe [NaCMC-CAPB]:***

La préparation des complexes polyélectrolytes-surfactants peut être suivie par des titrages conductimétriques, potentiométriques ou turbidimétriques pour l'évaluation de la constitution stœchiométrique du complexe par rapport aux conditions de réalisation du complexe à travers des solutions aqueuses de polymère et de surfactant. L'interaction entre NaCMC et CAPB peut être assimilée par son comportement d'association. En effet, ce comportement compris par la concentration d'agrégation critique (CAC), où les molécules de CAPB débutent la formation des agrégats avec le polymère NaCMC. Dans les solutions de polymère-surfactant, la concentration d'agrégation critique (CAC) se forme à des faibles concentrations de surfactant que celle de la concentration micellaire critique (cmc). Une autre concentration est significative pour le comportement du mélange, c'est la concentration de

saturation (X2) dont le polyélectrolyte devient saturé en surfactant. La figure III.2.1 illustre les interactions présentes dans le complexe [NaCMC-CAPB].

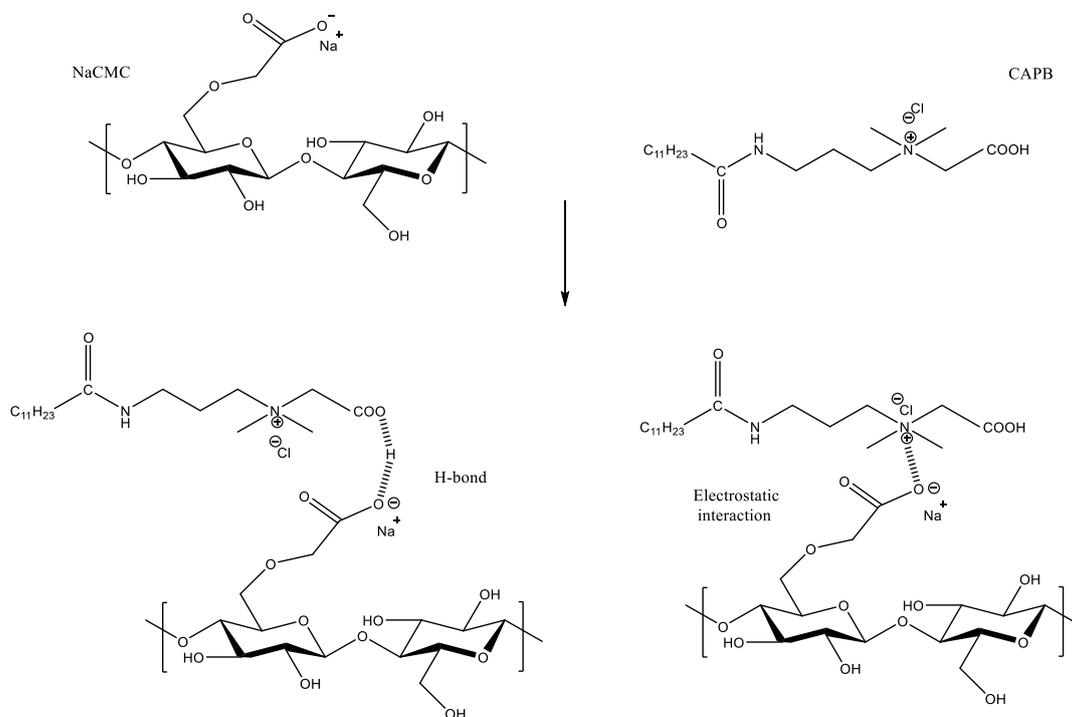


Figure III.2.1 : Modèle proposé des interactions du complexe NaCMC-CAPB

❖ **Mode opératoire**

Pour préparer le complexe [NaCMC-CAPB], en utilisant un bain marie thermostaté à  $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ , dans un bécher contenant une solution de NaCMC (concentration initiale égale à  $10^{-3}$  g/mL et  $\text{pH} = 6,75$ ), on ajoute la solution du surfactant CAPB (de concentration initiale 0,3 g/mL et  $\text{pH} = 4,86$ ) sous agitation. Le complexe formé est soluble dans l'eau. La solubilité du complexe [NaCMC-CAPB] dans l'eau peut justifier par la présence des charges ioniques.

**III.2.1.2 Les interactions de complexation entre [NaCMC et CAPB]:**

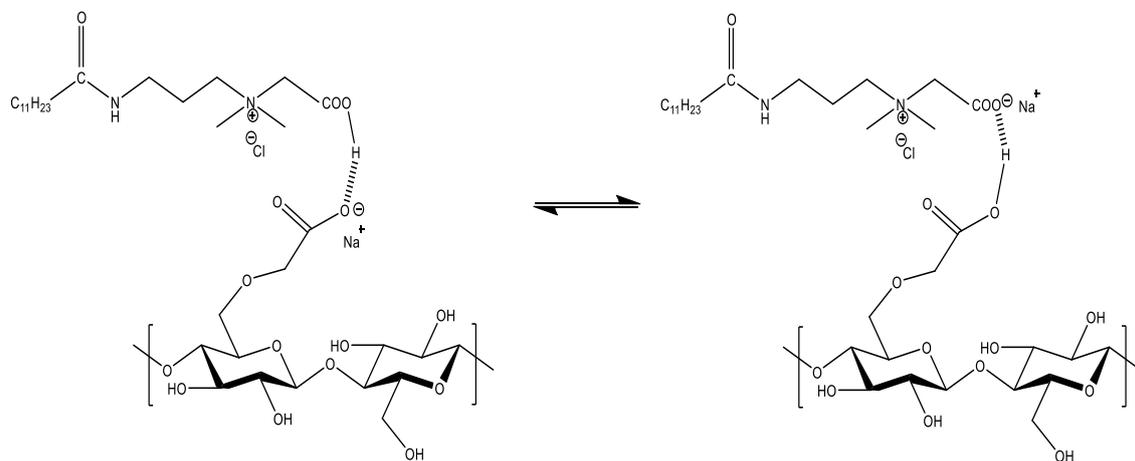
La formation des complexes par l'association d'un polyélectrolyte avec un surfactant de charge opposé peut être effectué par des interactions hydrophobes, électrostatiques ou une combinaison des deux [3]. Dans ce travail, Les groupes carboxylates ( $-\text{COO}^-$ ) du

carboxyméthyl cellulose ont formés un complexe avec les sites cationiques ( $-N^+$ ) du cocamidopropylbétaine par des interactions électrostatiques.

Dans les solutions aqueuses, les fonctions carboxyliques présentes dans le NaCMC et le surfactant CAPB peuvent être considérés comme des acides faibles, de sorte que leur dissociation ne soit plus totale. Ce qui implique que dans la solution, il y a des groupes carboxyliques ( $-COOH$ ) ainsi que des carboxylates ( $-COO^-$ ), qui favorise la possibilité de former de liaisons hydrogène.

Toutefois, certains groupes carboxylates du polymère et du surfactant sont protonés en présence de protons H, grâce à leur caractère basique faible. Durant la complexation, la réaction acide-base entraîne le transfert d'hydrogène entre les groupements fonctionnels du polyélectrolyte et du surfactant, ce qui peut expliquer la stabilité du pH.

La liaison d'hydrogène H est formée entre l'hydrogène donneur ( $-COOH$ ) du polyélectrolyte et l'hydrogène accepteur ( $-COO^-$ ) du surfactant. Cette liaison H est aussi établie entre l'hydrogène donneur du surfactant et l'hydrogène accepteur du polymère. La figure III.2.2 montre une proposition des liaisons hydrogène formées.

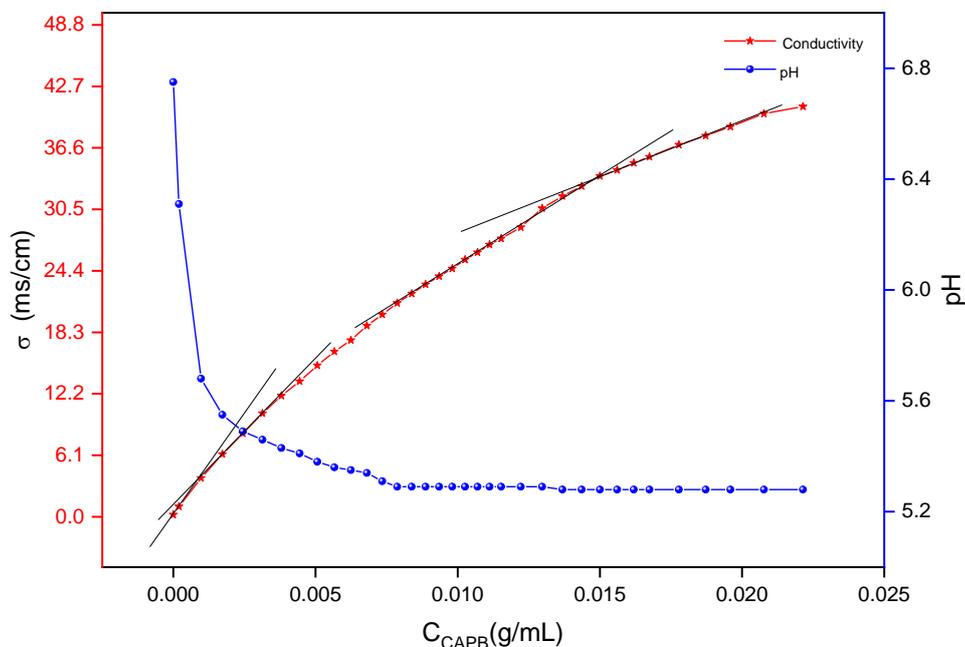


**Figure III.2.2 :** *Modèle proposé des liaisons hydrogènes du complexe [NaCMC-CAPB]*

### III.2.1.3 Détermination de CAC et X2 du complexe [NaCMC- CAPB] à 25°C

Afin de déterminer les valeurs de la concentration d'agrégation critique CAC et de la concentration de saturation X2, par le mode opératoire décrit précédemment, on a dosé 100

mL de la solution NaCMC ( $10^{-3}$  g/mL) par la solution de CAPB (de concentration initiale égale à 0,3 g/mL) à  $(25,0 \pm 0,1)$  °C. La formation du complexe a été contrôlée par l'étude conductimétrique et potentiométrique. Les mesures du pH et de la conductivité obtenus sont présentées dans la figure III.2.3.



**Figure III.2.3 :** La variation de la conductivité et du pH du mélange NaCMC-CAPB en fonction de la concentration de CAPB à 25 °C et NaCMC  $10^{-3}$ g/mL

La figure III.2.3 indique les variations de la conductivité et de pH du mélange NaCMC-CAPB en fonction de la concentration de CAPB à une concentration fixe  $10^{-3}$ g/mL de NaCMC à 25°C. L'augmentation de la conductivité du mélange peut s'expliquer par la grande mobilité du CAPB lié au polymère. La courbe de la conductivité comporte deux ruptures, dans laquelle la première correspond à la concentration critique d'agrégation ( $CAC = 0,662 \cdot 10^{-3}$  g/mL). La deuxième rupture est celle de la saturation du polymère par le surfactant ( $X2 = 0,0146$  g/mL). Après avoir atteint la CAC, il y a eu une diminution notable de la pente en raison de la réduction de la mobilité des ions libres de surfactant en solution, qui a été entravée avant la formation d'agrégats liés au polymère. Par conséquent, l'interaction du NaCMC avec le CAPB diffère à des concentrations inférieures et supérieures de la cmc.

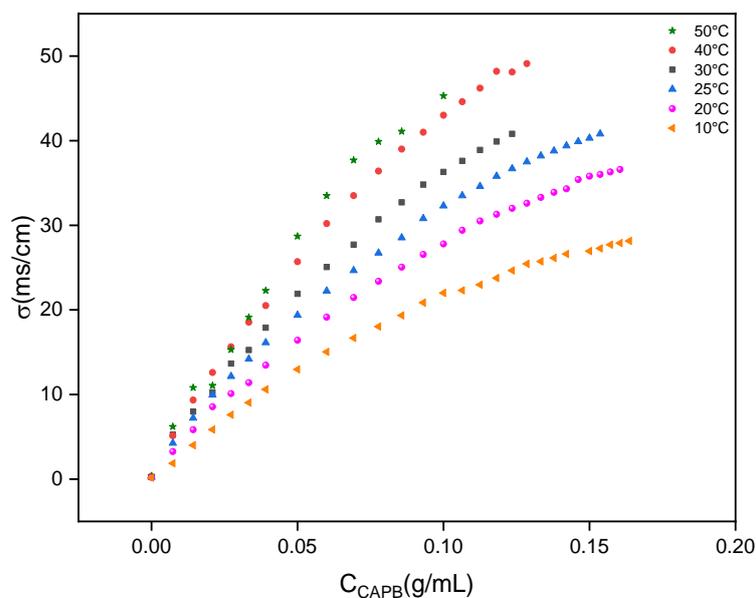
D'autre part, pour une faible concentration du CAPB, le pH est diminué rapidement avec la croissance des concentrations de surfactant causée par l'augmentation des protons H

dans la solution. En addition, cette augmentation est provoquée par la déprotonation des groupes carboxyliques dans NaCMC et CAPB.

#### III.2.1.4 Effet de la température sur la complexation de [NaCMC- CAPB]

Les mélanges polyélectrolyte-surfactant ont une importante application dans les différents domaines. Pour un usage efficace de ces mélanges, les PESC doivent être conservés leurs comportements et leurs propriétés dans une large gamme de températures. Selon les travaux de K. Y. Mya et al. [4], et de O. Anthony et al. [5], ils ont conclu que pour des complexes ainsi formés par des polymères- neutre-surfactant, l'augmentation de la température a diminué l'hydrophilie et par conséquent, la valeur de CAC à décroît. D'autre part, les études de Kizilay et al. [6], ont prouvé que les complexes préparés par un polyélectrolyte fortement chargé, sont influencés par la température, mais cette influence est faible par rapport à l'influence des interactions électrostatiques qui sont faiblement affectées par la température.

Dans ce sens, on a établi une étude conductimétrique des complexes [NaCMC-CAPB] à différentes températures (10, 20, 25, 30, 40 et 50°C). On a titré une solution de NaCMC (la concentration initiale égale à  $10^{-3}$  g/mL, et pH = 6,75) par une solution de CAPB (la concentration initiale de 0,3 g/mL, pH= 4,86). Les mesures de la conductivité sont montrées dans la figure III.2.4.



**Figure III.2.4 :** La variation de la conductivité du mélange NaCMC-CAPB selon la concentration de CAPB et NaCMC  $10^{-3}$  g/mL à différentes températures

La figure III.2.4 représente la variation de la conductivité du mélange NaCMC-CAPB selon la concentration de CAPB, en fixant la concentration du NaCMC à  $10^{-3}$  g/mL. La courbe montre une augmentation de la conductivité avec la concentration en surfactant. Les valeurs de CAC et de X2 sont représentées dans le tableau III.2.1. On remarque dans la figure III.2.5 que la concentration d'agrégation critique est légèrement affectée par la température. Cela peut expliquer par les interactions électrostatiques qui sont faiblement affectées par la température, et par conséquent, leur influence sur la formation du complexe est plus importante que la température. Néanmoins, la concentration de saturation diminue avec l'augmentation de la température, grace aux chaines qui deviennent étendues et la saturation se fait rapidement.

