

الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Ecole Supérieure des Sciences Appliquées
d'Alger



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المدرسة العليا في العلوم التطبيقية بالجزائر

Département du second cycle

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Procédés Organiques

Thème :

**Etat de l'art sur les propriétés rhéologiques du
Carbopol 940**

Présenté par : DOUAOUI Hayette

Encadré (e) par : BERKACHE Kamel
Co-encadré(e) par : KHELFALLAH Mohamed

Soutenu le : 18/07/2021

Devant le jury composé de :

M. BOUTRA Abdelkader.....Président

M. BERKACHE Kamel.....Encadreur

M. KHELIFI Mohamed ZaimExaminateur

Binôme N° : 13PO/Master / 2021

DÉDICACE

Je tiens à dédier ce travail accompagné d'un profond amour :

*A celle qui m'a arrosé d'espoirs, m'a attendu patiemment et ma bénie
par ces prière, **ma chère mère.***

*A mon support dans la vie qui m'a appris, m'a supporté, m'a dirigé vers
la gloire, **mon cher père.***

*« Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point vous remercier
comme il se doit ».*

*A mes chères sœurs **ABIR, MALAK et SARA.***

*Mes sources d'espoir et de motivation, puisse dieu vous donne santé,
bonheur, courage et surtout réussite.*

*A mon très cher frère **ADEM WASSIM.***

*Qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la
famille.*

*A toutes les personnes de ma grande famille qui porte le non **DOUAOUI,**
plus particulièrement à ma grande mère maternelle **AMMA.***

A mes meilleurs amis.

DOUAOUI Hayette

REMERCIEMENTS

Mes remerciements sont indispensables parce que pour arriver au jour de soutenance, je suis passé par un trajet scientifique qui n'était pas de tout facile et est impossible à achever sans les aides des personnes qui ont été impliquées de près ou de loin dans l'accomplissement de ce travail.

Avant toute personne, je remercie Dieu de m'avoir donné la santé, le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail avec succès.

Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr. BERKACHE Kamel, je le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, et sa disponibilité durant ma préparation de ce mémoire. Merci également à Mr. KHELFAH Mohamed, d'avoir accepté de nous Co-encadrer avec Mr. BERKACHE, le travail avec lui était fructueux dans le sens du développement des études bibliographiques sur les fluides à seuil.

Je suis très reconnaissante envers Mr. BOUTRA Abdelkader, Maitre de Conférences à l'ESSAA, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire. Je remercie Mr. KHELIFI Mohamed Zaim pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de mémoire et qui a bien voulu juger de la qualité de mon travail en tant qu'examinateur.

Enfin, mes remerciements s'adressent également à tous mes professeurs de l'École Supérieure des Sciences Appliquées d'Alger qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires

ملخص

الكاربوبول عبارة عن بوليمر شائع الاستخدام كمكثف ومثبت في المستحضرات الصيدلانية ومستحضرات التجميل. يتم تقديمه في شكل هلام ، ومعه سواغات أخرى ، يعطي المنتج مظهرًا شبه صلب. من حيث الاتساق والتماسك ، فإن خصائصه الريولوجية حساسة جدًا لعوامل الصيغة وتركيز الكربومير وعملية التصنيع (درجة الحرارة وسرعة التحريك). وبالتالي ، في إطار هذا العمل ، نقترح أن نجعل أحدث ما توصلت إليه الخواص الريولوجية للكاربوبول من خلال تحديد تأثير الخواص الفيزيائية والكيميائية عليه.

RÉSUMÉ

Le carbopol est un polymère couramment utilisé comme épaississant et stabilisant dans les formulations pharmaceutiques et cosmétiques. Il est introduit sous forme de gel, et avec d'autres excipients, donne au produit un aspect semi-solide. En termes de consistance et de cohésion, ses propriétés rhéologiques sont très sensibles aux facteurs de formule, à la concentration en carbomère et au procédé de fabrication (température et vitesse d'agitation). Ainsi, dans le cadre de ce travail, nous proposons de faire l'état de l'art sur les propriétés rhéologiques du carbopol en déterminant l'effet des propriétés physiques et chimiques sur eux.

ABSTRACT

Carbopol is a polymer commonly used as a thickener and stabilizer in pharmaceutical and cosmetic formulations. It is introduced in the form of a gel, and together with other excipients, gives the product a semi-solid appearance. In terms of consistency and cohesion, its rheological properties are very sensitive to formula factors, to the carbomer concentration and to the manufacturing process (temperature and speed of agitation). Thus, within the framework of this work, we propose to make the state of the art on the rheological properties of carbopol by determining the effect of the physical and chemical properties on them.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	1
REMERCIEMENTS	2
RÉSUMÉ.....	3
TABLE DES MATIÈRES	4
LISTE DES TABLEAUX.....	6
LISTE DES FIGURES.....	7
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	8
INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE 1 GENERALITE	11
1.1 Définition du Carbomère.....	11
1.2 Historique	12
1.3 Formule de préparation standardisée d'un hydrogel à base de carbopol	12
1.4 Applications des polymères de carbopol.....	14
1.4.1 La libération contrôlée et les formes de dosage solides	14
1.4.2 Suspensions orales.....	16
1.4.3 Bio-adhésives	16
1.4.4 Applications topiques.....	17
1.4.5 Soins bucco-dentaires.....	17
1.4.6 Masquage du goût de Carbopol.....	18
CHAPITRE 2 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES	19
2.1 Propriétés chimiques	19
2.1.1 Structure du carbopol	19
2.1.2 Fabrication et classement du carbopol.	20

2.1.3 Mécanismes.....	20
2.2 Propriétés physiques.....	21
CHAPITRE 3 EFFETS DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUE ET PHYSIQUE SUR LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE.....	23
3.1 Comportement rhéologique du carbopol.....	23
3.1.1 Modèle de Bingham [18].....	24
3.1.2 Modèle de Herschel-Bulkley [19].....	25
3.2 Effet des solvants	26
3.3 Effet de la concentration	28
3.4 Effet de PH.....	30
3.5 Caractérisation et choix de modèle théorique	34
CONCLUSION	38
RÉFÉRENCES.....	39

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: les propriétés physiques d'un carbopol.	22
Tableau 3-1: Lois rhéologiques des fluides indépendants du temps présentant une contrainte seuil	25
Tableau 3-2: Résultats expérimentaux de Meriem AMOURA et al. [27]	34
Tableau 3-3: Résultats expérimental de Kamel Berkache [24].....	35
Tableau 3-4: Résultats expérimentaux de Mohamed khelfallah pour $Ph=3.84$ [25].....	35
Tableau 3-5: Résultats expérimentaux de Mohamed Khelfallah pour un $Ph=7.83$ [25].....	35
Tableau 3-6: Présentation des trois facteurs statistiques pour chaque modèle par ordre	36

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: le carbopol en forme poudre.....	11
Figure 1-2: Procédé de préparation standardisée d'un hydrogel à base de carbopol	14
Figure 1-3: L'application du carbopol dans la libération contrôlée.....	15
Figure 1-4: L'application du carbopol dans les suspensions orales.....	16
Figure 1-5: Application topique du carbopol	17
Figure 1-6: L'application bucco-dentaire du carbopol	18
Figure 2-1: structure générale des polymères de carbopol.....	19
Figure 2-2: Modification de la structure du polymère de carbomère.....	21
Figure 3-1: Influence de la concentration en solvant et en polymère sur les essais de courbe d'écoulement : contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement [13].	27
Figure 3-2: Résultats des essais de balayage de l'amplitude de la contrainte pour trois dispersions de Carbopol : effets de la concentration et du solvant [13].....	28
Figure 3-3: Variation de la contrainte seuil en fonction de la concentration	29
Figure 3-4: Variation de la consistance en fonction de la concentration	30
Figure 3-5: Variation de l'indice de structure en fonction de la concentration	30
Figure 3-6: Micro structure de 3.0 % en poids de Carbopol 940 pour une gamme de pH [29].....	32
Figure 3-7: Variation de la contrainte seuil en fonction du pH.....	32
Figure 3-8: Variation de la consistance en fonction de pH	33
Figure 3-9: Variation de l'indice de structure en fonction de pH.....	33
Figure 3-10: Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement en cas des fortes concentrations	37
Figure 3-11: Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement en cas des faibles concentrations.....	37