*Tableau III.2.1 : Les valeurs de CAC et X2 du complexe NaCMC-CAPB en fonction de la température*

Température (°C)	X2 (g/mL)	CAC (g/mL)
10	0.125	0.014
20	0.120	0.013
25	0.118	0.014
30	0.098	0.015
40	0.088	0.014
50	0.070	0.015

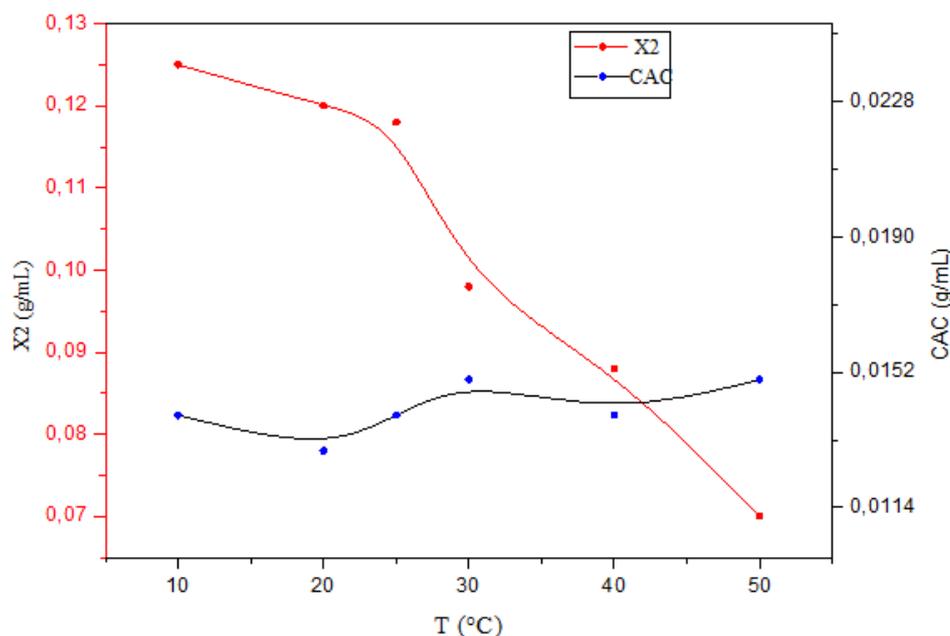


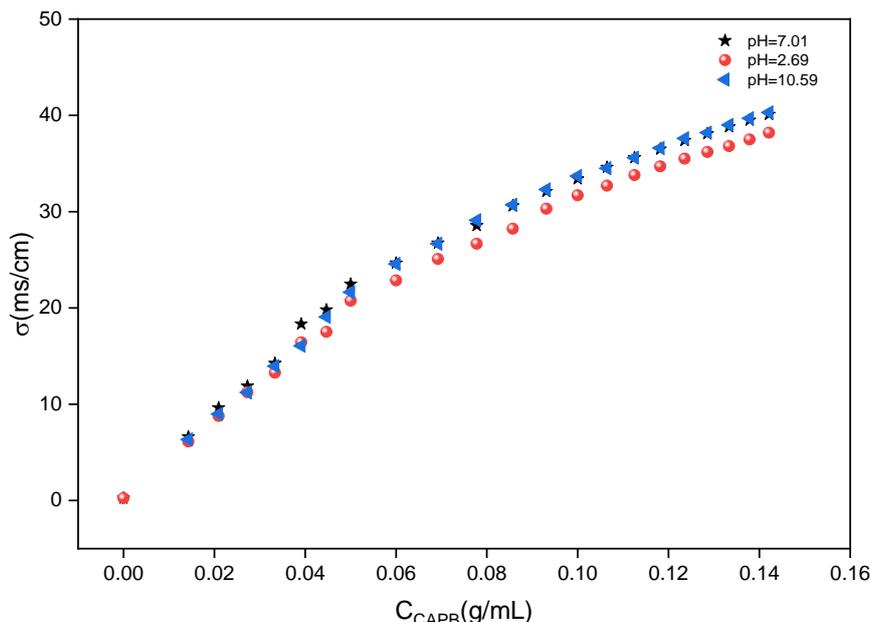
Figure III.2.5 : Variations de CAC et X2 de [NaCMC- CAPB] en fonction de la température

#### III.2.1.5 Effet du pH sur la complexation de [NaCMC- CAPB]

Pour des polyélectrolytes et des surfactants considérés comme des acides ou des bases faibles, on peut utiliser le pH pour manipuler les interactions électrostatiques entre le polyélectrolyte et le surfactant chargé. Par contre, si le pH est trop peu acide ou bas, en dépendant des groupements fonctionnels, les interactions électrostatiques sont éliminés à cause de l'élimination de la dissociation de la charge [2].

Autrement, le cocamidopropyl bétaine est considéré comme surfactant cationique à faible pH ( $\text{pH} < 3,4$ ), en raison de la protonation de l'atome d'azote lié à la fonction ( $-\text{COO}^-$ ). Pour des pH moyen et élevé, le CAPB est zwitterionique à cause de la présence des groupes anioniques et cationiques au même temps [7].

Pour estimer l'effet de pH sur la complexation de NaCMC et CAPB, une étude conductimétrique a été réalisée sur des solutions de complexe à pH acide, neutre et basique. On a titré une solution de NaCMC de concentration ( $10^{-3}\text{g/mL}$ ,  $\text{pH} = 6,75$ ) par une solution de CAPB de concentration initiale (égale à  $0,3 \text{ g/mL}$ ), et pH initial de 2,69 ; 7,01 et 10,59. Les résultats de conductivité sont décrits dans la figure III.2.6.



**Figure III.2.6 :** La variation de la conductivité du mélange NaCMC-CAPB selon la concentration de CAPB et NaCMC  $10^{-3}$  g/mL à différentes pH

La figure III.2.6 représente la variation de la conductivité du mélange NaCMC-CAPB en fonction des concentrations de tensioactif et NaCMC fixé à  $10^{-3}$  g/mL à différentes pH. Les différentes courbes indiquent l’augmentation de la conductivité avec la croissance des concentrations de tensioactif. Les valeurs de CAC et X2 sont présentées dans le tableau III.2.2.

**Tableau III.2.2 :** Les valeurs de CAC et X2 du complexe NaCMC-CAPB en fonction de pH

pH	X2(g/mL)	CAC (g/mL)
2.69	0.100	0.024
7	0.095	0.026
10.59	0.101	0.032

On peut noter que les concentrations X2 sont proches ce qui confirme que le pH n’a pas d’influence sur la X2. Toutefois, la concentration d’agrégation critique CAC augmente avec le pH. A pH faible, les groupes carboxylates ( $-\text{COO}^-$ ) de CAPB sont protonés par les protons H, donc les forces cationiques de CAPB sont présentées seules, ce qui permet de réagir tranquillement avec les groupes carboxylates ( $-\text{COO}^-$ ) de NaCMC par des interactions

électrostatiques. Pour pH neutre et basique, la CAPB se trouve en forme zwitterionique, les sites cationiques (N+) ont écartés par les carboxylates du surfactant, ce phénomène a gêné l'interaction entre le polyélectrolyte et le surfactant. Cela peut retarder la formation des agrégats.

**III.2.1.6 Etude viscosimétrique du complexe [NaCMC- CAPB]**

La complexation du carboxyméthyl cellulose et du cocamidopropyl bétaine a été réalisée en solution aqueuse. Le complexe obtenu est soluble dans l'eau. Pour l'étude du comportement de ces complexes, une étude viscosimétrique a été faite en utilisant un viscosimètre capillaire thermostaté à (25±0,1) °C.

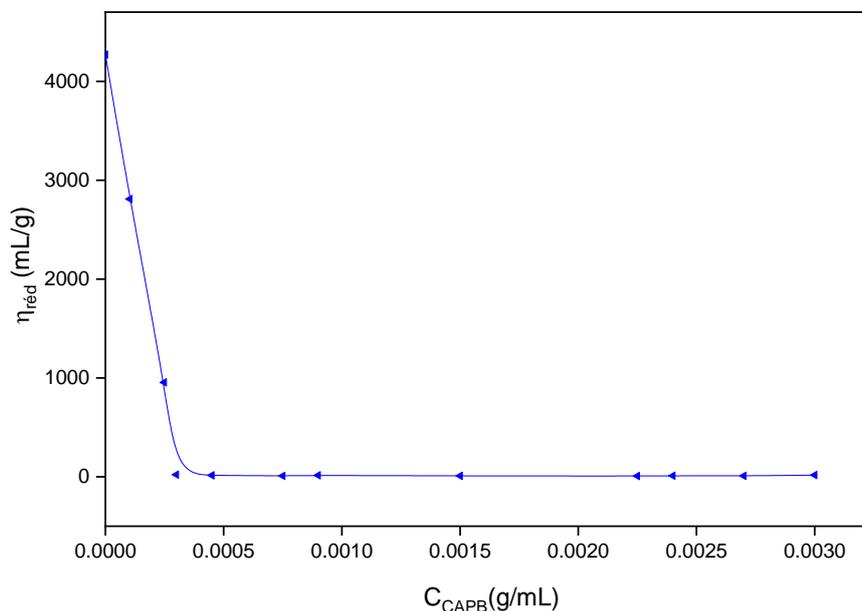
Les solutions à analyser sont préparées par l'addition des volumes égaux de la solution de NaCMC (10<sup>-3</sup>g/mL) et des solutions de CAPB à différentes concentrations. On prend en considération le rapport des volumes (50-50). Les solutions de polymère NaCMC, de surfactant CAPB et les mélanges sont préparés dans de l'eau bidistillée (pH=5,7) sous agitation. Les rapports des mélanges préparés sont montrés dans le tableau III.2.3.

**Tableau III.2.3 : Rapports des mélanges NaCMC-CAPB préparés pour étude viscosimétrique**

Complexe	C <sub>NaCMC</sub> (g/mL)	C <sub>CAPB</sub> (g/mL)	Rapport volumique
NaCMC - CAPB	1. 10 <sup>-3</sup>	0,10 . 10 <sup>-3</sup>	50 - 50
		0,24 . 10 <sup>-3</sup>	
		0,3 . 10 <sup>-3</sup>	
		0,45 . 10 <sup>-3</sup>	
		0,9. 10 <sup>-3</sup>	
		1,5. 10 <sup>-3</sup>	
		2,25. 10 <sup>-3</sup>	
		2,4. 10 <sup>-3</sup>	
		2,7. 10 <sup>-3</sup>	
		3. 10 <sup>-3</sup>	

Pour chaque mesure, les mélanges sont bien agités et injectés dans un capillaire viscosimétrique. L'estimation de la viscosité réduite est basée sur la détermination du temps

d'écoulement. On a considéré l'eau comme un solvant. Les résultats de la viscosité réduite obtenus sont indiqués dans la figure III.2.7.

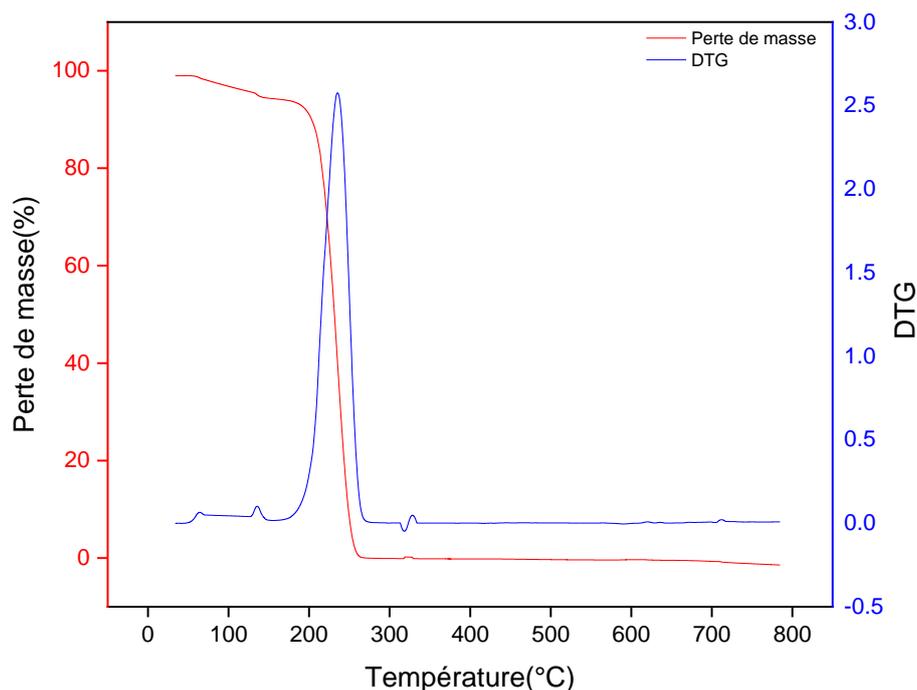


**Figure III.2.7 :** La variation de la viscosité réduite du mélange NaCMC- CAPB en fonction de concentrations de CAPB à 25°C et NaCMC ( $10^{-3}$ g/mL)

La figure III.2.7 montre la variation de la viscosité réduite du mélange NaCMC-CAPB en fonction de la concentration du CAPB. Pour des faibles concentrations du CAPB, la viscosité réduite du mélange diminue rapidement. On peut l'expliquer par les interactions importantes entre les sites cationiques du CAPB et les sites anioniques du polyélectrolyte provoqués par les interactions électrostatiques. Une faible élévation de la viscosité réduite a été observée pour des grandes concentrations de CAPB. On peut justifier par la répulsion des charges négatives du surfactant zwitterionique.

#### **III.2.1.7 Analyse thermogravimétrique du [NaCMC- CAPB]**

Les mélanges polyélectrolytes – surfactant sont entraînés dans plusieurs applications industrielles à des températures assez élevées. Par conséquent, la stabilité thermique est un facteur indispensable pour ces applications. Pour évaluer la température de dégradation du complexe [NaCMC-CAPB], on a utilisé un lyophilisateur pour sécher le complexe soluble dans l'eau. La masse obtenue a été caractérisée à l'aide d'un appareil de thermogravimétrie.

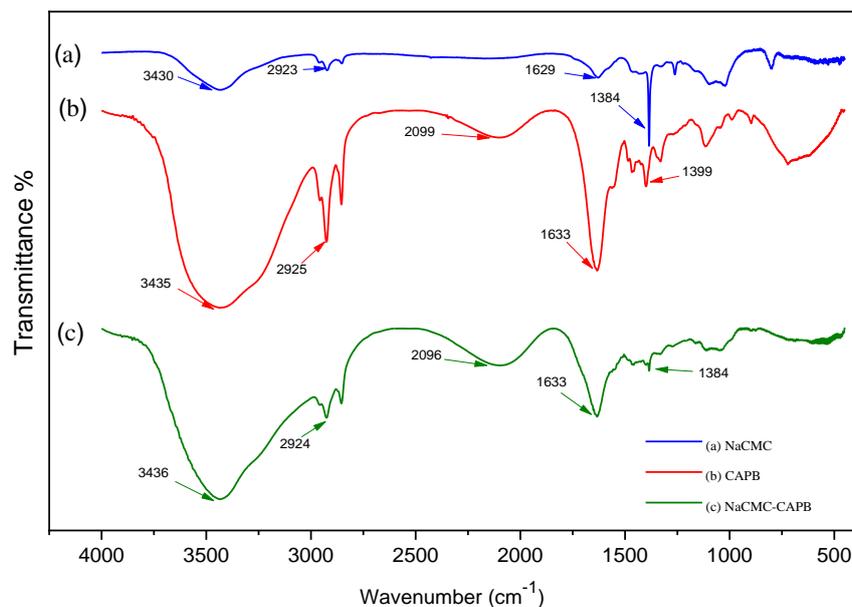


**Figure III.2.8 :** Courbe thermogravimétrique du complexe NaCMC-CAPB

Le thermogramme résultant (figure III.2.8) montre que le complexe NaCMC-CAPB commence à se décomposer autour de 210°C jusqu'à une décomposition de 75% du composé à une température de 400°C. La température de décomposition de ce complexe est égale à 260°C. Cette température est différente de la température de décomposition du NaCMC ainsi que la température de décomposition du CAPB. Ce qui confirme la formation du complexe [NaCMC-CAPB].

#### **III.2.1.8 Caractérisation FTIR du complexe [NaCMC-CAPB]**

L'analyse Infra-Rouge a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre. Le spectre IR dans la plage de 4500-400  $\text{cm}^{-1}$  est utilisé pour confirmer les propriétés d'association ionique de l'interaction entre la carboxyméthyl cellulose et la cocamidopropyl bétaine, et pour identifier l'association ionique résultante.



**Figure III.2.9 :** Spectre FTIR du NaCMC, CAPB et du complexe NaCMC-CAPB

La figure III.2.9 représente le spectre Infra-Rouge du NaCMC, CAPB et du complexe NaCMC-CAPB qui illustre les bandes caractéristiques du NaCMC et du CAPB. Pour le NaCMC, le pic caractéristique de OH est à  $3436\text{ cm}^{-1}$ , les groupes méthyles CH sont à  $2854$  et  $2923\text{ cm}^{-1}$ . Selon le spectre, les liaisons d'absorption de la cocamidopropyl bétaine sont aussi présentes : le groupe NH dans la gamme de  $3040\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ , C=O dans la gamme de  $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , les liaisons amides dans la gamme de  $1040\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ , ce groupe peut réagir avec le groupe carboxyle de NaCMC, ce qui peut être confirmé par la réduction de l'intensité de son pic. La présence des bandes caractéristiques de NaCMC et de CAPB dans le spectre FTIR du complexe confirme la nature associative de l'interaction entre la carboxyméthyl cellulose et la cocamidopropyl bétaine.

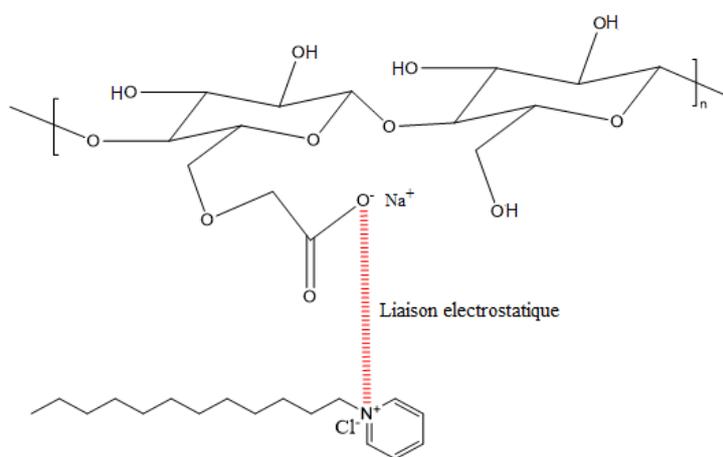
### III.2.2 Carboxyméthyl cellulose – Chlorure de Dodécylpyridinium

#### III.2.2.1 Préparation du complexe [NaCMC-DPC] :

La préparation du complexe [NaCMC-DPC] a été effectuée par le dosage de NaCMC par le DPC. Dans un bain-marie à thermostat ( $25,0 \pm 0,1$ ) °C, on ajoute la solution de DPC (la concentration initial égale à  $0,01\text{ g/mL}$  et  $\text{pH} = 5,84$ ) à  $20\text{ mL}$  de la solution de NaCMC (la concentration  $10^{-3}\text{ g/mL}$  et  $\text{pH} = 6,75$ ) placée dans un bécher. Le complexe formé est précipité dans la solution, il est récupéré et séché afin de l'obtenir sous forme d'un solide blanc insoluble dans l'eau.