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

C	La concentration de l'échantillon.
$D(\%)$	La dispersion.
G'	Module de conservation.
G''	Module de perte.
g	La gravité.
K	La consistance du fluide.
R	Coefficient de corrélation de Pearson.
Te	Coefficient de corrélation de Theil.
t	Temps.
T	Température.
Lbs	Pound, qui désigne le poids.
Ppm	Parties par million
γ	Déformation de cisaillement.
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement.
τ	Contrainte de cisaillement.
τ_c	Contrainte seuil.
\mathcal{V}	Viscosité cinématique.
\mathcal{N}	Nombre de points expérimentaux.
n	Indice de comportement du fluide
η_p	Viscosité apparente

INTRODUCTION

La plupart des produits de consommation d'aujourd'hui sont des produits formulés, c'est-à-dire des mélanges complexes de macromolécules, de lipides, de minéraux, d'épaississants et d'autres ingrédients.... Les propriétés physico-chimiques des mélanges et les procédés industriels utilisés pour les préparer permettent de préparer une série de produits formulés dont les propriétés répondent aux besoins des consommateurs. De plus, la plupart de ces produits sont composés d'ingrédients qui interagissent au niveau moléculaire. Interactions pouvant produire des structures particulières, dont les mécanismes dynamiques d'agrégation ou de séparation posent des défis considérables pour comprendre leur comportement sous écoulement. Par conséquent, en raison de ces couplages inter-échelles entre la physico-chimie des composants, les microstructures qu'ils forment et l'écoulement macroscopique, la rhéologie est l'outil central pour le développement de ces produits complexe [1].

La rhéologie est la science des matériaux en écoulement, elle étudie la déformation des objets lors de l'application de contraintes extérieures, en tenant compte de la vitesse de ces contraintes ou plus généralement de leurs évolutions dans le temps [2, 3]. son objectif est de décrire et d'expliquer les propriétés de matériaux au comportement particulier et intermédiaire entre celui du solide élastique parfait et celui du fluide newtonien (liquide visqueux) [4].

Un gel polymérique est un réseau tridimensionnel de polymères enchevêtrés, suspendus dans un fluide qui est le constituant majoritaire. Le terme carbopol désigne une famille d'hydrogels polymériques constitués de polymères à poids moléculaire élevé [5]. Le carbopol est généralement utilisé comme matériau modèle pour étudier les propriétés rhéologiques des matériaux à seuil [5, 6]. Car c'est un matériau à seuil quasi- idéal puisqu'il est très peu thixotrope [7]. De plus, il est stable chimiquement, facile à préparer, peu cher et propre.

Dans le cadre de ce travail, nous allons caractériser les propriétés chimiques et physiques du carbopol et montrer l'effet de certains paramètres externes, à savoir la température, la concentration et le pH sur leurs propriétés rhéologiques.

Ce travail se compose de trois chapitres :

Chapitre I : Généralités sur les carbopol. Ce chapitre est dédié à la définition générale de carbopol. Il apporte leurs applications dans le domaine pharmaceutique.

Chapitre II : Ce chapitre est une revue sur les propriétés chimiques et physiques du carbopol et leurs structures chimiques.

Chapitre III : Dans ce chapitre, on décrit les effets des propriétés chimique et physique sur le comportement rhéologique du carbopol en solution

Enfin en conclusion, nous rappellerons l'essentiel des résultats obtenus.

CHAPITRE 1 GENERALITE

« Tous coule » tel est le premier principe de la rhéologie, la variation des conditions appliquées à une substance entraîne automatiquement le changement de son état. Ce chapitre portera sur une gamme très large de fluides qui ont un comportement spécial face aux contraintes qui leurs sont appliquées, et dont la viscosité varie d'une manière différente des fluides dits Newtoniens dont on connaît les courbes d'écoulements, par opposition à ces derniers fluides sont appelés FLUIDES NON NEWTONIENS (FNN).

Le chapitre I nous permettra de définir un fluide de type non newtonien qui est le carbopol (carbomère) et de faire un inventaire de différentes applications et utilisations de carbopol qui existent dans différents domaines, on passera par un aperçu sur quelques historiques et formule standardisée de leur préparation.

1.1 Définition du Carbomères

Les carbomères sont des acides polyacryliques synthétiques à haut poids moléculaire réticulés avec de l'allyl-saccharose ou de l'allyl-pentaérythritol et contiennent entre 56 et 68 % de groupes acide carboxylique et 0,75%-2% d'agents de réticulation. Le poids moléculaire du carbomères est estimé entre 7×10^5 et 4×10^9 g/mol [1]. En tant que micro-gels réticulés de manière tridimensionnelle, les carbomères ne se dissolvent pas mais se gonflent de manière remarquable dans l'eau après neutralisation pour former un gel.

Selon le degré de réticulation et les conditions de fabrication, différents grades de carbomères sont disponibles. Chaque grade a sa propre signification et applicabilité dans les formes de dosage pharmaceutique.



Figure 1-1: Le carbopol en forme poudre

1.2 Historique

Selon B.W. Barry et M.C. Meyer [2], Les Carbopols (B.F. Goodrich Co.) ont été introduits au milieu ou à la fin des années 1950 en tant que groupe de gommes colloïdales hydrophiles ayant des propriétés épaississantes améliorées par rapport à celles des gommes d'origine (gommes naturelles). La nature synthétique de ces polymères, qui permet un contrôle étroit de la qualité et des propriétés d'épaississement et de mise en suspension marquées à des concentrations relativement faibles, a conduit à leur large utilisation dans les secteurs pharmaceutique et cosmétiques [2].

Harold P. et al.[3] ont déclaré que la présente invention à l'époque (des années cinquante) concerne la polymérisation de monomères de type carboxylique et, en particulier, à la production de polymères carboxyliques sensiblement insolubles dans l'eau et les solvants organiques.

Ils ont proposé jusqu'à 1957 de produire des polymères carboxyliques insolubles dans l'eau en polymérisant un monomère carboxylique tel que l'acide acrylique, l'acide maléique ou anhydride maléique, et autres, en présence d'un agent de réticulation tel que le di-vinyle benzène ; des di-esters insaturés tels que le maléate de di-allyle ou le diméthacrylate d'éthylèneglycol ; les éthers de di-allyle ou de di-vinyle et autres tels que décrits dans les brevets américains.

Les polymères carbopol ont été décrits pour la première fois dans la littérature scientifique en 1955 et ont été préparé et breveté pour la première fois en 1957 [3].

Depuis lors, de nombreuses formulations de comprimés à libération prolongée impliquant une matrice de carbomère ont été brevetées. Aujourd'hui, les polymères Carbopol sont largement acceptés dans presque toutes les formes de systèmes de dosage de médicaments, des comprimés à libération contrôlée et des suspensions orales à d'autres systèmes innovants d'administration de médicaments, ainsi que divers produits topiques [1].

1.3 Formule de préparation standardisée d'un hydrogel à base de carbopol

Afin de bénéficier efficacement de toutes les propriétés physiques apportées par le polymère Carbopol en poudre, telles qu'un mouillage rapide, une efficacité d'épaississement élevée et une excellente transparence, le plus important est d'atteindre la répétabilité de la mesure, qui doit être

traitée dans le strict respect de ce qui suit les étapes et le procédé de préparation du polymère. Les poudres dispersées de manière inégale ont tendance à former des grumeaux, ce qui entraîne des échantillons inégaux. Dans l'étude d'E. Di Giuseppe et al. [4] Ainsi que dans celle de Davaille et al.[5], Massmeyer et al. [6], ont procédé en suivant la recette ci-dessous, en tenant toujours compte des conseils de protection personnelle. Avant de commencer la préparation du polymère, il est conseillé de porter des gants, des lunettes et un masque. En effet, la poudre de Carbopol est très fine et certaines sont toxiques et/ou peuvent provoquer des irritations en cas de contact avec la peau ou les yeux ou en cas d'inhalation.

- ✚ L'eau distillée, dont le pH est proche de 7,0 et à température ambiante, est pesée dans un bécher en verre, tandis que la poudre de carbopol est pesée dans un plat de pesée antistatique en polystyrène ou un plat en verre pour éviter toute contamination et perte de poudre. Nous utilisons une balance analytique d'une précision de de $\pm 0,001$ g.
- ✚ Placez le bécher d'eau avec l'agitateur magnétique sur la base de mélange et démarrez l'agitateur à 150° rpm.
- ✚ Il faut faire attention à ne pas introduire de bulles dans la solution.

Avant de disperser la poudre dans l'eau, les gros morceaux de poudre sèche formés par l'électricité statique ou les conditions humides doivent être brisés.

- ✚ Laissez l'agitateur fonctionner jusqu'à la dispersion et l'hydratation totale de la poudre de carbopol dans l'eau.

Le temps de mouillage dépend de la quantité de poudre de polymère ajoutée, de la géométrie du bécher et de la température de l'eau.

Pour éviter l'évaporation ou l'absorption d'humidité, le bécher est couvert.

- ✚ Les échantillons ont été neutralisés pour atteindre approximativement un pH de 7. En fait, avant neutralisation, le pH du Carbopol dissous dans l'eau est d'environ 3-4. On utilise du NaOH (18%) pour la neutralisation, mais différents neutralisants, tels que la triéthanolamine (TEA), l'Aminométhyl Propanol, la tétrahydroxypropyl Ethylenediamine peuvent également être utilisés.
- ✚ Laissez l'échantillon remuer pendant 30 minutes [4].

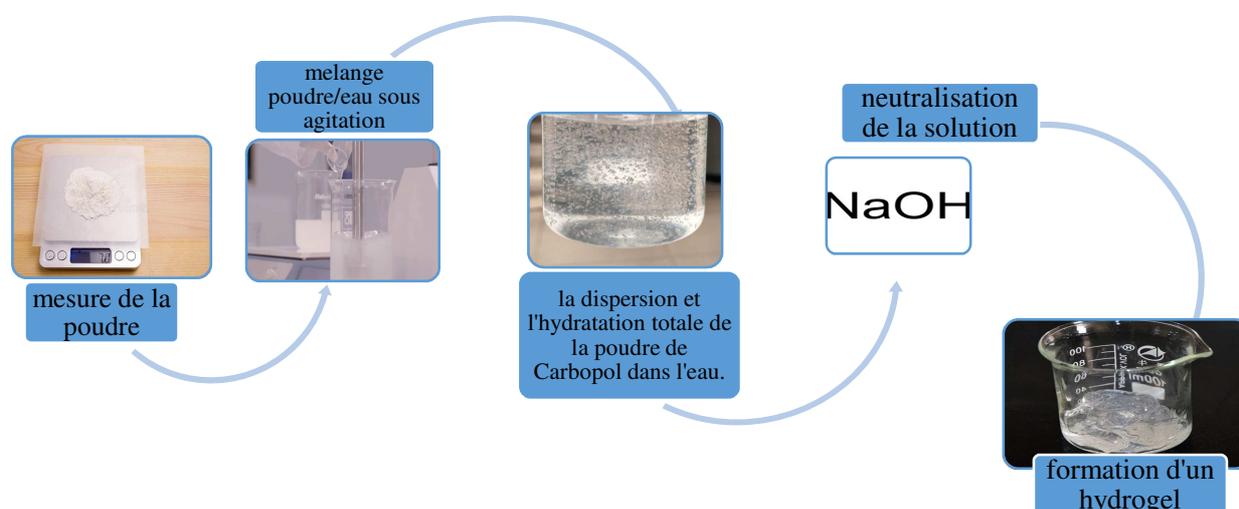


Figure 1-2: Procédé de préparation standardisée d'un hydrogel à base de carbopol

1.4 Applications des polymères de carbopol

Les polymères gonflables dans l'eau de carbopol sont utilisés dans une variété d'applications pharmaceutiques pour fournir une libération contrôlée de comprimés et une bio-adhésion dans des applications orales, ophtalmiques, intestinales, nasales, vaginales et rectales. S'épaissit à de très faibles concentrations pour produire une large gamme de caractéristiques de viscosité et d'écoulement dans les lotions topiques, les crèmes et les gels, les suspensions orales et les réservoirs de gel transdermiques. Plusieurs propriétés du carbopol le rendent potentiellement précieux comme excipient pharmaceutique dans de nombreuses applications [3], telles que :

1.4.1 La libération contrôlée et les formes de dosage solides

Le carbopol est utilisé dans les formulations de dosage solide à libération contrôlée depuis les quatre dernières décennies. Le nombre de fabricants commercialisant des comprimés à libération contrôlée utilisant le carbopol augmente considérablement au cours de la période récente de développement. Les formulations de comprimés utilisant des polymères de carbopol ont démontré une cinétique de libération d'ordre zéro et proche de l'ordre zéro. Ces polymères sont efficaces à de faibles concentrations (moins de 10 %). Ils présentent néanmoins des caractéristiques de gonflement extrêmement rapides et efficaces dans le liquide gastrique simulé

et le liquide intestinal simulé. Les polymères de carbopol produisent des comprimés d'une excellente dureté et d'une faible friabilité. Ces polymères peuvent être formulés avec succès dans une variété de formes de comprimés différentes, y compris les comprimés traditionnels à avaler, les comprimés à mâcher, les comprimés buccaux, les comprimés sublinguaux, les comprimés effervescents et les suppositoires, offrant des propriétés de libération contrôlée ainsi que de bonnes caractéristiques de liaison [3].

Les carbomères présentent des temps de dissolution plus longs à des concentrations plus faibles que les autres excipients. En raison de ces facteurs, les polymères de carbopol ont une plus grande portée dans la formulation des formes de dosage. Comme les polymères carbopol gonflent rapidement dans l'eau et absorbent de grandes quantités, pour éviter l'utilisation de solvants inflammables, le compactage au rouleau est utilisé comme méthode pour préparer une nouvelle forme de polymère carbopol 71G NF. Le polymère 71G NF de carbopol est un additif à libération contrôlée utile et polyvalent pour les formulations de comprimés en compression directe [3].

De cette façon, les carbomères agissent comme des agents de libération contrôlée efficaces pour les comprimés matriciels et améliorent également la biodisponibilité de certains médicaments. Ils agissent comme des liants efficaces dans les processus de granulation par voie sèche ou humide, car seul le polymère granulaire (carbopol 71G NF) est disponible pour la formulation par compression directe [3, 7].



Figure 1-3: L'application du carbopol dans la libération contrôlée

1.4.2 Suspensions orales

Depuis de nombreuses années, les polymères de carbopol sont largement utilisés dans les suspensions orales pour épaissir, modifier les propriétés d'écoulement, mettre en suspension des ingrédients insolubles et assurer la bio-adhésion. L'intérêt de ces polymères est qu'ils éliminent le problème de la décantation, même à de faibles concentrations. Comme les polymères de carbopol gonflent lorsqu'ils sont hydratés et neutralisés, ils forment une dispersion colloïdale. Ils sont très efficaces à faible concentration et assurent la stabilité à long terme de la suspension dans une large gamme de pH. Ils peuvent également être utilisés pour augmenter la viscosité et masquer le goût amer de certains médicaments [3, 7].