### III.2.2.2 Les interactions de la complexation entre [NaCMC et DPC]

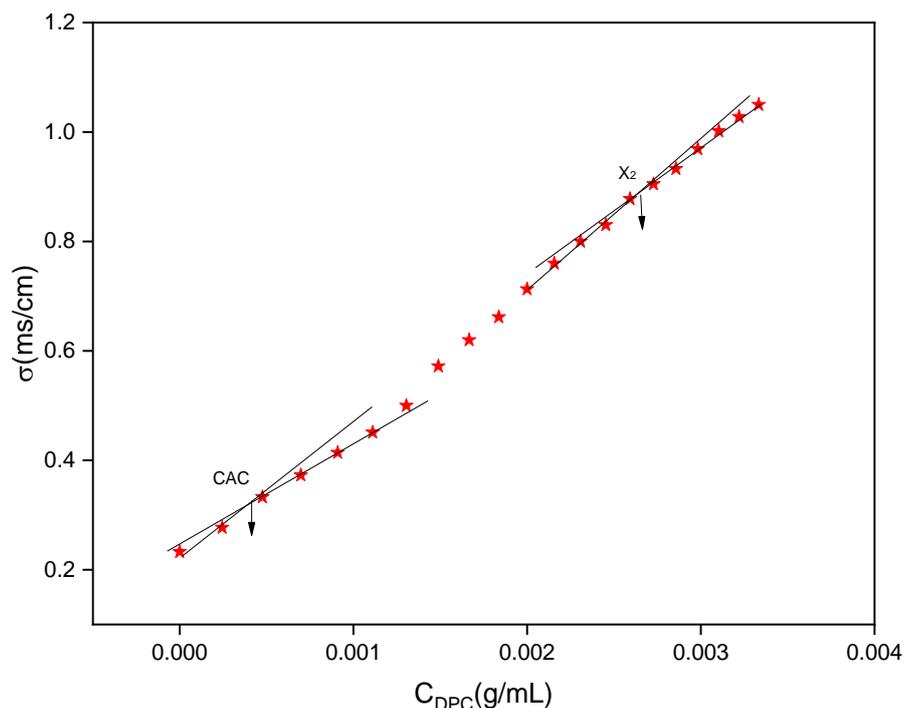
Les interactions entre un polyélectrolyte et un surfactant de charge opposé sont du type électrostatique, hydrophobique ou bien la combinaison des deux. L'association des groupes carboxylates anioniques ( $-\text{COO}^-$ ) de polyélectrolyte avec des groupes pyridine cationique du surfactant par des interactions électrostatiques. Ainsi les travaux réalisés par Tennouga et al [8] montrent que les chaînes de DPC peuvent se fixer aux chaînes polyélectrolytes de façon coopérative sous la forme de micelles (induites par les polymères). Un modèle proposé des interactions électrostatiques est illustré dans la figure III.2.10.



**Figure III.2.10 :** Modèle proposé des interactions électrostatiques du complexe NaCMC-DPC

### III.2.2.3 Détermination de CAC et X2 du complexe [NaCMC- DPC] à 25°C

Pour déterminer la concentration critique d'agrégation CAC et la concentration de saturation X2 du complexe [NaCMC-DPC], on a suivi la complexation par la conductimétrie.

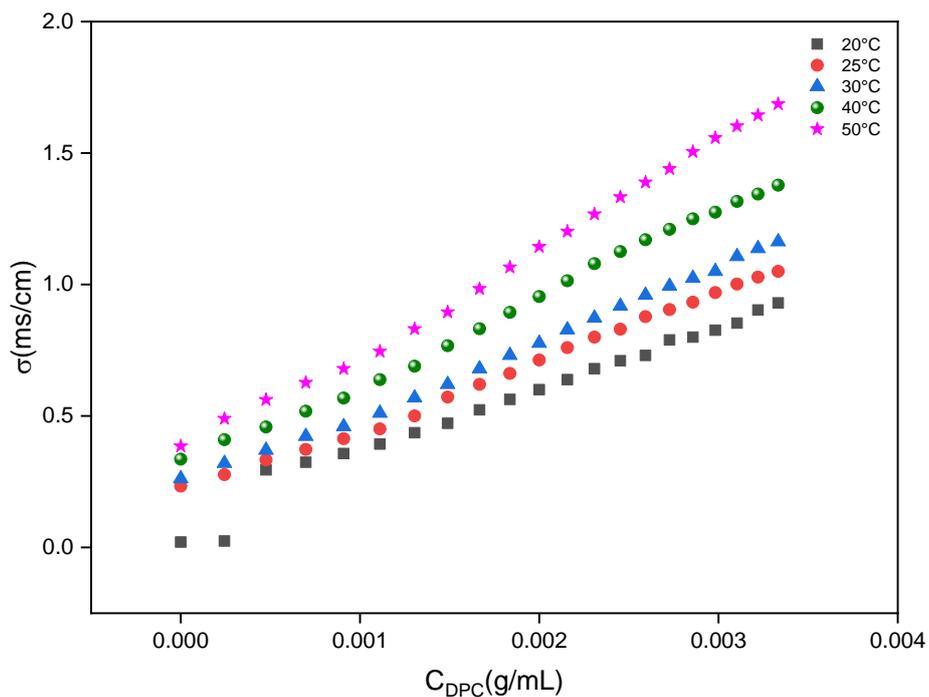


**Figure III.2.11 :** La variation de la conductivité du mélange NaCMC-DPC selon la concentration de DPC à 25 °C et NaCMC  $10^{-3}$  g/mL

La figure III.2.11 montre la variation de la conductivité du mélange [NaCMC-DPC] selon la concentration de DPC à 25 °C et NaCMC  $10^{-3}$  g/mL. La conductivité de la solution augmente avec l'augmentation de la concentration de DPC en raison de la mobilité des molécules de DPC lié au polyélectrolyte. La courbe a deux ruptures où la première représente la valeur de la CAC ( $0,4 \cdot 10^{-3}$  g/mL) et la deuxième rupture correspond à la valeur de X2 ( $2,65 \cdot 10^{-3}$  g/mL)

#### III.2.2.4 Effet de la température sur la complexation de [NaCMC- DPC]

Afin de vérifier l'effet de la température sur la concentration d'agrégation critique et la concentration de saturation (X2), on a suivi la préparation du complexe [NaCMC-DPC] en gardant les mêmes conditions des concentrations initiales de polyélectrolyte et de surfactant. La préparation du complexe se fait à différentes températures (20,25, 30,40 et 50 °C), et suivie par conductimétrie.



**Figure III.2.12 :** La variation de la conductivité du mélange NaCMC-DPC selon la concentration de DPC et NaCMC  $10^{-3}$ g/mL à différentes températures

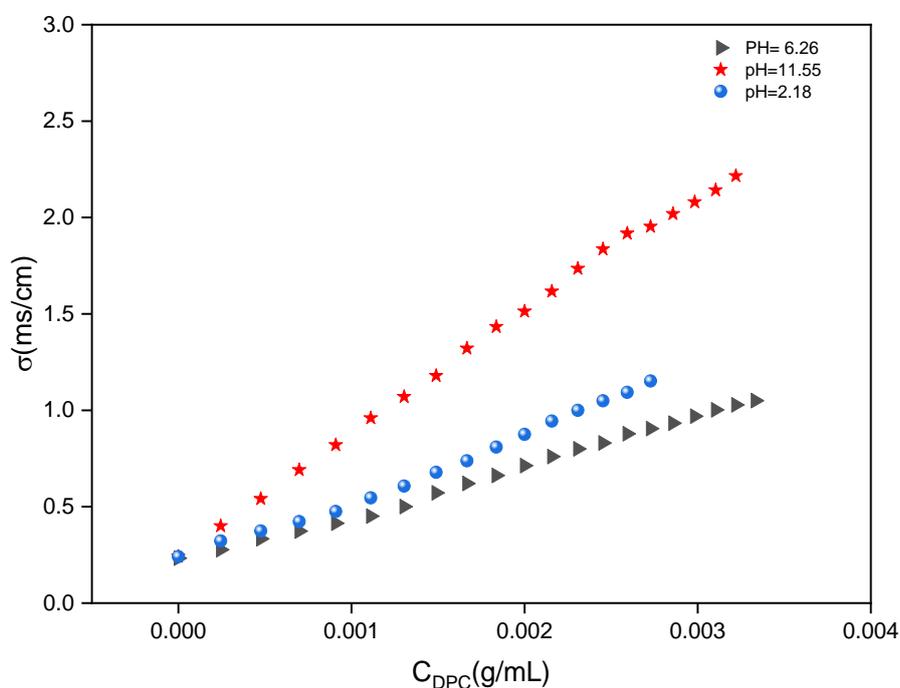
La figure III.2.12 représente la variation de la conductivité du mélange NaCMC-DPC en fonction des concentrations de DPC et NaCMC ( $10^{-3}$ g/mL) à différentes températures. Pour chaque température, la courbe de conductivité augmente avec la concentration du surfactant DPC. Les ruptures des courbes nous ont renseignées sur les valeurs de CAC et X2. On remarque une diminution des valeurs de X2 avec l'élévation de la température, ce qui prouve l'effet de la température. D'autre part, les valeurs de CAC sont proches, on peut conclure que la température est légèrement affectée sur la CAC.

**Tableau III.2.4 :** Les valeurs de CAC et X2 du complexe NaCMC-DPC en fonction de la température

Température (°C)	X2 (g/mL)	CAC (g/mL)
20	0,0031	0,2 .10 <sup>-3</sup>
25	0,003	0,22. 10 <sup>-3</sup>
30	0,0029	0,21. 10 <sup>-3</sup>
40	0,0027	0,2. 10 <sup>-3</sup>
50	0,0026	0,22. 10 <sup>-3</sup>

**III.2.2.5 Effet du pH sur la complexation du [NaCMC- DPC]**

Afin d'évaluer l'effet du pH sur la formation du complexe [NaCMC-DPC], une étude conductimétrique a été réalisée pour des solutions de complexe à différents pH. Le titrage conductimétrique se fait en gardant les mêmes conditions des concentrations initiales de polyélectrolyte et de surfactant, on varie le pH initial de 2,18 ; 6,26 et 10,59.



**Figure III.2.13 :** La variation de la conductivité du mélange NaCMC-DPC selon la concentration de DPC et NaCMC 10<sup>-3</sup> g/mL à différent pH

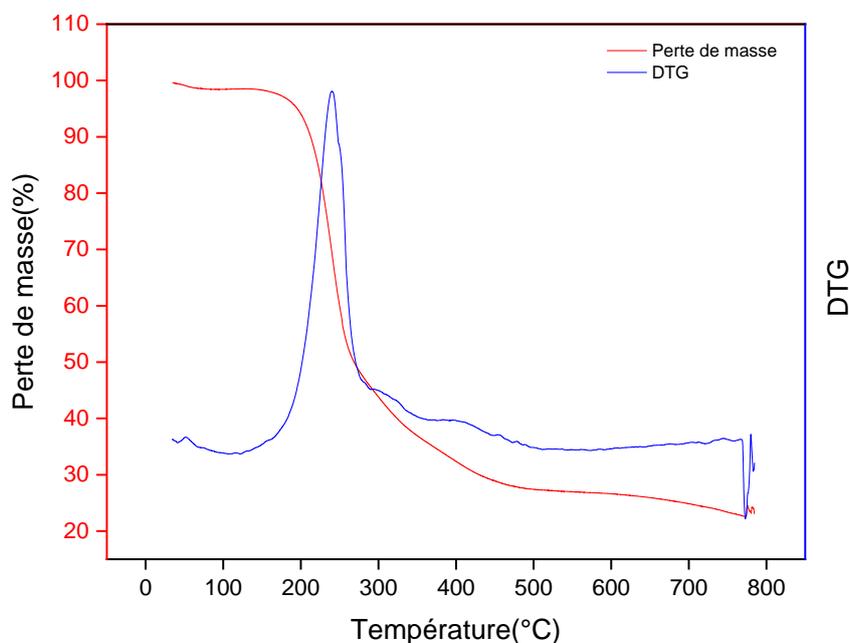
La figure III.2.13 montre la variation de la conductivité de mélange NaCMC-DPC en fonction des concentrations de DPC à différents pH, les courbes de la conductivité augmentent avec l'augmentation de la concentration de DPC, les valeurs de CAC et X2 sont déterminées et mentionnées dans le tableau III.2.5. On remarque que les valeurs du CAC sont proches par contre X2 dépend du pH.

**Tableau III.2.5 :** Les valeurs de CAC et X2 du complexe NaCMC-DPC en fonction de pH

pH	X2(g/mL)	CAC (g/mL)
2.18	0.0024	$0.492 \cdot 10^{-3}$
6,26	0.0031	$0.493 \cdot 10^{-3}$
10.59	0.0025	$0.490 \cdot 10^{-3}$

**III.2.2.6 Analyse thermogravimétrique du [NaCMC-DPC]**

La stabilité thermique du complexe [NaCMC-DPC] a été réalisée par un appareil de thermogravimétrie. La courbe obtenue est présentée dans la figure III.2.14.



**Figure III.2.14 :** Courbe thermogravimétrique du complexe NaCMC-DPC

La figure III.2.14 illustre la courbe thermogravimétrique du complexe [NMC-DPC]. On observe une chute de la courbe qui indique la décomposition du complexe. La dégradation du complexe commence autour de 190°C et allant jusqu'à 450°C, avec un pourcentage de la perte en poids de 70%. La température de décomposition du complexe NaCMC-DPC est égale à 247°C, elle est différente de celle obtenue pour le NaCMC et le DPC.

### III.2.2.7 Caractérisation FTIR du complexe NaCMC-DPC

En utilisant un spectrophotomètre pour réaliser l'analyse infra-rouge. Dans la plage de 4500-400  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre IR est utilisé pour confirmer les propriétés d'association ionique de l'interaction entre la carboxyméthyl cellulose de sodium et le chlorure dodécyl-pyridinium, et pour identifier l'association ionique résultante.

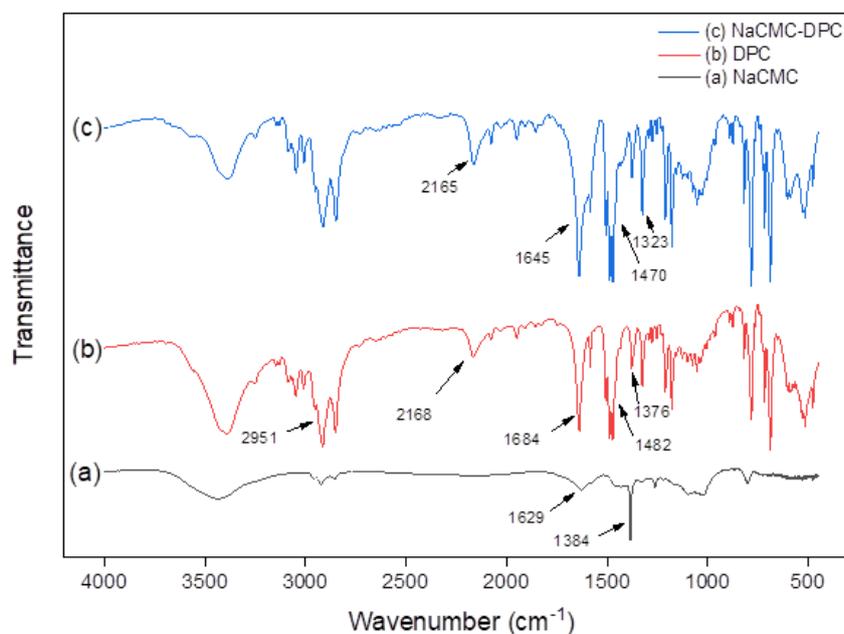


Figure III.2.15 : Spectre FTIR du complexe NaCMC-DPC

- Une large bande apparaît entre 3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupes (N-H) de DPC et des groupes (O-H) de NaCMC.
- Les bandes d'absorption à 2935  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au groupe méthylène C-H de NaCMC.
- La bande de vibration d'élongation C=C apparaît à 1415  $\text{cm}^{-1}$
- La bande de variations d'élongation apparaît à 1640  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique aux vibrations d'élongation

La présence des bandes caractéristiques confirme la complexation entre NaCMC et le DPC.

### ***III.2.3 Conclusion***

La préparation des complexes [NaCMC-CAPB] et [NaCMC-DPC] a été effectuée par le dosage de la solution du polyélectrolyte NaCMC par des solutions des surfactants CAPB et DPC. La solubilité du complexe [NaCMC-CAPB] dans l'eau dans une large gamme de concentrations de polyélectrolytes et de surfactants peut être expliquée par la présence des charges non liées. Par contre le complexe [NaCMC-DPC] préparé est un solide blanc insoluble dans l'eau. La préparation des complexes est suivie par conductimétrie et potentiométrie.

Le dosage conductimétrique a été réalisé pour déterminer les valeurs de CAC et X2 des deux complexes. Les deux complexes formés sont caractérisés par FTIR et ATG. La présence des bandes caractéristiques de polyélectrolyte et de surfactant confirme leur association.