Figure 1-4: L'application du carbopol dans les suspensions orales

1.4.3 Bio-adhésives

De nombreux polymères hydrophiles adhèrent à la surface du mucus car ils attirent l'eau de la couche de gel de mucus qui adhère à la surface épithéliale. Il s'agit du mécanisme d'adhésion le plus simple et il a été défini comme " l'adhésion par hydratation ". Différents types d'adhésion, comme la liaison hydrogène entre le polymère adhésif et le substrat (c'est-à-dire le mucus), impliquent une adhésion muqueuse au niveau moléculaire. Il a été prouvé que le polymère de carbopol forme une liaison forte avec les muqueuses, ce qui entraîne une forte bio-adhérence. De nombreux produits oraux et topiques commerciaux actuellement à l'étude ont été formulés avec des polymères de carbopol car ils offrent de nombreux avantages dans les formulations bio-adhésives. En plus d'une excellente force d'adhésion, ils réduisent également la concentration en

principes actifs, favorisent l'observance du traitement par le patient et augmentent la biodisponibilité de certains médicaments [3, 7].

1.4.4 Applications topiques

Les carbomères étant sûrs et efficaces, non sensibilisants et n'ayant aucun effet sur l'activité biologique du médicament, ils sont bien adaptés aux formulations aqueuses des formes de dosage topiques. Ils offrent d'excellentes propriétés d'épaississement, de mise en suspension et d'émulsification pour les formulations topiques.

Des produits présentant une large gamme de viscosités et de propriétés d'écoulement ont été formulés et commercialisés avec succès. Les polymères de carbopol sont utilisés pour suspendre de façon permanente les ingrédients actifs dans les réservoirs transdermiques ainsi que dans les gels et les crèmes topiques [3, 7].



Figure 1-5: Application topique du carbopol

1.4.5 Soins bucco-dentaires

Les polymères de carbopol confèrent plusieurs caractéristiques souhaitables aux formulations de dentifrice comme la viscosité, la valeur de rendement, la faible thixotropie et la clarté. La fonction principale des polymères est de conférer de la viscosité à de très faibles concentrations pour épaissir un système. La mise en suspension d'abrasifs et d'actifs solides est réalisée grâce à l'augmentation de la valeur de rendement à de faibles concentrations de polymères. La combinaison de la capacité des polymères de carbopol à créer une valeur de contrainte seuil avec une faible thixotropie permet d'obtenir un ruban de dentifrice propre et non filandreux. D'un point de vue esthétique et pratique, cela signifie que les formulations de dentifrice à base de carbopol

sont pompables, laissent un minimum de résidus solides sur le bord du tube, tiennent bien sur la brosse et peuvent être utilisées dans des formulations claires [3, 7].



Figure 1-6: L'application bucco-dentaire du carbopol

1.4.6 Masquage du goût de Carbopol

Le polymère de carbopol est largement utilisé dans la formulation et le développement du masquage du goût des ingrédients pharmaceutiques actifs amers, car plus de 50% de la formulation pharmaceutique a un goût amer et pour convaincre le patient et les patients pédiatriques plus précisément, il faut masquer le goût amer avec une méthode appropriée. Ainsi, le carbomère-934 et le carbomère-970 ont été utilisés pour masquer le goût [7].

CHAPITRE 2 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES

La révolution qui a connu le monde industriel et l'importance qu'ont suscitée les sciences des matériaux a donné un autre élan à la rhéologie. La nécessité technologique de décrire le comportement des nouveaux matériaux qui ont fait leurs apparitions tels que les carbomères, le monde scientifique a répondu à l'appel à travers la caractérisation des propriétés chimiques et physiques, on essayant d'établir une relation entre eux et les propriétés rhéologique.

2.1 Propriétés chimiques

2.1.1 Structure du carbopol

Les polymères de carbopol sont proposés sous la forme de poudres sèches, blanches et gonflées (100% d'efficacité). Les groupes carboxyle fournis par le squelette d'acide acrylique du polymère sont responsables de nombreux avantages du produit. Les polymères de carbopol ont un poids équivalent en moyenne de 76 par groupe carboxyle.

Lorsque la poudre est dispersée dans l'eau, chaque molécule de polymère de carbopol gonfle jusqu'à 1000 fois son volume initial (diamètre de l'ordre de 10). Lee et al, Oppong et de Bruyn, formant une dispersion semblable à un mucilage (avec un pH acide ~ 3), et forme un gel lorsqu'elle est neutralisée.

En effet, La présence d'agents neutralisants (NaOH), provoque la création de charges négatives le long du squelette du polymère en raison de l'ionisation des groupes acide carboxylique (par exemple Kebiche et al. Ketz et al. [8] qui favorisent la réticulation des molécules de polymère gonflées [4].

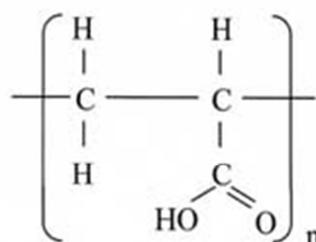


Figure 2-1: Structure générale des polymères de carbopol

2.1.2 Fabrication et classement du carbopol :

Les polymères de carbopol sont fabriqués par un processus de réticulation. Selon le degré de réticulation et les conditions de fabrication, différentes qualités de Carbopol peuvent être fournies. Chaque grade est important pour son utilité dans une forme galénique. Le carbopol 934P est réticulé avec du saccharose allylique et polymérisé dans le solvant benzène. Le carbopol 71G, 971P, 974P sont réticulés avec de l'allyl pentaérythritol et polymérisés dans l'acétate d'éthyle. Le poly-carbophile est un polymère réticulé avec du di-éthylène glycol et polymérisé dans un solvant benzène. Tous les polymères préparés dans l'acétate d'éthyle sont neutralisés avec 1 à 3 % d'hydroxyde de potassium. Bien que le carbopol 971P et le carbopol 974P soient préparés par le même procédé dans des conditions similaires, la différence entre eux est que la teneur en agent de réticulation du carbopol 971P est légèrement inférieure à celle du carbopol 974P [3].

2.1.3 Mécanismes.

Une molécule de ces polymères à l'état de poudre sèche est étroitement enroulée, ce qui limite sa capacité d'épaississement. Lorsqu'elle est dispersée dans l'eau, la molécule commence à s'hydrater et à se dérouler légèrement, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité. Cependant, pour obtenir les meilleures performances possibles avec le polymère, la molécule doit être complètement déroulée. Il existe deux mécanismes par lesquels la molécule peut se dérouler complètement, ce qui permet d'obtenir des performances maximales en matière d'épaississement, de formation et de stabilisation d'émulsions ou de bio-adhésion. Le mécanisme le plus couramment utilisé consiste à neutraliser le polymère avec une base appropriée. La neutralisation ionise le polymère de carbopol, générant des charges négatives le long du squelette du polymère. Les répulsions des charges négatives similaires font que la molécule se déroule complètement en une structure étendue. Cette réaction est rapide et permet d'obtenir des performances efficaces. Elle se fait facilement avec de l'hydroxyde de sodium ou de potassium ou des bases aminées comme le Tris (tris (hydroxy-méthyl / aminométhane)). Les systèmes de solvants moins polaires ou non polaires doivent être neutralisés uniquement avec des amines [3].

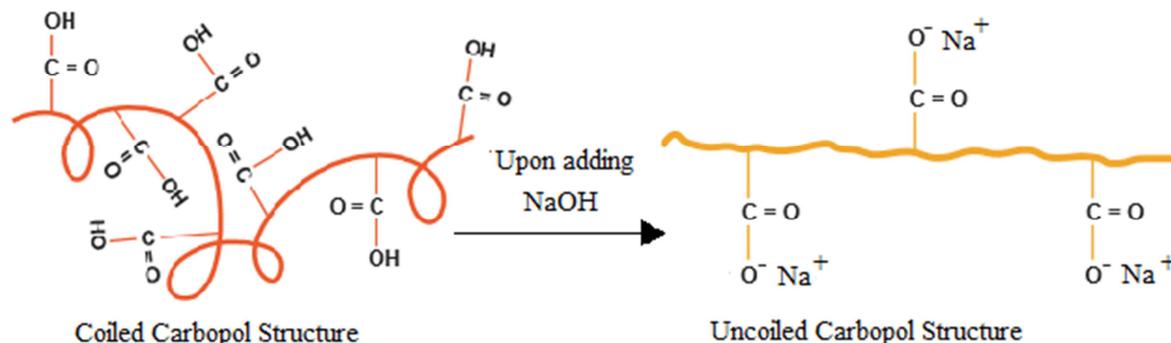


Figure 2-2: Modification de la structure du polymère de carbomère

2.2 Propriétés physiques

La nature tridimensionnelle de ces polymères confère certaines caractéristiques uniques, telles que l'inertie biologique, que l'on ne trouve pas dans des polymères linéaires similaires. Les résines de carbopol sont des substances hydrophiles qui ne sont pas solubles dans l'eau. Au contraire, ces polymères gonflent lorsqu'ils sont dispersés dans l'eau, formant une dispersion colloïdale, semblable à un mucilage.

Les polymères de carbopol ont une très bonne propriété d'absorption de l'eau. Ils gonflent dans l'eau jusqu'à 1000 fois leur volume d'origine et 10 fois leur diamètre d'origine pour former un gel lorsqu'ils sont exposés à un environnement de pH supérieur à 4,0 jusqu'à 6,8. Comme le pKa de ces polymères est compris entre $6,0 \pm 0,5$, le groupement carboxylate sur le squelette du polymère s'ionise, ce qui entraîne une répulsion entre les charges négatives, ce qui ajoute au gonflement du polymère. La température de transition vitreuse des polymères de carbopol est de 105°C (221°F) sous forme de poudre. Cependant, la température de transition vitreuse diminue de manière significative lorsque le polymère entre en contact avec de l'eau. Cela conduit au gonflement du polymère [3].

Les propriétés physiques et chimiques des polymères de carbopol sont présentées dans le tableau suivant :

Aspect	Polymère blanc, pelucheux et légèrement acide.
Densité en vrac	Environ 208 kg/m^3 (13 lbs.).
Gravité spécifique	1.41
Teneur en humidité	2,0 % maximum

Teneur en humidité à l'équilibre	8-10% (à 50% d'humidité relative)
PKa	6.0 ± 0.5
pH de la dispersion d'eau à 1,0	2.5 - 3.0
pH d'une dispersion aqueuse à 0,5	2.7 - 3.5
Poids équivalent	76 ± 4
Teneur en cendres	0,009 ppm (moyenne)
Température de transition vitreuse	100-105 °C (212-221F)

Tableau 2-1:les propriétés physiques d'un carbopol.

CHAPITRE 3 EFFETS DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUE ET PHYSIQUE SUR LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE

Une transition solide-liquide caractérisée par une déformation seuil unique suppose un seuil bien défini sous lequel le comportement du carbopol est purement solide et au-delà duquel il se comporte comme un liquide purement visqueux. Cette notion reste contradictoire avec l'existence d'un régime de comportement intermédiaire entre le solide et le liquide pour lequel cohabitent des effets élastiques et des effets visqueux. Malgré la « simplicité » de ce matériau carbopol, la prise en compte de la transition solide-liquide dans les modèles reste donc insuffisante.

La première préoccupation dans l'étude des comportements et des types de fluides non newtoniens est la détermination des relations rhéologiques d'état pour un fluide en écoulement ou bien les lois de comportement qui sont les approches mathématiques aidant à décrire la cinématique de l'écoulement en fonction de l'état de contrainte auquel est soumis le fluide. Le choix d'une loi de comportement dépend à la fois du fluide sujet à l'étude et de la nature de l'écoulement. Cette loi doit être capable d'interpréter correctement et avec une précision et fidélité maximales le comportement du fluide en incluant tous les paramètres qui influent sur le processus d'écoulement.

3.1 Comportement rhéologique du carbopol :

Ce matériau dit « simple » est couramment décrit par une contrainte seuil au-dessous de laquelle le matériau est solide et au-delà de laquelle il est liquide. Ainsi, le comportement rhéologique du matériau en régime permanent au-delà du seuil est généralement décrit par un modèle d'Herschel- Bulkley [9-12]. Sous le seuil, le modèle de Kelvin-Voigt est utilisé pour décrire le comportement macroscopique du matériau [13].

Les modèles de la littérature imposent donc souvent l'existence d'un seuil de contrainte bien défini, et une transition abrupte entre les régimes solide et liquide.

Il est recommandé de décrire le comportement du Carbopol de trois manières en fonction de la pression qui s'exerce sur lui [14]. Nous citons les trois régimes de comportement :

- ✚ Un régime solide purement Hookéen aux faibles contraintes.

- ✚ Un régime intermédiaire correspondant à une coexistence entre un comportement purement solide et un régime purement liquide.
- ✚ Un régime visqueux généralement décrit par un modèle d'Herschel-Bulkley [15].

Fall et al. [16] confirment l'existence d'une zone intermédiaire entre un comportement purement solide et un comportement purement liquide, et remet en question la définition d'une contrainte seuil unique.

Baudez et Coussot [17] ont étudié le comportement rhéologique du gel de carbopol par reconstruction du profil des déformations. Ils ont observé dans les allures obtenues que durant les premiers instants du cisaillement, le gel de carbopol se déforme de manière homogène. Pour un temps inférieur à 0.1s, les courbes de déformation en fonction de la position dans l'entrefer sont parallèles, ce qui est caractéristique d'un comportement de type viscoélastique linéaire.

En revanche, aux temps longs, le comportement du gel n'est plus homogène au sein de l'entrefer. Aux abords du mobile, le gel s'écoule en régime permanent. En revanche, lorsqu'on s'éloigne du mobile, celle-ci est de plus en plus solide. On remarque de plus, que la transition entre l'état solide et l'état liquide est progressive et continue, donc le carbopol se comporte comme un fluide viscoplastique.

La formalisation mathématique des modèles rhéologiques de chaque comportement est obtenue soit par des relations empiriques basées sur l'observation expérimentale de l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ ou bien par des lois théoriques plus formelles et plus satisfaisantes concordantes avec les résultats expérimentaux. On peut tomber sur plusieurs équations rhéologiques d'état qui décrivent la même catégorie de fluide, mais qui utilisent un nombre différent de paramètres et qui couvrent des plages différentes de taux de cisaillements, on trouvera dans les sections suivantes une présentation des différents modèles mathématiques proposés pour décrire le comportement de ce carbopol.

3.1.1 Modèle de Bingham [18]

Le modèle de Bingham est un modèle à deux paramètres caractérisant un comportement solide indéformable ou rigide parfait pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil τ_c et un

comportement de fluide newtonien de viscosité plastique η_p au-delà de la contrainte seuil,

$$\tau = \tau_p + \eta_p \dot{\gamma}^n \quad \text{Si} \quad \tau \geq \tau_c \quad (1.1)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \text{Si} \quad \tau < \tau_c \quad (1.2)$$

3.1.2 Modèle de Herschel-Bulkley [19]

Le modèle de Herschel-Bulkley combine les effets de plasticité semblable au modèle de Bingham, avec le comportement non newtonien en loi Puissance pour les contraintes supérieurs à la contrainte seuil $\tau \geq \tau_c$

$$\tau = \tau_c + k \dot{\gamma}^n \quad \text{Si} \quad \tau \geq \tau_c \quad (1.3)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \text{Si} \quad \tau < \tau_c \quad (1.4)$$

Nous pouvons citer aussi les modèles de :

Casson [20]:

$$\begin{aligned} \sqrt{\tau} &= \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta \dot{\gamma}} & \text{si} & \quad \tau \geq \tau_c \\ \dot{\gamma} &= 0 & \text{si} & \quad \tau < \tau_c \end{aligned} \quad (1.5)$$

Casson modifié [21]:

$$\begin{aligned} \sqrt{\tau} &= \sqrt{\tau_c} + \sqrt{k \dot{\gamma}^n} & \text{si} & \quad \tau \geq \tau_c \\ \dot{\gamma} &= 0 & \text{si} & \quad \tau < \tau_c \end{aligned} \quad (1.6)$$

Ces modèles sont valables pour une gamme de cisaillement limitée. A partir d'une certaine valeur du taux de cisaillement la viscosité apparente est considérée nulle ou infinie.