## Références bibliographiques

- [1] M. Gradzielski and I. Hoffmann, “Polyelectrolyte-surfactant complexes (PESCs) composed of oppositely charged components,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 35, pp. 124–141, 2018, doi: 10.1016/j.cocis.2018.01.017.
- [2] N. Khan and B. Brettmann, “Intermolecular Interactions in Polyelectrolyte and Surfactant Complexes in Solution,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 1, p. 51, Dec. 2018, doi: 10.3390/polym11010051.
- [3] H. F. Mahjoub, Z. Aouissi, and T. Othman, “Influence of carboxymethylcellulose (NaCMC) on the aggregation and micellization behaviors in aqueous cethylpyridinium chloride solutions: Thermodynamic study and effect of polymer concentration,” *J. Mol. Liq.*, vol. 265, no. 2017, pp. 473–486, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.06.037.
- [4] K. Y. Mya, A. M. Jamieson, and A. Sirivat, “Effect of Temperature and Molecular Weight on Binding between Poly(ethylene oxide) and Cationic Surfactant in Aqueous Solutions,” *Langmuir*, vol. 16, no. 15, pp. 6131–6135, Jul. 2000, doi: 10.1021/la991588u.
- [5] O. Anthony and R. Zana, “Effect of Temperature on the Interactions between Neutral Polymers and a Cationic and a Nonionic Surfactant in Aqueous Solutions,” *Langmuir*, vol. 10, no. 11, pp. 4048–4052, Nov. 1994, doi: 10.1021/la00023a024.
- [6] E. Kizilay, S. Maccarrone, E. Foun, A. D. Dinsmore, and P. L. Dubin, “Cluster Formation in Polyelectrolyte–Micelle Complex Coacervation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 22, pp. 7256–7263, Jun. 2011, doi: 10.1021/jp109788r.
- [7] S. Rózańska, “Rheology of wormlike micelles in mixed solutions of cocoamidopropyl betaine and sodium dodecylbenzenesulfonate,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 482, pp. 394–402, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.045.
- [8] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson, and B. Grassl, “Hydrophobic and electrostatic interactions in the mixture hydrolyzed polyacrylamide-N-dodecylpyridinium chloride (AD37-DPC) in aqueous solution,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 40, no. 1, pp. 269–279, 2014, doi: 10.1007/s11164-012-0961-7.

### ***PARTIE 3 : ETUDE PHYSICOCHEMIE DU SYSTEME TERNAIRE POLYMERE –SURFACTANT- SURFACTANT***

#### ***INTRODUCTION***

Les polymères associés à des surfactants sont très employés dans un vaste domaine d'application allant de détergents, peintes, cosmétiques jusqu'aux pharmaceutiques [1]. La combinaison des polymères avec les surfactants produit la solubilité et la rhéologie nécessaires à l'application spécifique. Les surfactants et les polyélectrolytes en solution ont des comportements importants, mais les utilisations de ces complexes préparés dépendent essentiellement de l'interaction entre eux [2]. La nature des interactions des systèmes polymère-surfactant est influencée par plusieurs facteurs tels que la charge nette [3], la longueur de partie hydrophobe de surfactant et la température [4].

#### ***III.3.1 Préparation du complexe ternaire [NaCMC-CAPB-DPC]***

La formation du complexe ternaire Carboxyméthyl cellulose-Cocamidopropyle bétaine –Chlorure de dodécyl-pyridinium peut être réalisée par plusieurs méthodes dépend de l'ordre d'ajout de surfactant et de la quantité ajouté à chaque fois. Dans ce travail, la préparation a été effectuée par le dosage du polyélectrolyte NaCMC par la solution du mélange des surfactants CAPB-DPC. La solution de surfactant de dosage est préparée par mélange des solutions aqueuses des surfactants CAPB et DPC de même concentration initiale. En utilisant un bain-mari thermostaté à  $(25,0 \pm 0,1)$  °C, dans un bécher content une solution de NaCMC (de concentration initiale fixe à  $10^{-3}$ g/mL, on ajoute un mélange de surfactants. La complexation a été suivie par conductimétrie et potentiométrie. Les différentes étapes de la préparation sont montrées dans la figure III.3.1.

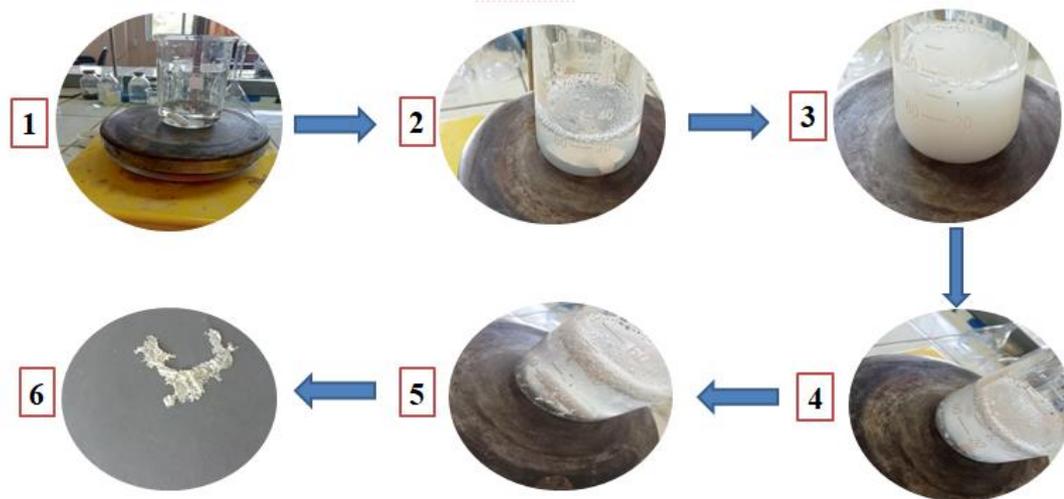


Figure III.3.1 : Les différentes étapes de la formation du complexe ternaire

❖ **Préparation de la solution du mélange de CAPB-DPC :**

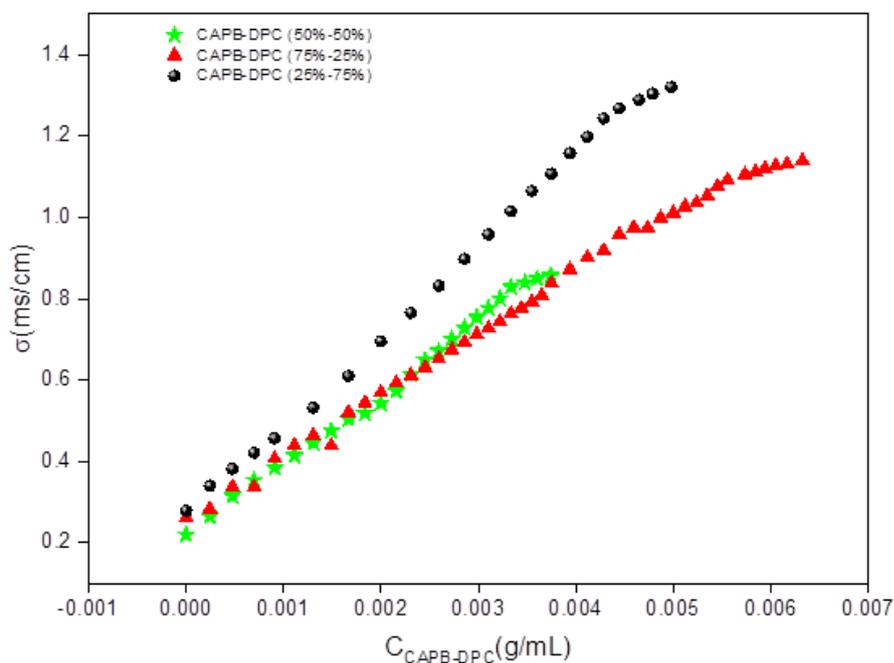
Pour effectuer le dosage de NaCMC par la solution des surfactants, on a préparé une solution par le mélange des solutions aqueuses de CAPB et DPC de même concentration initiale et des volumes différents. Les solutions des mélanges sont agitées pendant 1h.

- ✓ **Mélange (CAPB 50% - DPC 50%) :** dans un bécher de 100 mL, on mélange 50 mL d'une solution de CAPB (0,01 g/mL) avec 50 mL d'une solution de DPC (0,01g/mL).
- ✓ **Mélange (CAPB 75% - DPC 25%) :** dans un bécher de 100 mL, on mélange 75 mL d'une solution de CAPB (0,01 g/mL) avec 25 mL d'une solution de DPC (0,01g/mL).
- ✓ **Mélange (CAPB 25% - DPC 75%) :** dans un bécher de 100 mL, on mélange 25 mL d'une solution de CAPB (0,01 g/mL) avec 75 mL d'une solution de DPC (0,01g/mL).

**III.3.2 Détermination de CAC et X2 du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] à 25°C**

La préparation des complexes (NaCMC-CAPB-DPC) à différents pourcentages en surfactants a été réalisé par le dosage de 20 mL de la solution de NaCMC ( $10^{-3}$  g/mL et pH = 6,49) placée dans un bécher par la solution du mélange (CAPB 50%- DPC50%). En gardant les mêmes conditions pour le dosage de NaCMC par la solution du (CAPB 75%- DPC 25%) et

(CAPB 25%- DPC75%) respectivement. La variation de la conductivité des trois complexes est représentée dans la figure III.3.2.



**Figure III.3.2 :** Variations de la conductivité des complexes [NaCMC-CAPB-DPC] en fonction de la concentration du (CAPB - DPC) et NaCMC  $10^{-3}$ g/mL à 25 °C

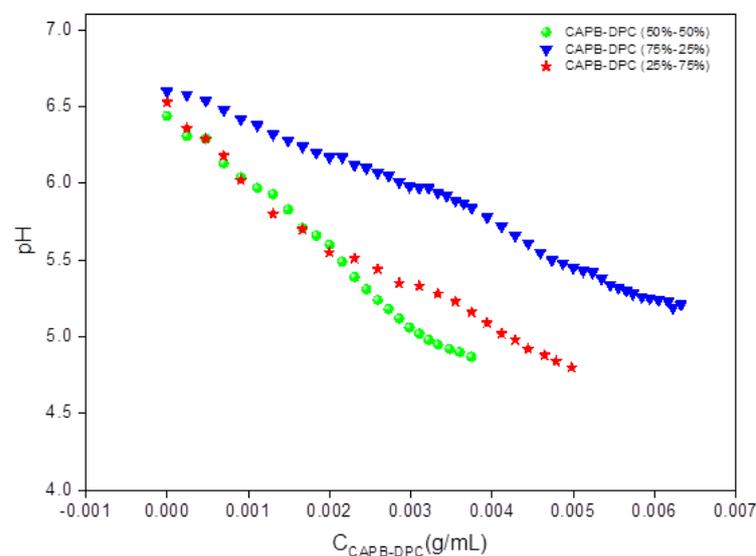
Les valeurs de CAC et X2 des trois complexes sont déterminées et rassemblés dans le tableau III.3.1.

**Tableau III.3.1 :** Les valeurs de CAC et X2 du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] en fonction du pourcentage du surfactant

% du surfactant	X2 (g/mL)	CAC (g/mL)
(CAPB-DPC) (50%-50%)	0,033	$6,28 \cdot 10^{-4}$
(CAPB-DPC) (75%-25%)	0,0055	$4,69 \cdot 10^{-4}$
(CAPB-DPC) (25%-75%)	0,0055	$5,9 \cdot 10^{-4}$

On observe que, pour les trois courbes, la conductivité augmente avec la concentration du mélange des surfactants avec deux ruptures, dans laquelle la première correspond à la valeur de CAC et la deuxième rupture est celle de la concentration de saturation X2. On remarque que la valeur du CAC minimale correspond au complexe ternaire qui contient 75% du CAPB. Néanmoins la valeur du X2 minimale associée au complexe ternaire de surfactants équivalent [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%). Après avoir atteint la X2, les courbes de la conductivité ont été stabilisées en raison de la réduction de la mobilité des ions libres des surfactants en solution.

La préparation des complexes a été suivie aussi par potentiométrie, la variation du pH a été représentée dans la figure III.3.3.

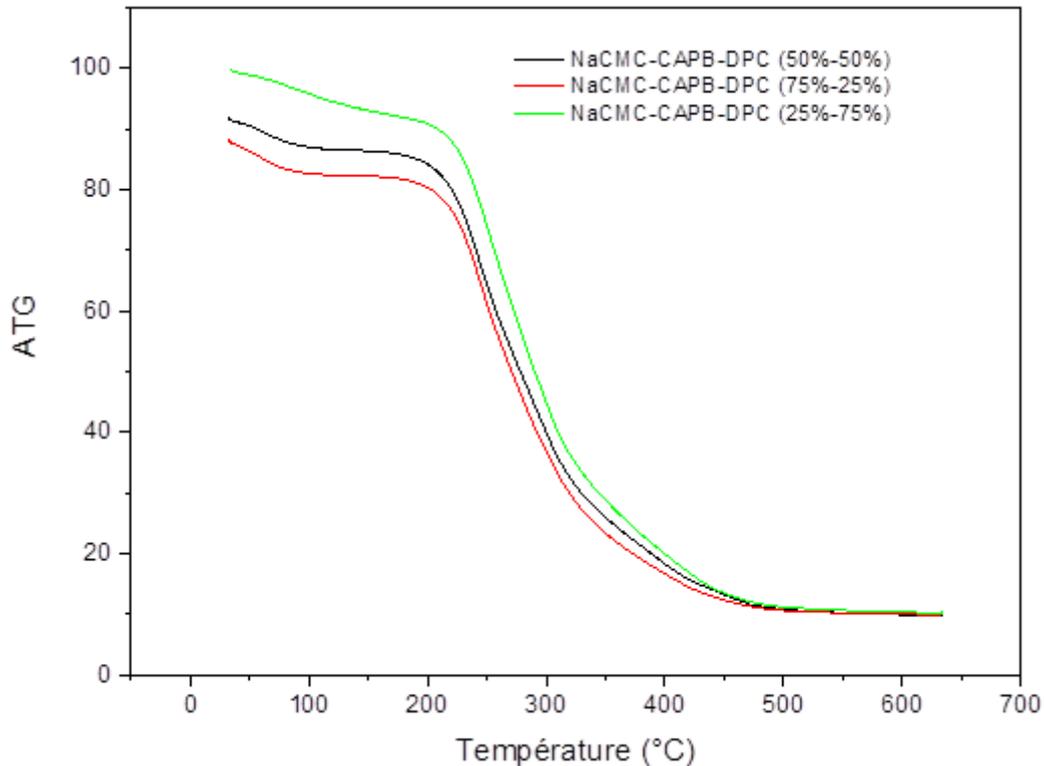


**Figure III.3.3 :** Variations du pH des complexes [NaCMC-CAPB-DPC] en fonction de la concentration du (CAPB - DPC) et NaCMC  $10^{-3}$  g/mL à 25 °C

La diminution du pH en croissance de la concentration des surfactants est due à l'augmentation de la concentration des protons H dans la solution en raison de la déprotonation des groupes carboxyliques de CAPB.

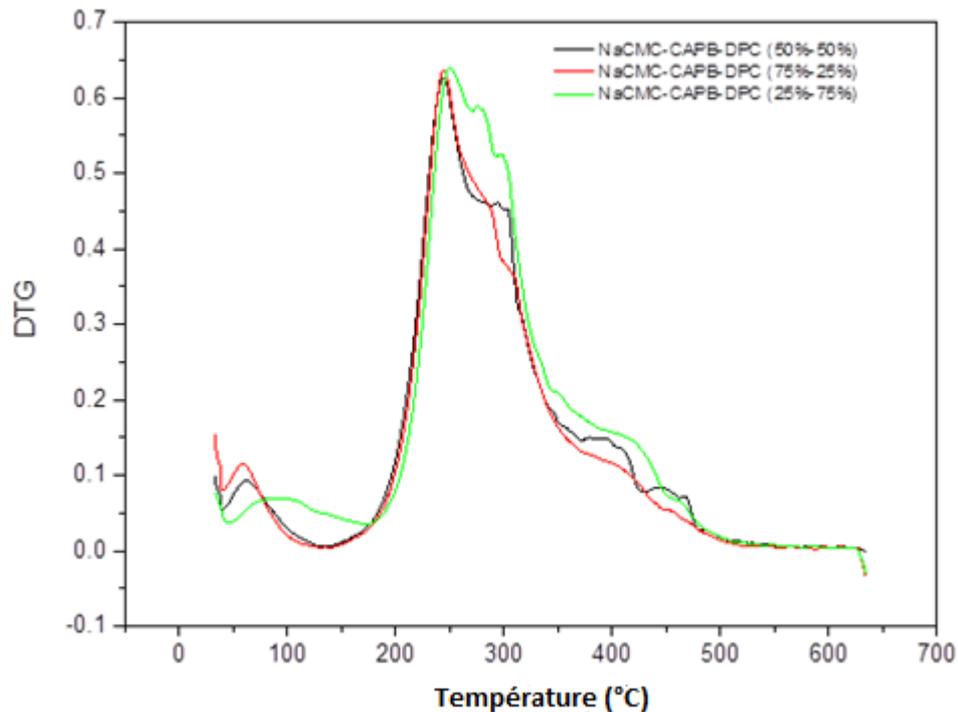
### III.3.3 Analyse thermogravimétrique des complexes [NaCMC-CAPB-DPC]

La stabilité thermique des complexes ternaires [NaCMC-CAPB-DPC] préparés à différentes rapports volumiques a été vérifiée par thermogravimétrie. Les trois thermogrammes sont représentés dans la figure III.3.4.



**Figure III.3.4 :** Thermogrammes DTG des différents complexes [NaCMC-CAPB-DPC]

Le complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) commence à se dégrader à 189°C de 84% jusqu'à 10% autour de 518°C avec un pourcentage de dégradation du 74% du composé. Concernant le complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (75%-25%), la dégradation se roule entre 179°C et 483°C et la perte en poids allant de 80 à 11% avec un pourcentage de 69% du composé. D'autre part, la dégradation du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (25%-75%) début autour de 209°C jusqu'à 482°C avec une perte de poids de 79%. On remarque que le complexe ternaire [NaCMC-CAPB-DPC] (25%-75%) a une stabilité thermique plus importante que les deux autres complexes (jusqu'à 209°C), et que la dégradation finale du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) va jusqu'à 518°C.

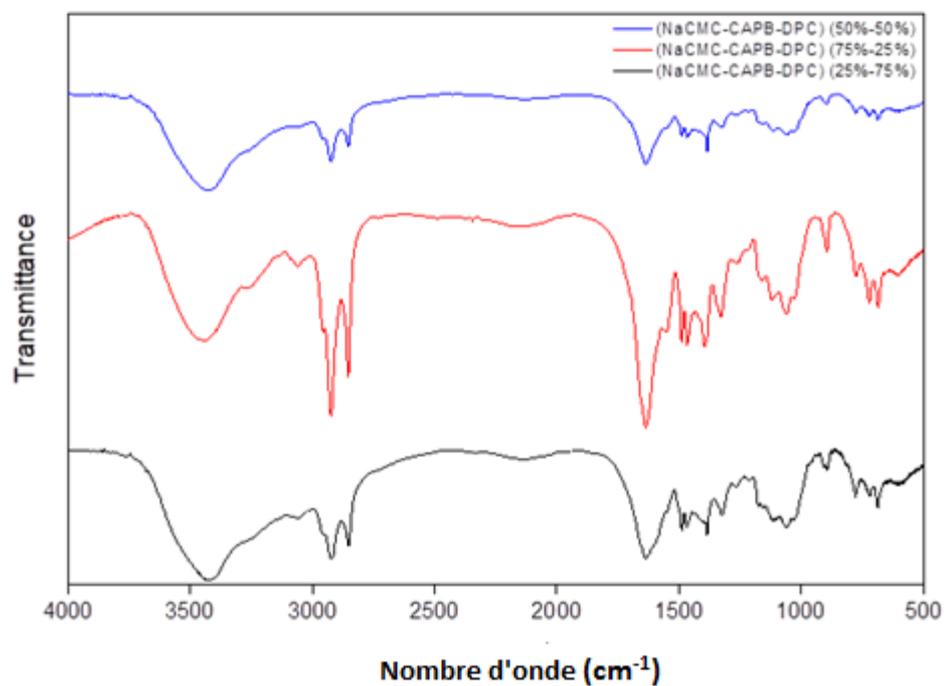


**Figure III.3.5 :** Thermogrammes ATG des différents complexes [NaCMC-CAPB-DPC]

La figure III.3.5 représente les thermogrammes ATG des trois complexes [NaCMC-CAPB-DPC] préparés à différents pourcentages en surfactant. On observe que chaque thermogramme du complexe contient plusieurs températures de décomposition. Le complexe ternaire [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) a trois températures de décomposition qui sont : 242, 306 et 410°C respectivement. Pour le complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (75%-25%), on observe la décomposition à deux températures : 254 et 405°C. Concernant les températures de décomposition du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (25%-75%), on a trouvé trois températures sont : 253, 280 et 420°C. Ces températures de décomposition des trois complexes ternaires sont différentes de celles du NaCMC, CAPB et DPC seul. Ce qui confirme la formation du complexe

#### **III.3.4 Caractérisation FTIR des complexes [NaCMC-CAPB-DPC]**

La caractérisation IR des trois systèmes ternaires [NaCMC-CAPB-DPC] à différentes proportions volumiques a été réalisée et les spectres obtenus sont présentés dans la figure III.3.6.



*Figure III.3.6 : Spectre FTIR des complexes [NaCMC-CAPB-DPC]*

Les bandes caractéristiques du NaCMC, CAPB, DPC et du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) sont rassemblés dans le tableau III.3.2.

**Tableau III.3.2 :** Les bandes caractéristiques du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )				Attribution	Nature
NaCMC	CAPB	DPC	[NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%)		
3430	3435	3397	3424	O-H (CMC) N-H (DPC et CAPB)	Elongation
2923	2929	2951	2924	C-H	Elongation
	2854		2849	C-H	Elongation
1629	1633	1684	1632	C=O (NaCMC et CAPB) C=N (DPC)	Elongation
	1399	1488	1490	CH <sub>2</sub> (DPC)	Elongation
		1460	1453	C=C	Elongation
1384		1376	1393	CH <sub>2</sub> (CAPB) C-O (NaCMC)	Elongation
1121			1057	O-H	Bending
798			699	C-O-C	

Les bandes caractéristiques du NaCMC, CAPB, DPC et du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) sont rassemblés dans le tableau III.3.3.

Tableau III.3.3 : Les bandes caractéristiques du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (75%-25%)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )				Attribution	Nature
NaCMC	CAPB	DPC	[NaCMC-CAPB-DPC] (75%-25%)		
3430	3435	3397	3439	O-H (NaCMC) N-H (DPC et CAPB)	Elongation
2923	2929	2951	2931	C-H	Elongation
	2854		2857	C-H	Elongation
1629	1633	1684	1639	C=O (NaCMC et CAPB) C=N (DPC)	Elongation
	1399	1488	1490	CH <sub>2</sub> (DPC)	Elongation
		1460	1453	C=C	Elongation
1384		1376	1393	CH <sub>2</sub> (CAPB) C-O (NaCMC)	Elongation
1121			1064	O-H	Bending
798			729	C-O-C	

Les bandes caractéristiques du NaCMC, CAPB, DPC et du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) sont rassemblés dans le tableau III.3.4.

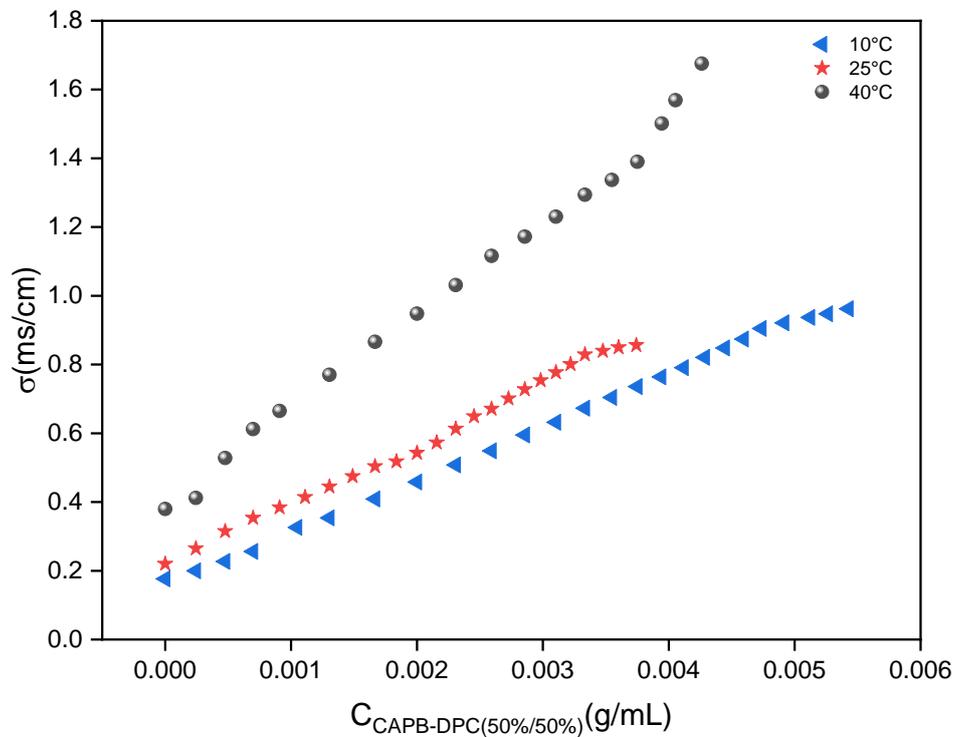
**Tableau III.3.4 :** Les bandes caractéristiques du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (25%-75%)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )				Attribution	Nature
NaCMC	CAPB	DPC	[NaCMC-CAPB-DPC] (25%-75%)		
3430	3435	3397	3432	O-H (CMC) N-H (DPC et CAPB)	Elongation
2923	2929	2951	2916	C-H	Elongation
	2854		2857	C-H	Elongation
1629	1633	1684	1632	C=O (NaCMC et CAPB) C=N (DPC)	Elongation
	1399	1488	1490	CH <sub>2</sub> (DPC)	Elongation
		1460	1467	C=C	Elongation
1384		1376	1386	CH <sub>2</sub> (CAPB) C-O (NaCMC)	Elongation
1121			1057	O-H	Bending
798			683	C-O-C	

**III.3.5 Effet de la température sur la complexation du [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%)**

Pour vérifier l'effet de la température sur les valeurs de la CAC et la X2, on a suivi la préparation du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) en gardant les mêmes conditions

des concentrations initiales de polyélectrolyte et de mélange des surfactants. La préparation du complexe se fait à différentes températures (10, 25 et 40°C). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.3.7.



**Figure III.3.7 :** La variation de la conductivité du système (NaCMC-CAPB-DPC) (50%-50%) en fonction de concentration du (CAPB 50% - DPC 50%) et NaCMC  $10^{-3} g/mL$  à différentes températures

La figure III.3.7 représente la variation de la conductivité du mélange [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) en fonction des concentrations de mélange des surfactants à différentes températures. Pour chaque température, la courbe de conductivité augmente avec la concentration des surfactants. Les ruptures des courbes nous ont renseignés sur les valeurs de CAC et X2. On remarque une diminution des valeurs de X2 avec l'élévation de la température, ce qui montre l'influence de la température sur ces systèmes. D'autre part, les valeurs de CAC sont proches, on peut conclure que la température a un effet léger sur les valeurs de CAC.

**Tableau III.3.5 :** Les valeurs de CAC et X2 du complexe [NaCMC-CAPB-DPC] (50%-50%) en fonction de la température

Température (°C)	X2 (g/mL)	CAC (g/mL)
10	0,0047	$0,3 \cdot 10^{-3}$
25	0,0033	$0,31 \cdot 10^{-3}$
40	0,0030	$0,29 \cdot 10^{-3}$

### III.3.6 Conclusion

La préparation des complexes ternaires [NaCMC-CAPB-DPC] a été réalisée par le titrage de polyélectrolyte NaCMC par le mélange de deux surfactants (CAPB-DPC) à différents rapports volumiques en fixant les concentrations initiales de réactifs utilisés.

Les études conductimétriques et potentiométriques ont été effectuées pour suivre la complexation de NaCMC par les deux surfactants. Ainsi que de la détermination des valeurs de CAC et X2.

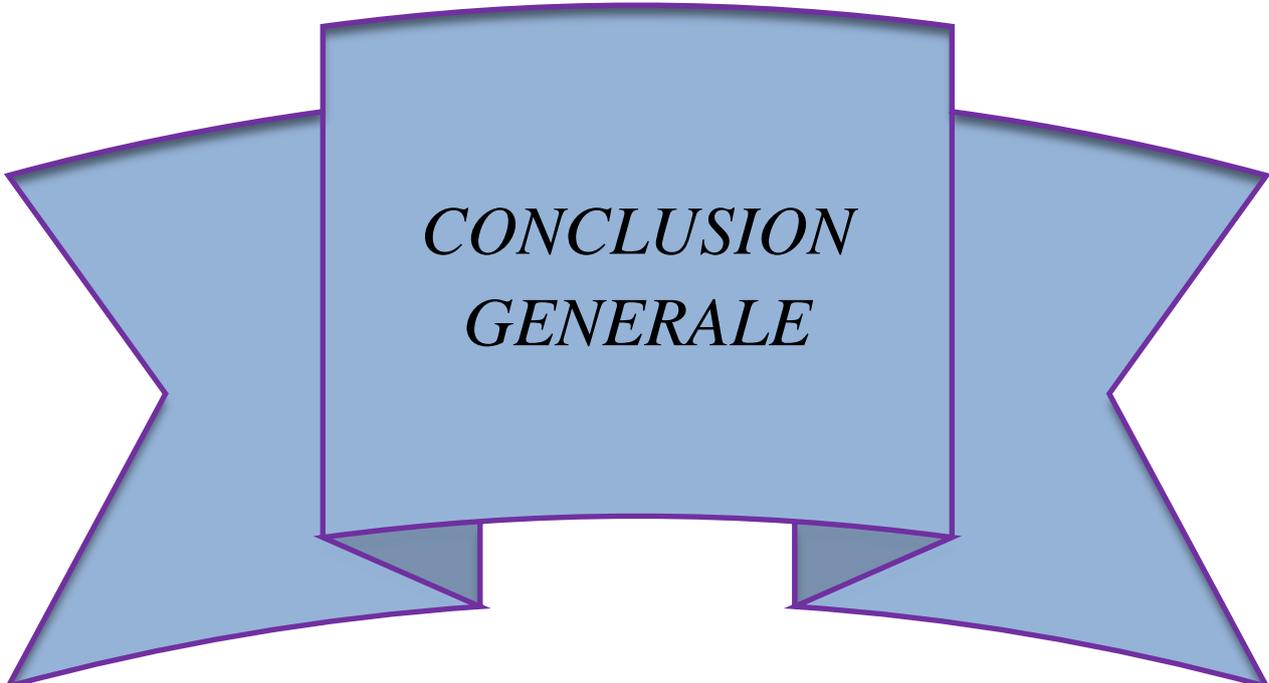
L'influence de la température est notable pour les valeurs X2 ce qui est en accord à la littérature [5]. Par contre, la CAC est légèrement influencé par la température.

Les résultats obtenus montrent l'influence de rapport volumique des surfactants sur les valeurs CAC et X2 des complexes ternaires [NaCMC-CAPB-DPC] préparés. Pour un rapport de (CAPB 50%-DPC 50%) en surfactants, la valeur du X2 est minimale (0,0033 g/mL) et la valeur du CAC ( $6,28 \cdot 10^{-4}$ g/mL) plus élevée. Autrement, les rapports de (CAPB 75%-DPC 25%) et (CAPB 25%-DPC 75%) en surfactant ont des valeurs de X2 (0,0055 g/mL) identiques et des valeurs du CAC ( $4,69 \cdot 10^{-4}$  et  $5,9 \cdot 10^{-4}$ ) g/mL respectivement. On note que le pourcentage de CAPB peut minimiser la CAC.

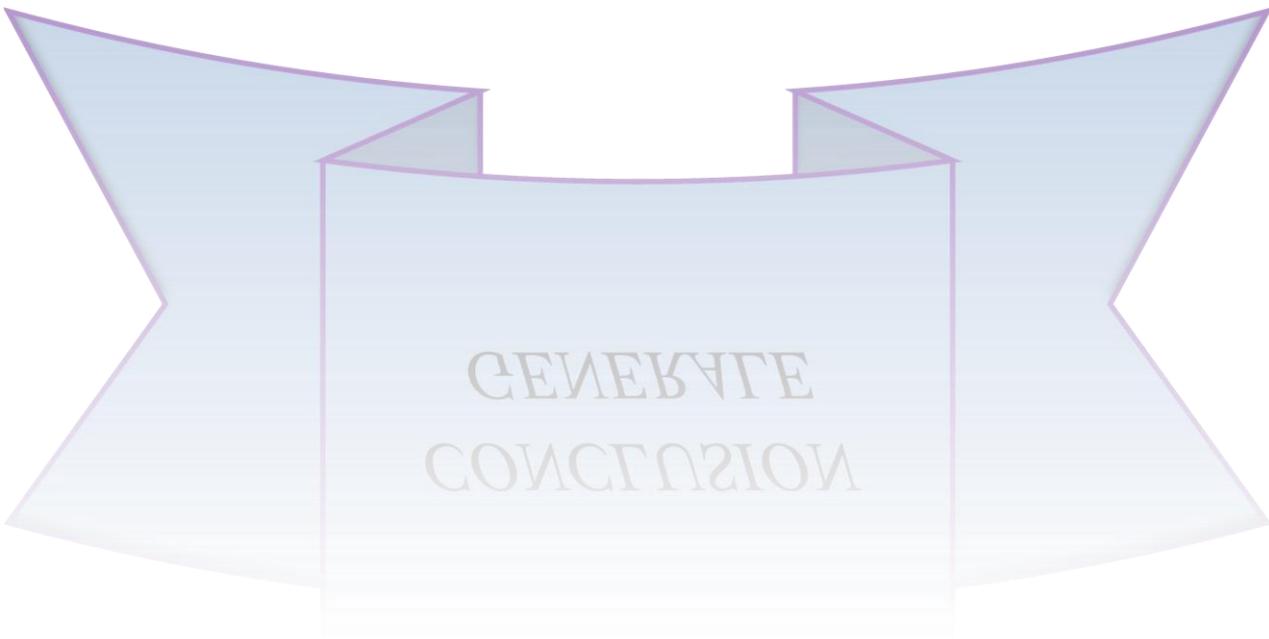
Les différents complexes ternaires préparés sont caractérisés par spectrométrie FTIR et ATG pour assurer la combinaison entre le polyélectrolyte NaCMC et les surfactants CAPB et DPC.

*Références bibliographiques*

- [1] P. M. Macdonald and V. Strashko, “A thermotropic phase transition in polyelectrolyte-surfactant complexes as characterized by deuterium NMR,” *Langmuir*, vol. 14, no. 17, pp. 4758–4764, 1998, doi: 10.1021/la971051l.
- [2] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, and B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2002. doi: 10.1002/0470856424.
- [3] A. A. Ansari, M. Kamil, and Kabir-ud-Din, “Polymer-Surfactant Interactions and the Effect of Tail Size Variation on Micellization Process of Cationic ATAB Surfactants in Aqueous Medium,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 5, pp. 722–730, May 2013, doi: 10.1080/01932691.2012.685850.
- [4] Y. Bayrak and S. Tüfekçi, “Thermodynamic Studies of Interaction Between CTAB and Carboxymethylcellulose Using Different Techniques,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 8, pp. 1079–1084, Aug. 2013, doi: 10.1080/01932691.2012.737747.
- [5] T. S. Banipal, H. Kaur, P. K. Banipal, and A. K. Sood, “Effect of Head Groups, Temperature, and Polymer Concentration on Surfactant—Polymer Interactions,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 17, no. 6, pp. 1181–1191, Nov. 2014, doi: 10.1007/s11743-014-1633-y.