Modèle	Loi Rhéologique	Paramètres Caractéristiques
Bingham [18]	$\tau = \tau_p + \eta_p \dot{\gamma}^n$	η_p, τ_c
Herschel-Bulkley [19]	$\tau = \tau_c + k \dot{\gamma}^n$	τ_c, k, n
Casson [20]	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta \dot{\gamma}}$	τ_c, η_p
Casson modifié [21]	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{k \dot{\gamma}^n}$	τ_c, k, n

Tableau 3-1: Lois rhéologiques des fluides indépendants du temps présentant une contrainte seuil

3.2 Effet des solvants

Mohammad T et al. [22], ont constaté que la plupart des études utilisent l'eau comme solvant, et il existe quelques rapports sur les systèmes hydro-alcooliques. À notre connaissance, aucune étude n'a fait état d'une caractérisation rhéologique approfondie des carbomères dans les systèmes de solvants couramment utilisés dans les applications pharmaceutiques. Le choix du solvant est important car des solvants comme le glycérol et le propylène glycol peuvent modifier les caractéristiques de liaison hydrogène entre l'eau, le solvant et le polymère, affectant ainsi le gonflement et la viscoélasticité du polymère.

Ils ont préparé des gels aqueux de différents pH en dissolvant des polymères de carbopol réticulés dans un système de co-solvants comprenant l'eau, le propylène glycol et le glycérol et en neutralisant ensuite les groupes carboxyliques des polymères avec de la triéthanolamine (TEA).

Les courbes d'écoulement obtenues à différentes températures indiquent que les microgels de carbopol présentent un comportement beaucoup plus pseudoplastique (indice de loi de puissance inférieur à 1) par rapport aux gels de carbopol dissous uniquement dans l'eau [12].

Priscilla R et al. [23] ont fait des études sur l'influence du type de solvant sur les propriétés rhéologiques du carbopol, en effet ils ont préparé 2 dispersion de carbopol 980 l'une en utilisant l'eau comme solvant et l'autre l'eau/glycérol (60 % de glycérol et de 40 % d'eau) [13].

En comparant les dispersions aqueuses avec les dispersions dans l'eau/glycérol pour la même concentration de Carbopol, il est démontré que la dispersion dans l'eau/glycérol possède une contrainte seuil d'écoulement et des modules plus faibles, alors que l'indice de puissance est plus grand et que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre est plus long.

Plusieurs tests sont appliqués à la dispersion de carbopol tel que : Tests de fluage, Ils montrent que les deux dispersions possèdent des contraintes seuils statiques similaires, à savoir entre 4 et 5 Pa pour la dispersion dans l'eau/glycérol et entre 3,5 et 4 Pa pour la dispersion aqueuse.

On peut voir sur la Figure suivante que la courbe d'écoulement pour la dispersion aqueuse à 0,125 % en poids se situe bien au-dessus de celle de la dispersion à 0,125 % en poids dans l'eau/glycérol, ce qui démontre qu'à la même, concentration de Carbopol, celle avec un solvant plus visqueux, possède un niveau de viscosité significativement plus faible. De plus, la dispersion

dans l'eau/glycérol possède un indice de puissance plus élevé que la dispersion aqueuse, et donc la première est moins pseudoplastique que la seconde.

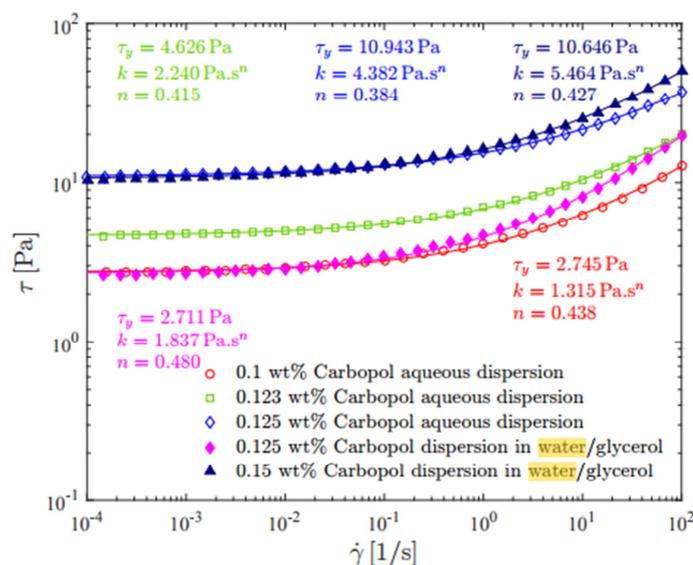


Figure 3-1: Influence de la concentration en solvant et en polymère sur les essais de courbe d'écoulement : contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement [13].

En comparant maintenant les courbes d'écoulement de deux dispersions ayant la même contrainte seuil (dispersion aqueuse à 0,1 % en poids et dispersion à 0,125 % en poids dans l'eau/glycérol ; et dispersion aqueuse à 0,125 % en poids et dispersion à 0,15 % en poids dans l'eau/glycérol), les dispersions dans l'eau/glycérol possèdent un niveau de viscosité supérieur à celui des dispersions aqueuses correspondantes, comme on peut l'observer directement sur la Figure précédente [13].

Concernant l'influence du solvant sur le module complexe, Ils constatent que la courbe de la dispersion de carbopol eau/glycérol se situe en dessous des courbes des deux dispersions aqueuses, malgré le fait que sa concentration en carbopol soit la plus élevée, illustrant que la présence de glycérol réduit le module complexe. Pour les dispersions, cette réduction indique que le glycérol conduit à une structure moins élastique. La présence de glycérol augmente légèrement le module de perte (non montré), conséquence du fait que le glycérol est plus visqueux que l'eau. Il est intéressant d'observer que la dispersion aqueuse de Carbopol à 0,1 % en poids et la dispersion de carbopol à 0,125 % en poids dans l'eau/glycérol ont été conçues pour posséder la même contrainte seuil [13].

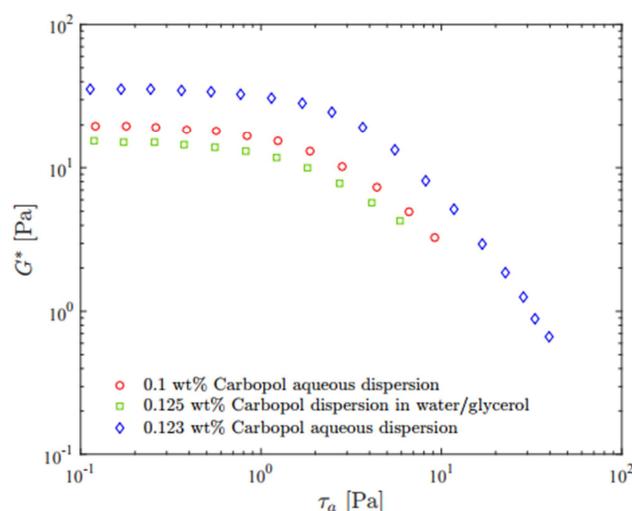


Figure 3-2: Résultats des essais de balayage de l'amplitude de la contrainte pour trois dispersions de Carbopol : effets de la concentration et du solvant [13].

3.3 Effet de la concentration

M.J.C. Fresno et al. [24], ont constaté que l'influence de la concentration en polymère, du pH et du Co-solvant est sur le développement du carbopol, et par conséquent [2] sur le comportement d'écoulement et les propriétés mécaniques des gels hydro-alcooliques du carbopol [24].

Dans le cas des études de l'effet de concentration sur les propriétés rhéologiques des gels à base de carbopol, les travaux théoriques et expérimentaux de A. Hadj Sadok et al. [25] montrent que le carbopol influe positivement sur l'augmentation de la concentration.

En effet l'accroissement de la concentration en carbopol, engendre un effet positif de la vitesse de mélange sur la rigidité du réseau polymérique. Ceci est dû au nombre important de macromolécules qui ne peut que s'enchevêtrer avec l'augmentation de la vitesse et de la température. Il résulte dans tous les cas de figure une augmentation de module de conservation [25].