*CONCLUSION  
GENERALE*



GENERATE  
CONCLUSION

### *Conclusion générale*

L'étude des mélanges polyélectrolyte-surfactant ouvre un domaine de recherche très vaste, plusieurs travaux sont réalisés de ces mélanges afin d'étudier le comportement, les interactions, les propriétés et les facteurs affectés sur eux, mais s'est resté toujours un éventuel riche en informations. Dans ce travail, notre but est d'étudier les propriétés physico-chimiques d'un système ternaire polymère-surfactant-surfactant.

Notre système choisi est composé d'un biopolymère qui est le carboxyméthyl cellulose de sodium, un surfactant zwitterionique cocamidopropyl bétaine et un surfactant cationique chlorure de dodécyl-pyridinium. Tout d'abord, une caractérisation physico-chimique de ces matériaux a été effectuée pour confirmer leurs structures notamment par FTIR et ATG. L'étude viscosimétrique de NaCMC montre son caractère polyélectrolyte ainsi que l'estimation de la masse viscosimétrique moyenne.

Le titrage conductimétrique des solutions aqueuses des surfactants CAPB et DPC nous a permis de déterminer leur concentration micellaire critique ( $0,99 \cdot 10^{-3}$  et  $2,05 \cdot 10^{-3}$ ) g/mL respectivement. Une étude de l'effet de la température sur la valeur du cmc a été établie, les résultats montrent que les valeurs élevées de cmc sont correspondus à haute et basse température, on peut noter que les forces responsables de la micellisation du surfactant sont les interactions hydrophobes entre les queues et les répulsions électrostatiques des têtes ioniques.

L'étude du comportement des mélanges polyélectrolytes-surfactants est basée sur les interactions intermoléculaires sous-jacentes. Les mélanges binaires [NaCMC-CAPB] et [NaCMC-DPC] ont été préparés par suivi de la conductivité et du pH. Les valeurs de la concentration d'agrégation critique CAC et la concentration de saturation X2 des systèmes binaires sont déterminées, on observe l'augmentation de la conductivité en fonction de la concentration des surfactants en raison de la mobilité des ions libres des molécules de surfactant. Par contre, une diminution du pH due à la déprotonation des groupes carboxylates de NaCMC. Pour des températures différentes, la CAC est légèrement affectée par la température. Néanmoins, la X2 diminue avec l'augmentation de la température.

A cause du comportement zwitterionique du CAPB, la CAC augmente avec le pH, ce qui expliqué par la protonation des groupes carboxylates de CAPB à pH faible, et ça donne une tranquillité aux sites cationiques de CAPB de réagir avec les groupes anioniques de

NaCMC. Par contre, l'effet zwitterionique de CAPB présente une gêne d'interaction causée par l'effet d'écrantage des sites positif du CAPB par les (COO-) de CAPB lui-même.

Les complexes préparés présentent une solubilité différente, [NaCMC-CAPB] est soluble dans l'eau dans une large gamme de polymères et de surfactant grâce à la présence des charges ioniques. [NaCMC-DPC] est insoluble dans l'eau.

Des caractérisations FTIR et ATG des complexes binaires ont été réalisés pour identifier la structure des complexes et la combinaison entre polymère et surfactant.

La formation des systèmes ternaires polymère-surfactant-surfactant a été effectuée par dosage de NaCMC par un mélange de surfactants CAPB-DPC à différents rapports volumiques en fixant les concentrations initiales de réactifs utilisés. Les valeurs de CAC et X2 sont déterminées. L'influence de la température est notable pour les valeurs du X2 ce qui sont en accord à la littérature. Par contre, les valeurs du CAC sont légèrement influencées par la température.

Les résultats obtenus indiquent que les CAC et X2 sont affectés par le rapport volumique des surfactants. La valeur de la CAC du complexe ternaire [NaCMC-CAPB-DPC] de rapport (CAPB50%-DPC50%) est plus élevée et X2 est minimale. Toutefois, les complexes ternaires préparés par des rapports de (CAPB75%-DPC25%) et (CAPB25%-DPC75%) en surfactant ont des valeurs de X2 identiques et des valeurs de CAC différentes. On note que le pourcentage de CAPB peut minimiser la CAC.

*Perspectives*

- ❖ Etude rhéologique des systèmes binaires et ternaires.
- ❖ Détermination des types des interactions entre le polyélectrolyte et les deux surfactants dans le système ternaire.
- ❖ L'utilisation de ces systèmes dans différentes applications (traitement des eaux ...).

## المخلص

في هذا العمل تم تحضير المركبات الثنائية (NaCMC-CAPB) (NaCMC-DPC) والثلاثية (NaCMC-CAPB-DPC) في المحلول عن طريق الجمع بين البوليمر الحيوي "ملح صوديوم كربوكسيل ميثيل سيليلوز" وعامل التوتر السطحي ثنائي الشحنة "كوكاميدوبروبيل بيتاين" وعامل التوتر السطحي الموجب "كلوريد دوديسيل بيريدينيوم". وجرى التوصيف الفيزيوكيميائي للمواد المستخدمة والمركبات الثنائية والثلاثية بطرق قياس الناقلية، درجة الحموضة، اللزوجة، التحليل الكمي الحراري (ATG) والتحويل الفوري للأشعة تحت الحمراء (FTIR) لدراسة بنية وخصائص هذه المركبات. تم فحص السلوك بولي الكتروليت والكتلة اللزوجة للبوليمير (NaCMC) عن طريق قياس اللزوجة. تم تحديد (cmc) لعامل التوتر السطحي عن طريق قياس الناقلية في درجات حرارة وحموضة مختلفة. أظهرت النتائج أن هذه المركبات تشكلت عن طريق الروابط الأيونية والروابط الكارهة للماء. أكدت النتائج التفاعلات بين المجموعات الوظيفية المختلفة للمواد الثلاثة المستخدمة. تم حساب التركيزات المميزة للمركبات الثنائية (NaCMC-CAPB) (NaCMC-DPC) والمركبات الثلاثية (NaCMC-CAPB-DPC) مثل (CAC) و (X2) باستخدام منحنيات الناقلية. إضافة إلى ذلك تم فحص تأثير كوكاميدوبروبيل بيتاين على تقليل لزوجة محاليل البولي الكتروليت.

الكلمات المفتاحية: ملح صوديوم كربوكسيل ميثيل سيليلوز، كوكاميدوبروبيل بيتاين، كلوريد دوديسيل بيريدينيوم، مركب، تفاعل، تركيز مميز.

## RESUME

Dans de ce travail, les systèmes binaires (NaCMC-CAPB), (NaCMC-DPC) et ternaire (NaCMC-CAPB-DPC) sont préparés en solution par la combinaison entre biopolymère sel de sodium de carboxyméthylcellulose, le surfactant zwitterionique cocamidopropyl betaine et le surfactant cationique chlorure de dodécyl pyridinium. La caractérisation physico-chimique des produits utilisés, des systèmes binaires et ternaires a été réalisé par méthodes de conductimétrie, potentiométrie, viscosimétrie, ATG et FTIR pour étudier la structure et les propriétés de ces complexes. Le comportement polyélectrolyte et la Mv de NaCMC ont été vérifiés par viscosimétrie. Les cmc des surfactants sont déterminés par conductimétrie à différentes températures et pH. Les résultats ont prouvés que les complexes étaient formés par des liaisons ioniques et des agrégats hydrophobes. Les mesures ont confirmées les interactions entre les différents groupes fonctionnels des trois composants. Les concentrations caractéristiques des complexes binaires (NaCMC-CAPB), (NaCMC-DPC) et ternaire (NaCMC-CAPB-DPC) telles que (CAC) et (X2), ont été calculées à l'aide des courbes de conductivité. En outre, l'effet du CAPB sur la réduction de la viscosité des solutions de polyélectrolytes a été examiné.

**Mots clés :** Carboxyméthyl cellulose, Cocamidopropyl bétaine, chlorure de dodécylpyridinium, Complexe, Interaction, Concentration caractéristique

## ABSTRACT

In this work, the binary (NaCMC-CAPB), (NaCMC-DPC) and ternary (NaCMC-CAPB-DPC) systems are prepared in solution by the combination of biopolymer sodium salt of carboxymethylcellulose, zwitterionique surfactant cocamidopropyl betaine and cationic surfactant dodecyl pyridinium chloride. The physico-chemical characterization of the products used was carried out by conductimetry, potentiometry, viscometry, ATG and FTIR to study the structure and properties of these complexes. The polyelectrolytic behaviour and Mv of NaCMC were verified by viscosimetry. The cmc of surfactants are determined by conductimetry at different temperatures and pH. The results proved that the complexes were formed by ionic bonds and hydrophobic aggregates. The measurements confirmed the interactions between the different functional groups of the three components. The characteristic concentrations of binary complexes (NaCMC-CAPB), (NaCMC-DPC) and ternary complexes (NaCMC-CAPB-DPC) such as (CAC) and (X2) were calculated using the conductivity curves. In addition, the effect of CAPB on reducing the viscosity of polyelectrolyte solutions was examined.

**Key words :** Carboxymethyl cellulose, Cocamidopropyl betaine, Dodecylpyridinium chloride , Complex, Interaction, Characteristic concentration

## Ion Pair [NaCMC-CAPB] Complex Formed *via* Interaction of Carboxymethylcellulose Sodium Salt (NaCMC) with Cocamidopropyl Betaine (CAPB)

N. Benzemra<sup>a</sup>, L. Tennouga<sup>a,b,\*</sup>, B. Bouras<sup>a</sup>, K. Medjahed<sup>a</sup> and H. Abdelkader<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes' Application (LAEPO).

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tlemcen University, B. P. 119 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup>Higher School of Applied Sciences, B.P 165 13000 Tlemcen, Algeria

(Received 17 June 2022, Accepted 23 August 2022)

Polyelectrolyte complexes (PECs) based on oppositely charged polyelectrolytes-surfactants have gained great attention for their various potential applications such as membranes for filtration or in fuel cells, and flocculants for water purification. In this manuscript, a complex formed by carboxymethylcellulose sodium salt polyelectrolyte and cocamidopropyl betaine surfactant was studied. Conductimetry, potentiometry, viscometry and FTIR methods were used to study the structure and properties of this complex. The results showed that the complex was formed by ionic binding and hydrophobic aggregates. The measurements confirmed the interactions between the different functional groups in both components. Also, the characteristic concentrations of the NaCMC-CAPB complex such as critical aggregation concentration (CAC) and saturation concentration ( $X_2$ ) were calculated using the conductivity plots. The presence of charges on the complex indicated water solubility in a wide concentration range of polyelectrolyte and surfactant. In addition, the effect of surfactant on reduced viscosity of polyelectrolyte solutions was discussed.

**Keywords:** Carboxymethylcellulose sodium salt, Cocamidopropyl betaine, Interaction, Complex, Characteristic concentrations

### INTRODUCTION

Polymer-surfactant mixtures are extensively used in a wide range of domestic, industrial, and technological applications, which include food stuffs, paints, drug delivery systems, coating fluids, laundry products, and cosmetics [1]. In such applications, polymers in aqueous solution are used as viscosity modifiers, stabilizers, and deposition aids [1].

Interactions between polymers and surfactants in aqueous solutions have been an attractive topic in colloid and polymer science [2-6]. The desired properties of polymer solutions can be obtained by adding suitable types and amounts of surfactant [7,8].

When surfactant concentration exceeds its critical aggregation concentration (CAC), the surfactants and

oppositely charged polyelectrolyte mixtures start forming aggregates [9-12]; this aggregation depends on the properties of the surfactant and polyelectrolyte [9-12]. Formation of polyelectrolyte-surfactant complex originates from electrostatic bonding [13], and is further stabilized by the hydrophobic interactions of surfactant tails [13]. The properties of polyelectrolyte-surfactant complex are highly related to the charge density and backbone rigidity of the polymer, the chain length and concentration of surfactant, and the ionic strength and pH of the solutions. These solutions present also interesting surface properties since polyelectrolyte-surfactant of opposite charge complexes make thick surface layers, which provide great practical applications in colloidal stabilization, strengthening of foam, and emulsions surfaces [14]. Surfactant is amphiphilic molecule contains hydrophilic groups or "tails" and hydrophobic groups or "heads" [15-19]. Due to their

\*Corresponding author. E-mail: 114\_ten@yahoo.fr

properties, surfactants have been extensively investigated [15-19] for their use in wide applications.

Zwitterionic surfactants are good wetting agents and can be classified to high, moderate or low foaming surfactants [20]. Probably the most important class of amphoteric surfactants is amidopropyl betaines, in particular cocamidopropyl betaine (CAPB) [20,21].

CAPB is synthesized from the reaction between coconut oil (coconut fatty acid obtained from hydrolyzing of coconut oil) and 3,3-dimethylamine propylamine (DMAPA) in an aqueous solution [22,23]. In this process, the cocamidopropyl dimethylamine is formed as an intermediate product [22,23]. Cocamidopropyl betaine is mostly used as a cosmetic ingredient or a detergent [20,23]. It is used in cosmetics and personal hygiene products, mainly in rinse-off products such as shampoos. It is also used in roll-on deodorants, in the preparations for the treatment of acne, in conditioners, in eye make-up products, and germ-killing drugs [23-26]. The state of ionization of CAPB changes with pH [27,28]. In an acidic medium (pH less than 3.4), the nitrogen atom is protonated and the molecule behaves like a cationic surfactant, and carboxylic acid is not ionized. At medium and high pH, the strength of both positive and negative charges get equal; this indicates that the CAPB is present in the zwitterionic form [27-29]. Betaines are often favored over other surfactants due to its low irritative effect on the skin and mucous membranes; this makes it especially beneficial for the use in personal care products [28].

Carboxymethylcellulose is an anionic, water-soluble cellulose derivative [30]. It is used in many different applications, such as drilling fluid industry, paper industry, food products, pharmaceuticals, wastewater treatment, and storage energy production [31]. NaCMC is a highly charged anionic polyelectrolyte with carboxylic acid groups. It is the product of reaction between cellulose with sodium hydroxide and chloroacetic acid [32].

The polymer chain of NaCMC in solution is partly in a helical conformation; this considerably influences the rheological behavior of NaCMC in aqueous solution. Although NaCMC is used extensively in the formulation of drilling fluids, there are few reports on their rheological or adsorption properties [33]. NaCMC contains -OH and -COOH groups in its chemical structure, fulfilling an important criterion to work as a corrosion inhibitor [34]. The

use of NaCMC as an inhibitor is particularly important because of its low cost, water solubility, non-toxicity, and environmentally friendly properties [34].

In recent years, hydrophobic ion pairing has been the most useful strategy for transforming charged hydrophilic molecules into hydrophobic complexes [35]; it is also the process of formation of ionic interactions between a charged hydrophilic molecule and an opposite counterion [36,37]. The ion pair can be formed by electrostatic, hydrophobic or charge transfer interactions [38]; it is formed by the temporary electrostatic attraction force between a positive ion and a negative [38]. In this study, the interactions between NaCMC polyelectrolyte and CAPB surfactant in aqueous solutions are studied using conductivity, potentiometry and viscometry techniques.

## EXPERIMENTAL

### Products

Carboxymethylcellulose sodium salt (NaCMC) (from PROLABO) was designated by the degree of carboxymethylation (DS) values included between (0.82-0.95) given by PROLABO. Its average macromolecular weight is estimated at  $316405 \text{ g mol}^{-1}$  using viscometry technique.

The cocamidopropyl betaine is a fatty acid amidoalkyl betaine. It is a light yellowish liquid, amphoteric (Active ingredient: 30%, Water content: 65%, Sodium chloride: 5%, pH value (original product): 5, Density (20 °C):  $1.05 \text{ g cm}^{-3}$ ).