Ketz et al. [8] confirment que en utilisant un taux de cisaillement constant, une contrainte de cisaillement constante et des expériences oscillatoires dynamiques, la contrainte d'écoulement a augmenté avec la concentration mais le rendement s'est produit à une contrainte de cisaillement critique indépendamment de la concentration.

La contrainte seuil dépend de la concentration en carbopol. En effet, Uhlherr et al. ont démontré une augmentation du seuil de contrainte avec la concentration en Carbopol [26]. Piau [10] puis Gutowski et al. [27] ont de plus mis en évidence une absence de seuil pour les contraintes les plus faibles. Il existe donc une concentration critique sous laquelle le matériau ne présente pas de seuil, et au-delà de laquelle un seuil de contrainte apparaît.

E. Di Giuseppe et al. [4] ont maintenu la température constante à $T = 23 \text{ °C}$ et la concentration de la poudre varie systématiquement d'un minimum de 0,1 à un maximum de 1,0 % en poids afin d'étudier les effets de la concentration sur la rhéologie des échantillons. Les échantillons connaissent une augmentation de ~ 2 ordres de grandeur des valeurs de viscosité en fonction du taux de cisaillement avec une augmentation du taux de cisaillement.

La gamme viscoélastique linéaire augmente avec la concentration. Les valeurs du plateau G' augmentent d'un facteur 5 de 0,1 à 0,5 % pour un facteur 2 de 0,5 à 1,0 % en poids. G'' augmente à un taux plus faible que G' , c'est-à-dire que la différence entre G' et G'' augmente avec la concentration. Ce comportement est confirmé par l'angle de perte (Di Giuseppe et al.) défini comme le $\arctan(G''/G')$, qui diminue avec la concentration [4].

Dans notre travail du PFE on a utilisé le carbopol 990. En étudiant l'effet des concentrations sur les propriétés rhéologique : le contrainte seuil, la consistance et l'indice de structure.

Nous avons obtenus les courbes suivantes :

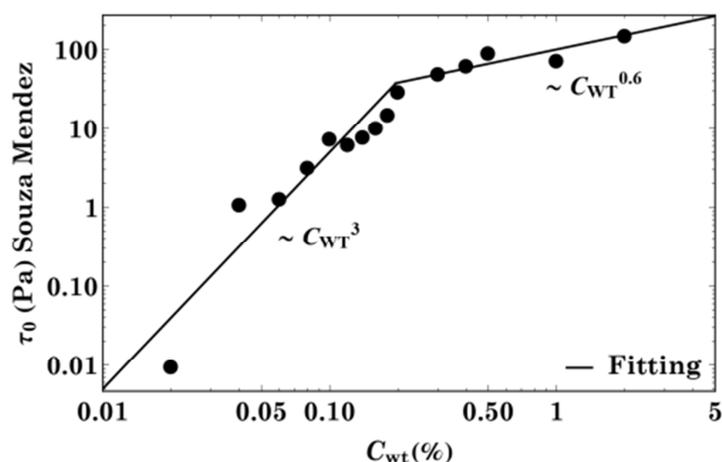


Figure 3-3: la variation de la contrainte seuil en fonction de la concentration

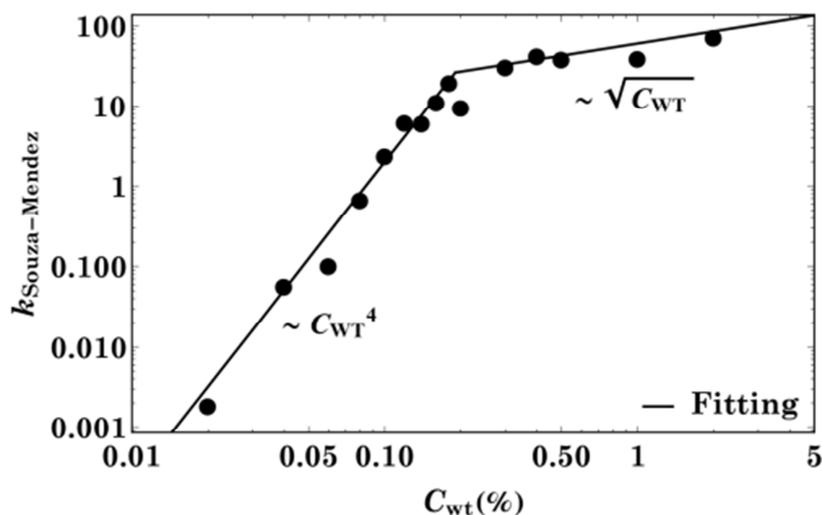


Figure 3-4: la variation de la consistance en fonction de la concentration

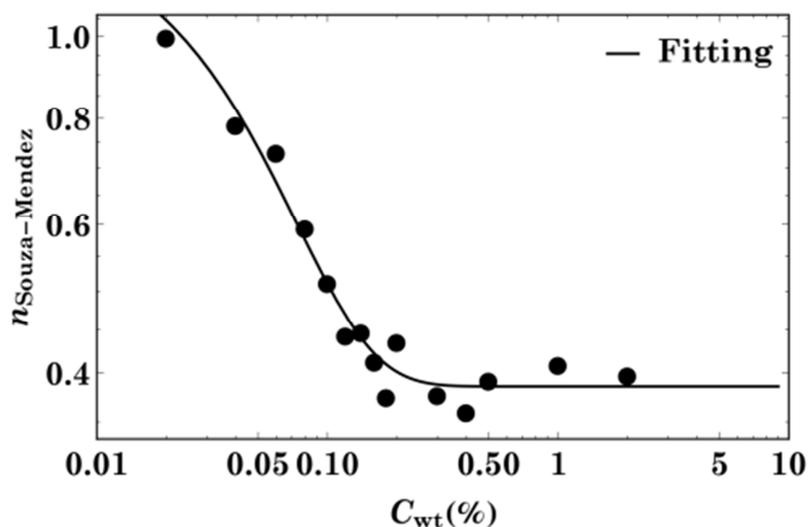


Figure 3-5: la variation de l'indice de structure en fonction de la concentration

De forts effets de concentrations sont également observés, nous avons conclu que les échantillons à plus faibles concentrations atteignent la limite de remplissage de l'espace bien tard que les échantillons à forte concentrations.

3.4 Effet de PH

Le pH et, par conséquent, la procédure de neutralisation, influencent fortement la réponse de l'échantillon à la contrainte ou à la déformation appliquée. Habituellement, le carboxypol est

neutralisé afin d'activer une efficacité de viscosité, une contrainte seuil et une élasticité maximales. Les échantillons non neutralisés ont un pH compris entre 2,5 et 3,5 et présentent des viscosités très faibles et aucune contrainte seuil d'écoulement.

La quantité de neutralisant qui est ajoutée dépend du degré d'épaississement que le modélisateur veut obtenir. Après avoir augmenté avec le pH, la viscosité commence à diminuer pour des valeurs de pH supérieures à 9,0.

En fait, l'ajout d'une grande quantité de neutralisant entraîne un excès d'électrolytes qui produit l'humidification des répulsions électrostatiques (Lubrizon) [4].

Afin de connaître l'effet du pH sur le seuil de contrainte du fluide utilisé, K. Berkache [28] a réalisé plusieurs tests qui lui ont permis de déterminer le seuil de contrainte à différentes valeurs de pH.

Il a remarqué que le seuil d'écoulement est très sensible en zone alcaline (le seuil de contrainte chute brutalement entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 7,5$), en revanche, le seuil est légèrement affecté en zone acide [28].

A concentration constante égale à 0,05 % et à différentes valeurs de pH, M. Khelfallah [21] a remarqué que la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement se comporte de manière quasi linéaire, avec une pente négative, ce qui permet de dire que l'on a un amincissement par cisaillement, la pente de la courbe est la plus grande pour les valeurs de pH 7 et 8, et les rhéogrammes à différentes valeurs de pH montrent que la valeur du pH du fluide épais est comprise entre pH 7 et pH 8 [21].