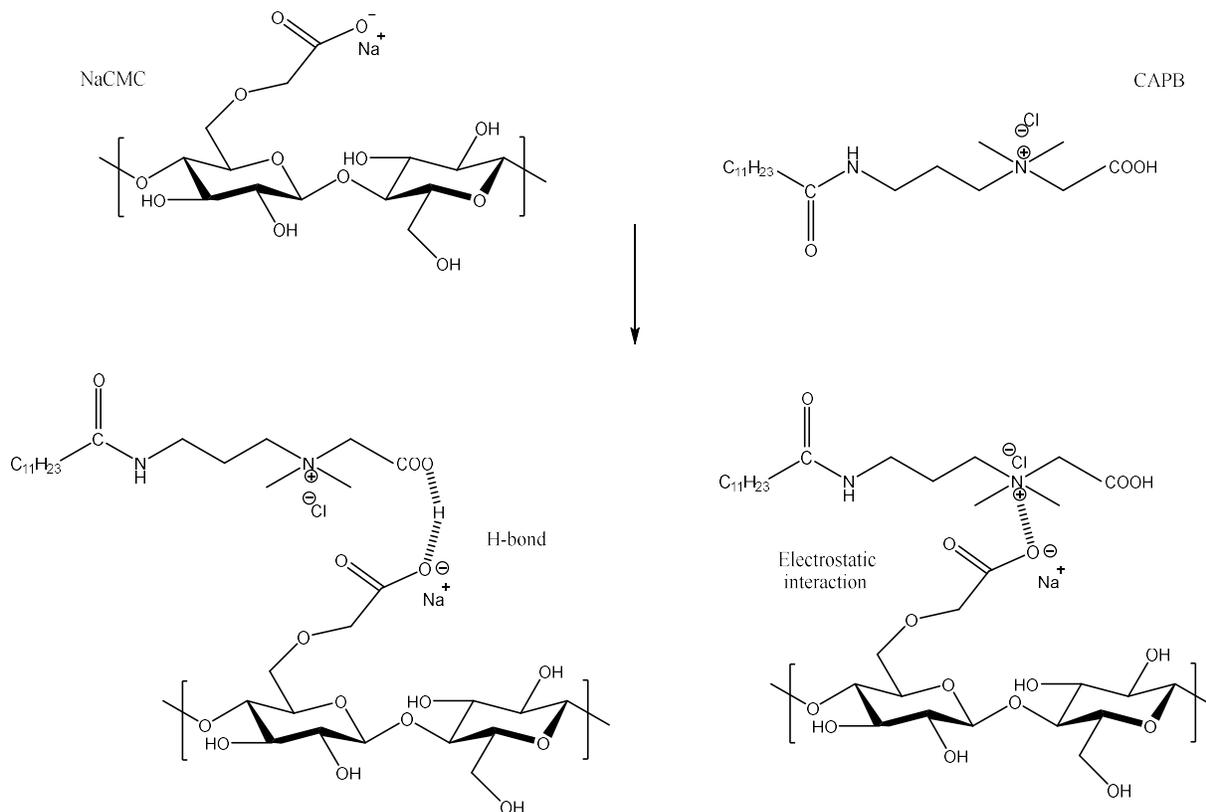
### Apparatus

Conductivity was measured using a CDM 210 conductimeter (Radiometer, Meter Lab). Potentiometric measurements were carried out using an OHAUS type pH meter at a temperature of 25 °C. Viscosity was measured with a capillary standard Ubbelohde viscometer at  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

### Reagents

**Preparation of carboxymethylcellulose sodium salt solutions.** To obtain a concentration of  $10^{-3} \text{ g ml}^{-1}$ , 1 g of NaCMC was dissolved in 1 l of distilled water with stirring for 72 h to ensure the total solubility of the polymer.

**Preparation of cocamidopropyl betaine solutions.** Cocamidopropyl betaine is available as a viscous pale yellow



*Scheme 1.* Preparation of NaCMC-CAPB complex

solution; its molar mass is  $342.524 \text{ g mol}^{-1}$ . Cocamidopropyl betaine and distilled water were used to prepare solutions of different concentrations.

**Preparation of mixed NaCMC-CAPB solutions.** For FTIR, viscosity and conductivity measurements, in a water bath thermostatically controlled at  $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , with stirring, the reaction of mixture was prepared by addition of surfactant solution (pH = 4,86) per ml to 50 ml of NaCMC solution (pH = 6,75) placed in a beaker.

To understand the behavior of mixture solutions during complexation, we considered two possibilities of functions interaction between NaCMC and CAPB, as shown in Scheme 1. The NaCMC-CAPB complex is formed by electrostatic interaction and hydrogen bonding.

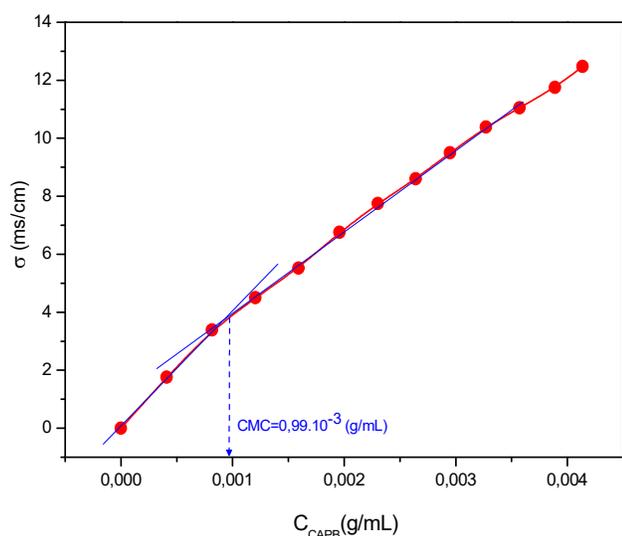
## RESULTS AND DISCUSSION

### Conductivity Study of Cocamidopropyl Betaine Surfactant in Water

Zwitterionic surfactants are surface active molecules

that contain positive and negative charges in the head group. The critical micelle concentration of pure surfactant CAPB was obtained by conductometric measurements [20], and it was in good agreement with the literature values [39,40]. It should be noted that the cmc of CAPB has been determined by other researchers with different values [23,25,41,42].

Figure 1 shows the conductivity variation of CAPB surfactant versus its concentration in aqueous solution at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . The linear increase in conductivity with two different slopes is the reason for the increase in surfactant concentration. The intersection between two slopes of the curve represents the critical micelle concentration value, thus it's equal to  $(0.99 \times 10^{-3} \text{ g ml}^{-1})$ . The first slope was higher than the second slope; the concentrations lower than the value of cmc corresponds to the formation of the free micelles of CAPB. This micellization process was rapid. The conductivity increased linearly again beyond the cmc, but this increase was slight compared to the first regime, which is due to the decrease in the number of charge carriers. This can be explained by the fact that after the value of cmc, condensation counterions are formed on the micelles.



**Fig. 1.** Conductivity variation of the CAPB as a function of its concentration at 25 °C.

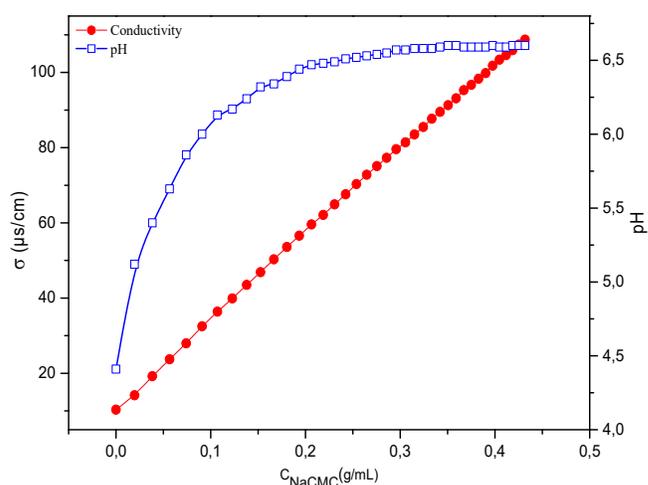
### Conductivity and Potentiometric Study of NaCMC in Water

Figure 2 shows the potentiometry and conductivity variations of the NaCMC polymer versus its concentrations at 25 °C. The conductivity varied linearly with the concentration of NaCMC. It can be explained by the increase in  $-\text{COO}^-$  charge during the addition of NaCMC.

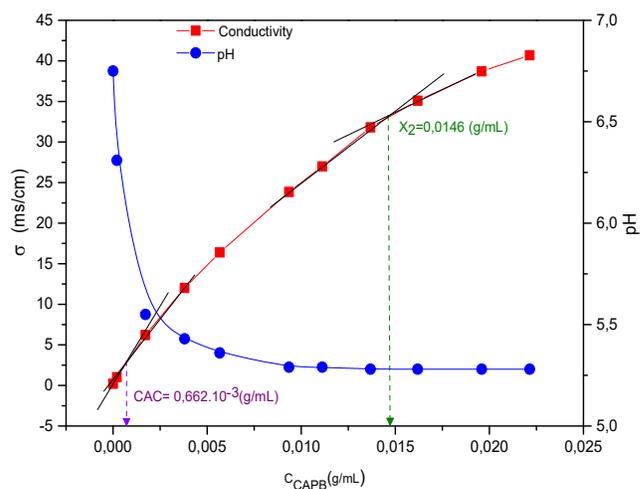
For potentiometry curve, we obtained a considerable increase in the pH values with an increase in the NaCMC concentration. After reaching pH = 6.5, the pH values became stable, which can be explained by the saturation in  $-\text{COO}^-$  anions.

### Conductometric and Potentiometric Study of the NaCMC-CAPB Mixture

Figure 3 represents the conductivity and pH variations of the NaCMC-CAPB mixture versus CAPB's concentration considering a fixed NaCMC concentration equal to  $10^{-3} \text{ g ml}^{-1}$  at 25 °C. The conductivity curve contains two breaks, in which the first represents the critical aggregation concentration (CAC =  $0,662 \times 10^{-3} \text{ g ml}^{-1}$ ), or formation of the aggregates between the surfactant CAPB and the NaCMC polymer. The second break corresponds to the saturation of the polymer by the surfactant, it is known as ( $X_2 = 0,0146 \text{ g ml}^{-1}$ ). Consequently, the interaction of NaCMC



**Fig. 2.** Conductivity and pH variations of polymer NaCMC as a function of its concentration at 25 °C.



**Fig. 3.** Conductivity and pH variations of the NaCMC-CAPB mixture according to CAPB concentration at 25 °C and NaCMC  $10^{-3} \text{ g ml}^{-1}$ .

with CAPB differs at lower and higher concentrations of the cmc [19].

The increase in conductivity of the mixture can be explained in terms of higher mobility of the CAPB bound to the polymer. The carboxylate groups ( $-\text{COO}^-$ ) of NaCMC formed complex with cationic sites ( $-\text{N}^+$ ) of CAPB (electrostatic interaction). After reaching the CAC, there was an obvious decrease in the slope caused by the reduction of

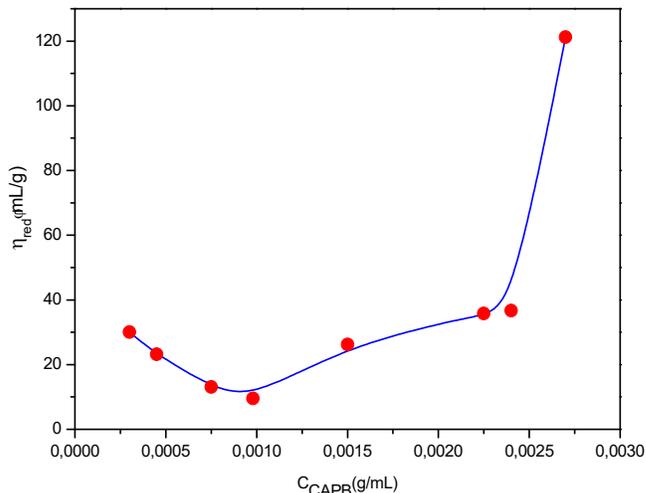
the mobility of the free ions of surfactant in solution, which were hampered before the formation of aggregates bound to the polymer.

In aqueous solutions, the carboxylic functionals containing in the polymer and the surfactant may be considered as weak acid, so its dissociation is no longer total. It means that in the solution, there are carboxylic groups (-COOH) and carboxylate groups (-COO<sup>-</sup>); this gives the possibility of hydrogen bond formation.

On the other hand, for low concentration of surfactant, the pH decreased rapidly with an increase in surfactant concentrations caused by the increase of H proton in the solution; this can be explained by deprotonation of the carboxylic groups in the polymer and surfactant. However, some of the carboxylates groups of polymer and surfactant were protonated in the presence of H protons, due to their weak basic character. During complexation, the acid-base reaction caused the transfer of hydrogen between the functional groups of the polyelectrolyte and the surfactant, which can explain the pH stability. The H-bond was formed between the hydrogen donor (-COOH) of polymer and the hydrogen acceptor (-COO<sup>-</sup>) of surfactant. The H-bond was also formed between the hydrogen donor of surfactant and the hydrogen acceptor of polymer, as shown in Scheme 2.

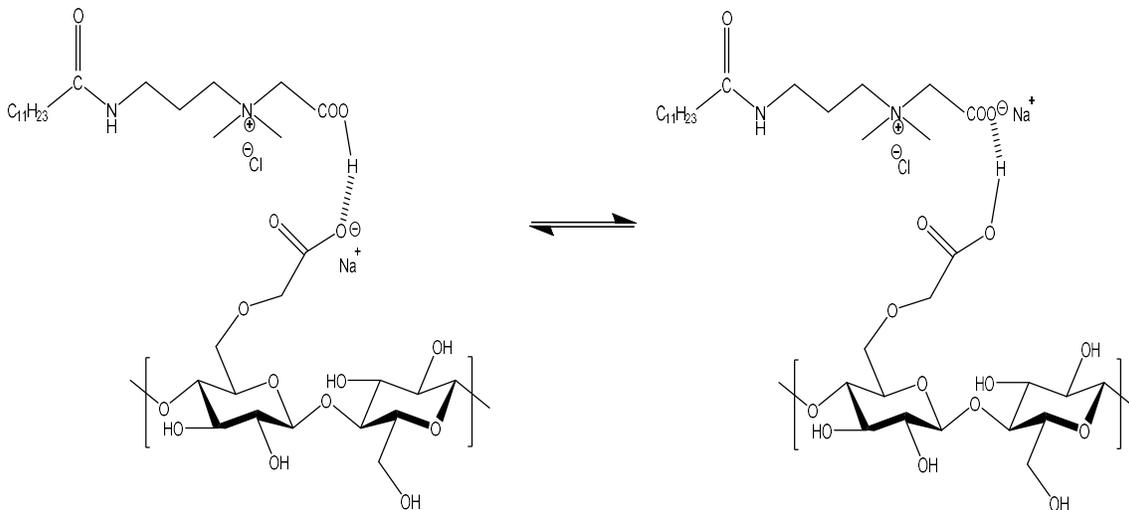
### Viscosimetric Study of CAPB

Figure 4 represents the reduced viscosity change of CAPB as a function of its concentrations. A break with a



**Fig. 4.** Reduced viscosity variation of the CAPB as a function of its concentrations at 25 °C.

slope of  $(0.98 \times 10^{-3} \text{ g ml}^{-1})$  was observed; this break represents the critical micelle concentration, which confirms the conductivity results. Before reaching this concentration, the viscosity decreased with the concentration of CAPB. After cmc value, its reduced viscosity increased with an increase in concentration. Indeed, for concentration values greater than  $(0.0024 \text{ g ml}^{-1})$ , the increase in viscosity is very important. This can be explained by electrostatic effects, leading to modification of the form of micelles at these concentrations.



*Scheme 2.* H bond interactions in NaCMC-CAPB complex

### Viscosimetric Study of NaCMC

Figure 5 shows the reduced viscosity variation of NaCMC solutions as a function of its concentrations at 25 °C in absence of salt. The reduced viscosity of NaCMC increased with a decrease in the polymer concentrations. Because of the electrostatic repulsion that makes the polymer chains very extensive, the reduced viscosity decreased with an increase in polymer concentration. NaCMC polymer represents a typical polyelectrolyte behavior. On the other hand, in presence of NaCl, the reduced viscosity of NaCMC increased lineally with its concentrations. Indeed, the presence of salt reduces the viscosity of polyelectrolyte. The intrinsic viscosity of the NaCMC polymer was determined by extrapolation to zero polymer concentration; a value of 561.65 ml g<sup>-1</sup> was obtained. The value of the intrinsic viscosity thus determined, making it possible to reach the viscosimetric average macromolecular mass of the NaCMC polyelectrolyte from the Mark-Houwink equation.

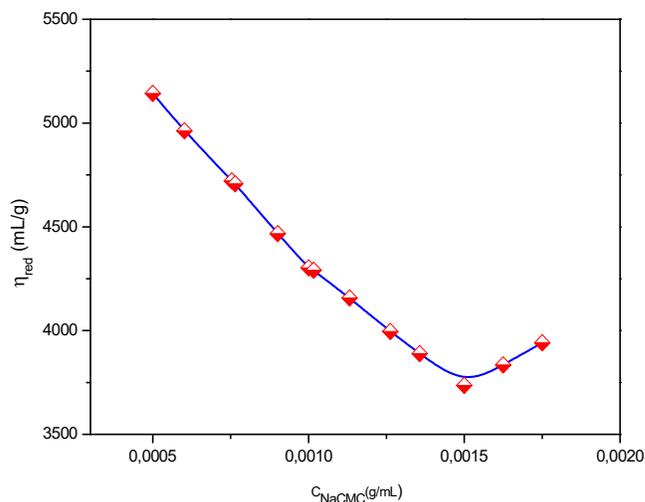
### Viscosimetric Study of NaCMC-CAPB Mixture at 25 °C

Figure 6 shows the reduced viscosity variation of NaCMC-CAPB mixture versus the CAPB concentration. For low concentrations of CAPB, the reduced viscosity rapidly decreases with an increase in the surfactant concentration. This can be explained by the strong interactions between the anionic sites of polymer and the cationic sites of surfactant caused by electrostatic interactions. A slight increase of reduced viscosity was observed at high surfactant concentrations. It is explained by the repulsion of negative charges of zwitterionic surfactant.

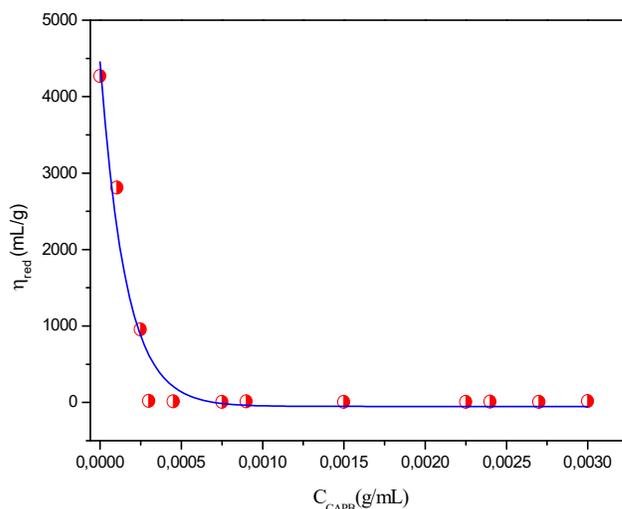
### FTIR Spectra of NaCMC, CAPB and NaCMC-CAPB

The infrared spectrum in the range of 4500-400 cm<sup>-1</sup> was used to confirm the ion association properties of the interaction between carboxymethylcellulose and cocamidopropyl betaine, and to identify the resulting ion association. The FTIR spectra of NaCMC, CAPB and the complex (NaCMC-CAPB) are shown in Figs. 7 (a, b and c), respectively; they are in accordance with the literature [33].

The Table 1 gathers the assignment of the absorption bands in the FTIR spectra. The FTIR spectrum of the cocamidopropyl betaine molecule (Fig. 7b) was



**Fig. 5.** Reduced viscosity variation of NaCMC solutions as a function of its concentration at 25 °C in absence of NaCl.

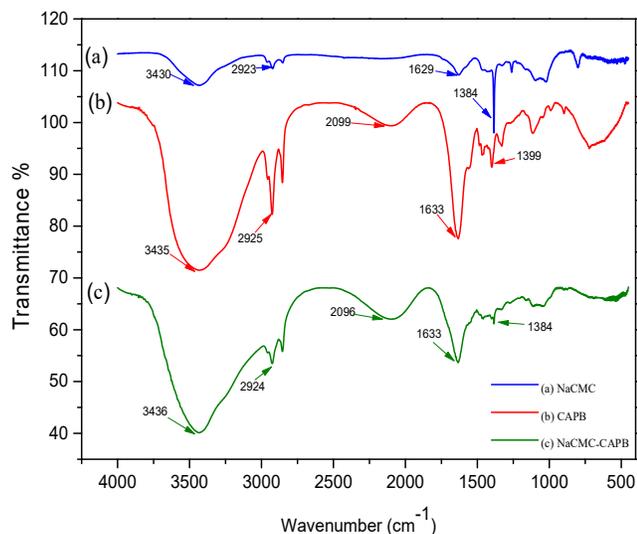


**Fig. 6.** Reduced viscosity variation of the NaCMC- CAPB mixture according to CAPB concentrations at 25 °C and NaCMC 10<sup>-3</sup> g ml<sup>-1</sup>.

characterized by the following bonds: Absorption bands at 2929 and 2854 cm<sup>-1</sup> corresponds to valent and deformed vibrations of the CH methyl groups. Peaks at around 1000-1350 cm<sup>-1</sup> are due to valent bonds of C-N groups. Fluctuation bonds at 3040-3700 cm<sup>-1</sup> are related to N-H groups. The absorption band of the C=O group was obtained at a

**Table 1.** Assignment of Absorption Bands in the FTIR Spectra

Wave number $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			Attribution	Nature
NaCMC	CAPB	NaCMC-CAPB		
3430	3435	3436	O-H (NaCMC) N-H (CAPB)	Elongation (Stretching)
2923	2929	2924	C-H	Elongation
	2854	2854	C-H	Elongation
	2099	2096		
1629	1633	1633	C=O (NaCMC) C=O (CAPB)	Elongation
	1384	1399	CH <sub>2</sub> (CAPB) C-O (NaCMC)	Elongation


**Fig. 7.** FTIR spectra of NaCMC, CAPB and NaCMC-CAPB.

frequency of  $1625 \text{ cm}^{-1}$ . The peak at  $1399 \text{ cm}^{-1}$  was assigned to valent and deformed vibrations of methylene groups.

For FTIR spectrum of carboxymethylcellulose (Fig. 7a), the characteristic peaks related to the  $-\text{COO}^-$  group were observed at  $1629 \text{ cm}^{-1}$ . A bond appeared at  $3430 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the variations in the valence of OH. A strong peak at  $1384 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to the C-O bonds. The peak at  $2923 \text{ cm}^{-1}$  may be related to the CH methyl groups.

The infrared spectrum of the NaCMC-CAPB complex (Fig. 7c) showed the characteristic bands of NaCMC and

CAPB. For NaCMC, the characteristic peak of OH was at  $3436 \text{ cm}^{-1}$ , and that of CH methyl groups were at  $2854$  and  $2923 \text{ cm}^{-1}$ . There were also the absorption bands of cocamidopropyl betaine. These are the absorption bands according to the spectrum: NH group in the range of  $3040\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ , C=O in the range of  $1500\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ , the amide bonds in the range of  $1040\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$ , the latter group can react with the carboxyl group of NaCMC, which can be confirmed by the reduction intensity of its peak. The presence of the characteristic bands of NaCMC and CAPB in the FTIR spectrum of the complex confirms the associative nature of the interaction between carboxymethyl cellulose and cocamidopropyl betaine.

## CONCLUSIONS

The complex based on NaCMC polymer and CAPB surfactant was studied by conductimetry, potentiometry and FTIR methods. The presence of charges in the NaCMC/CAPB complex explains water solubility in a wide concentration range of polyelectrolyte and surfactant.

The analysis of CAC and cmc of surfactant indicated the existence of strong electrostatic and hydrophobic interactions between CAPB surfactant and oppositely charged NaCMC. The results showed that for low concentrations of CAPB, the reduced viscosity rapidly decreased with an increase in the surfactant concentration. This can be explained by the strong interactions between the anionic sites of polymer and

the cationic sites of surfactant caused by electrostatic interactions. For high surfactant concentrations, a slight increase in reduced viscosity was observed, caused by the repulsion of surfactant charges. Consequently, the interaction is different for  $C_{CAPB} < cmc$  and  $C_{CAPB} > cmc$ .

The presence of the characteristic bands of NaCMC and CAPB in the FTIR spectrum of the complex confirmed the associative nature of the interaction between carboxymethyl cellulose and cocamidopropyl betaine.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the National Agency for the Development of University Research (ANDRU) in Algeria for financial support.

## REFERENCES

- [1] Chakraborty, T.; Chakraborty, I.; Ghosh, S., Sodium carboxymethylcellulose-CTAB interaction: a detailed thermodynamic study of polymer-surfactant interaction with opposite charges. *Langmuir*. **2006**, *22* (24), 9905-9913, DOI: 10.1021/la0621214.
- [2] Shashkina, J. A.; Philippova, O. E.; Zaroslov, Y. D., *et al.*, Rheology of viscoelastic solutions of cationic surfactant. Effect of added associating polymer. *Langmuir*. **2005**, *21* (4), 1524-1530, DOI: 10.1021/la0482756.
- [3] Schubert, B. A.; Wager, N. J.; Kaler, E. W.; Raghavan, S. R., Shear-induced phase separation in solutions of wormlike micelles. *Langmuir*. **2004**, *20* (9), 3564-3573, DOI: 10.1021/la035810d.
- [4] Wang, C.; Tam, K., Interactions between poly (acrylic acid) and sodium dodecyl sulfate: isothermal titration calorimetric and surfactant ion-selective electrode studies. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (11), 5156-5161, DOI: 10.1021/jp045468t.
- [5] Taylor, D.; Thomas, R.; Penfold, J., Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007**, *132* (2), 69-110, DOI: 10.1016/j.cis.2007.01.002.
- [6] Jain, N.; Trabelsi, S.; Guillot, S., *et al.*, Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolytes and cationic surfactants. *Langmuir*. **2004**, *20* (20), 8496-8503. DOI: 10.1021/la0489918.
- [7] Bai, G.; Catita, J. A. M.; Nichifor, M., *et al.*, Microcalorimetric evidence of hydrophobic interactions between hydrophobically modified cationic polysaccharides and surfactants of the same charge. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (39), 11453-11462, DOI: 10.1021/jp073530r.
- [8] Kim, D. H.; Kim, J. W., *et al.*, Effects of nonionic surfactant on the rheological property of associative polymers in complex formulations. *Polymer*. **2007**, *48* (13), 3817-3821, DOI:10.1016/j.polymer.2007.04.060.
- [9] Anghel, D. F.; Winnik, F. M.; Galatanu, N., Effect of the surfactant head group length on the interactions between polyethylene glycol monononylphenyl ethers and poly (acrylic acid). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *149* (1-3), 339-345, DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00293-3.
- [10] Jean-François, B., Evidence of overcharging in the complexation between oppositely charged polymers and surfactants. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (16), 164703, DOI: 10.1063/1.2031167.
- [11] Samuel, G.; Michel, D.; Sylvain, D.; Dominique, L., Surfactant-Induced Collapse of Polymer Chains and Monodisperse Growth of Aggregates near the Precipitation Boundary in Carboxymethylcellulose-DTAB Aqueous Solutions. *Langmuir*. **2003**, *19* (2), 230-237, DOI: 10.1021/la0206561.
- [12] Siwar, T.; Eric, R.; Dominique, L., Aggregate Formation in Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose and Cationic Surfactants, *Langmuir*. **2007**, *23* (20), 10053-10062, DOI: 10.1021/la7016177
- [13] Bai, G.; Nichifor, M.; Lopes, A., *et al.*, Thermodynamics of self-assembling of hydrophobically modified cationic polysaccharides and their mixtures with oppositely charged surfactants in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (46), 21681-21689, DOI: 10.1021/jp054154i.
- [14] Mahjoub, H. F.; Aouissi, Z.; Othman, T., Influence of carboxymethylcellulose (NaCMC) on the aggregation and micellization behaviors in aqueous cetylpyridinium chloride solutions: Thermodynamic study and effect of polymer concentration. *J. Mol. Liq.* **2018**, *265*, 473-486,

- DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.037.
- [15] Amrutha, B. M.; Manjunatha, J. G.; Bhatt, A. S., *et al.*, Electrochemical Sensor for the Determination of Alizarin Red-S at Non-ionic Surfactant Modified Carbon Nanotube Paste Electrode. *Phys. Chem. Res.* **2019**, *7* (3), 523-533, DOI: 10.22036/pcr.2019.185875.1636.
- [16] Mukdasai, K.; Mukdasai, S., The fabrication of in Situ triton X-100 on multi-walled carbon nanotubes modified gold electrode for sensitive determination of caffeine. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, *13*, 58-70, DOI: 10.20964/2018.01.39.0.
- [17] Pushpanjali, P. A.; Manjunatha, J. G., A Sensitive Novel Approach towards the Detection of 8-Hydroxyquinoline at Anionic Surfactant Modified Carbon Nanotube Based Biosensor: A Voltammetric Study. *Phys. Chem. Res.* **2019**, *7* (4), 813-822, DOI: 10.22036/pcr.2019.198397.1663.
- [18] Binazadeh, M.; Esmaeilzadeh, F.; Farhangian, H., Effect of Surfactants on Pressure Drop in Vertical Water-Air and Gas Condensate-Air Two-Phase Vertical Flow. *Phys. Chem. Res.* **2018**, *6* (4), 815-824, DOI: 10.22036/pcr.2018.145537.1529
- [19] Saghiri, A.; Bozorgmehr, M. R.; Morsali, A., Calculation of Structural Parameters and Diffusion Coefficient of Sodium Dodecyl Sulfate at Concentrations Lower and Higher Than the Critical Micelle Concentration in the Presence of Amyloid-Beta Peptide. *Phys. Chem. Res.* **2022**, *10* (4), 571-579, DOI: 10.22036/PCR.2022.327519.2024.
- [20] Herrwerth, S.; Leidreiter, S.; Wenk, H. H., *et al.*, Highly concentrated cocamidopropyl betaine-the latest developments for improved sustainability and enhanced skin care. *Tenside Surf. Det.* **2008**, *45* (6), 304-308, DOI: 10.3139/113.100387.
- [21] Vonlanthen, S.; Brown, M. T.; Turner, A., Toxicity of the amphoteric surfactant, cocamidopropyl betaine, to the marine macroalga, *Ulva lactuca*. *Ecotoxicology.* **2011**, *20* (1), 202-207, DOI: 10.1007/s10646-010-0571-3.
- [22] Moreau, L.; Sasseville, D., Allergic contact dermatitis from cocamidopropyl betaine, cocamidoamine, 3-(dimethylamino) propylamine, and oleamidopropyl dimethylamine: co-reactions or cross-reactions?. *Dermatitis.* **2004**, *15* (3), 146-149, DOI: 10.2310/6620.2004.04011.
- [23] Staszak, K.; Wieczorek, D.; Michocka, K., Effect of sodium chloride on the surface and wetting properties of aqueous solutions of cocamidopropyl betaine. *J. Surfactants Deterg.* **2015**, *18* (2), 321-328, DOI: 10.1007/s11743-014-1644-8.
- [24] Schnuch, A.; Lessmann, H.; Geier, J.; Uter, W., Is cocamidopropyl betaine a contact allergen? Analysis of network data and short review of the literature. *Contact Derm.* **2011**, *64* (4), 203-211, DOI: 10.1111/j.1600-0536.2010.01863.x
- [25] Danov, K. D.; Kralchevska, S. D.; Kralchevsky, P. A., *et al.*, Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (betaine): surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics. *Langmuir.* **2004**, *20* (13), 5445-5453., DOI: 10.1021/la049576i.
- [26] Arct, J., Skład i zasady komponowania szamponów. *Wiad PTK.* **2007**, *3* (3), 10-20.
- [27] Różańska, S., Rheology of wormlike micelles in mixed solutions of cocoamidopropyl betaine and sodium dodecylbenzenesulfonate. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *482*, 394-402, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.045.
- [28] Gholami, A.; Golestaneh, M.; Andalib, Z., A new method for determination of cocamidopropyl betaine synthesized from coconut oil through spectral shift of Eriochrome Black T. *Spectrochimica Acta Part A.* **2018**, *3* (192), 122-127, DOI: org/10.1016/j.saa.2017.11.007.
- [29] Iwasaki, T.; Ogawa, M.; Esumi, K., *et al.*, Interactions between betaine-type zwitterionic and anionic surfactants in mixed micelles. *Langmuir.* **1991**, *7* (1), 30-35, DOI: 10.1021/la00049a008.
- [30] Ergun, R.; Guo, J.; Huebner-Keese, B., "Cellulose". In Caballero B., Finglas P. M., & Toldra F. (Eds.), *Encyclopedia of food and health.* **2016**, (1st ed., Vol. 5, pp. 694-702). Elsevier Publishers, DOI: 10.1016/b978-0-12-384947-2.00127-6.
- [31] Saifur Rahman, M.; Hasan, M.; Nitai, A. S., *et al.*, Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose. *Polymers.* **2021**, *13* (8), 1345-1393, DOI: 10.3390/polym13081345.
- [32] Edali, M.; Esmail, M. N.; Vatistas, G. H., Rheological

- properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79* (10), 1787-1801, DOI: 10.1002/1097-4628(20010307)79:10<1787:AID-APP70>3.0.CO;2-2.
- [33] Yaşar, F.; Toğrul, H.; Arslan, N., Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel. *J. Food Eng.* **2007**, *81* (1), 187-199, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2006.10.022.
- [34] Aslam, R.; Mobin, M.; Aslam, J., *et al.*, Inhibitory effect of sodium carboxymethylcellulose and synergistic biodegradable gemini surfactants as effective inhibitors for MS corrosion in 1 M HCl. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8* (5), 4521-4533, DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.07.065.
- [35] Ristroph, K. D.; Prud'homme, R. K., Hydrophobic ion pairing: encapsulating small molecules, peptides, and proteins into nanocarriers. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (11), 4207-4237, DOI: 10.1039/c9na00308h.
- [36] Goswami, M.; Kumar, S. K.; Bhattacharya, A., *et al.*, Computer simulations of ionomer self-assembly and dynamics. *Macromolecules.* **2007**, *40* (12), 4113-4118, DOI: 10.1021/ma070074w.
- [37] Meyer, D. J.; Manning, M. C., Hydrophobic ion pairing: altering the solubility properties of biomolecules. *Pharm Res.* **1998**, *15* (2), 188-193, DOI: 10.1023/a:1011998014474.
- [38] El-Didamony, A. M., Spectrophotometric determination of benzydamine HCl, levamisole HCl and mebeverine HCl through ion-pair complex formation with methyl orange. *Spectrochimica Acta Part A.* **2008**, *69* (3), 770-775, DOI: 10.1016/j.saa.2007.04.032.
- [39] Dai, C.; Zhao, J.; Yan, L., *et al.*, Adsorption behavior of cocamidopropyl betaine under conditions of high temperature and high salinity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (12), 40424, DOI:10.1002/app.40424.
- [40] El-Dossoki, F. I.; Abdalla, N. S. Y.; Gomaa, E. A., *et al.*, An insight into thermodynamic and association behaviours of cocamidopropyl betaine (CAPB) surfactant in water and water-alcohol mixed media. *SN Applied Sciences.* **2020**, *2* (4), 1-10, DOI: 10.1007/s42452-020-2504-y.
- [41] Erfani, A.; Khosharay, S.; Flynn, N. H., *et al.*, Effect of zwitterionic betaine surfactant on interfacial behavior of bovine serum albumin (BSA). *J. Mol. Liq.* **2020**, *318*, 114067, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114067.
- [42] Basheva, E. S.; Danov, K. D.; Radulova, G. M., *et al.*, Properties of the micelles of sulfonated methyl esters determined from the stepwise thinning of foam films and by rheological measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *538*, 660-670, DOI: 10.1016/j.jcis.2018.12.034.