Mohammad reza Shafiei et al. [29] ont déclaré que différentes concentrations de carbopol entraînent des contraintes d'écoulements absolues différentes, mais ces différentes concentrations maintiennent les mêmes tendances générales dans la relation entre le pH et la contrainte d'écoulement. Et ils ont ajouté que pour les mélanges à des concentrations plus élevées avec un pH compris entre 2,1 et 3,9, la contrainte linéaire est à son maximum, puis diminue avec l'augmentation du pH tel que pour les concentrations plus faibles, le pH le plus bas de 2,7 est un mélange de carbopol et d'eau qui n'est pas neutralisé, et par conséquent la contrainte d'écoulement est beaucoup plus faible que la gamme des contraintes d'écoulement pour les autres mélanges de pH et avec l'augmentation du pH à 3, la contrainte seuil augmente de plusieurs ordres de

grandeur, au-delà desquels les mélanges montrent à nouveau une augmentation puis une diminution parabolique de la limite d'élasticité en fonction du pH.

De même que pour la contrainte seuil, en augmentant le pH, la viscosité augmente et atteint un maximum, puis diminue. La viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, ce qui reflète le comportement rhéofluidifiant [29].

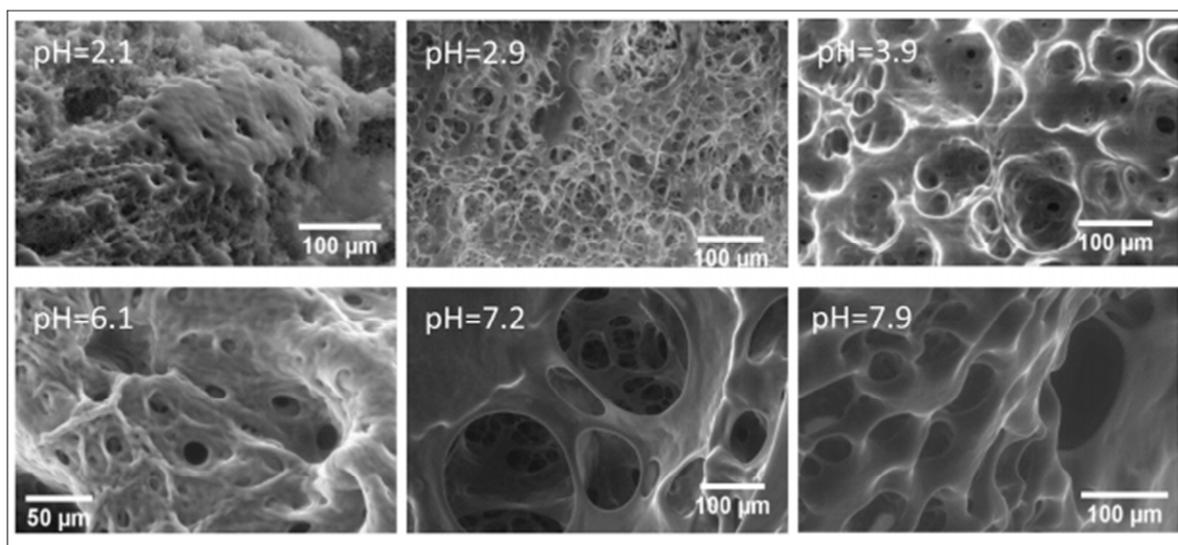


Figure 3-6: Microstructure de 3.0 % en poids de carbopol 940 pour une gamme de pH [29]

Les régressions obtenus de notre PFE sous l'effet de pH sont les suivants :

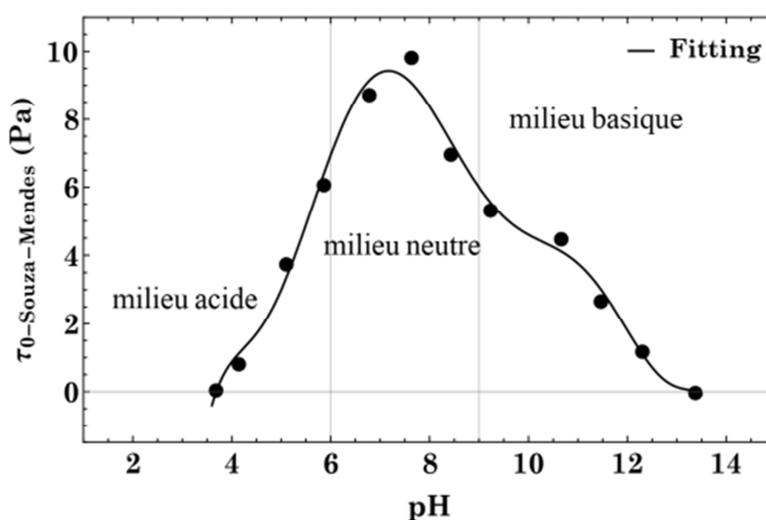


Figure 3-7: Variation de la contrainte seuil en fonction du pH

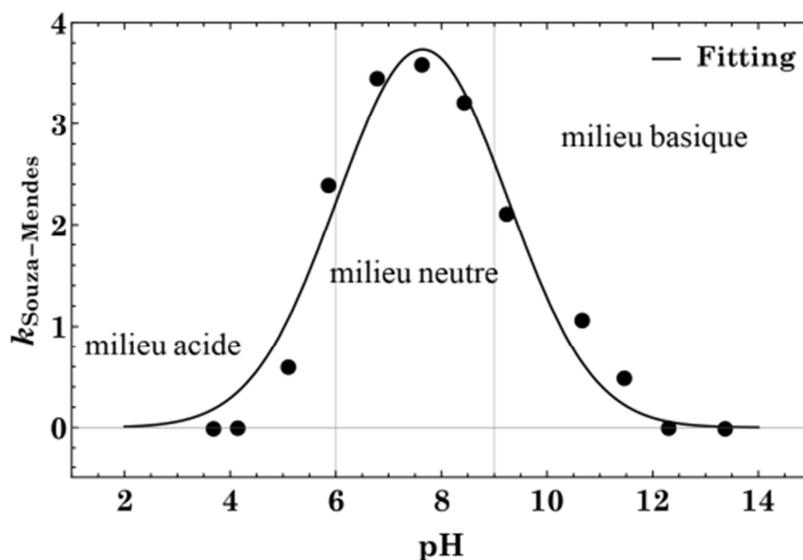


Figure 3-8: Variation de la consistance en fonction du pH

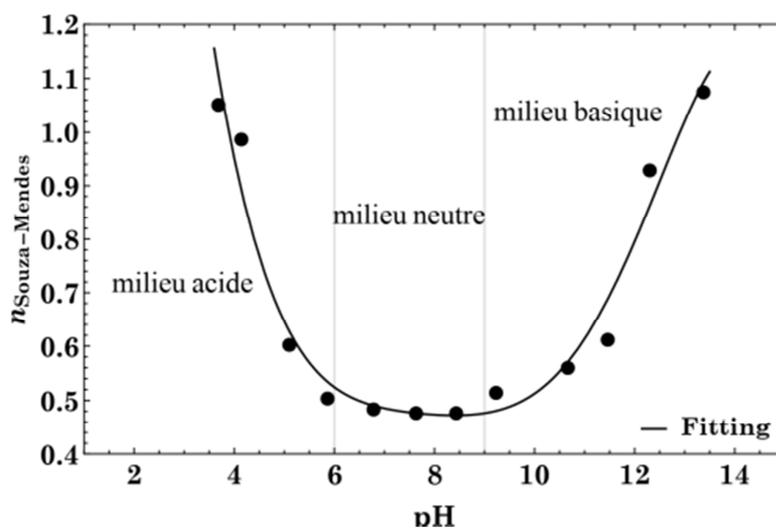


Figure 3-9: Variation de l'indice de structure en fonction de pH

Nos données montrent les valeurs les plus élevées de la contrainte seuil à des valeurs de pH intermédiaires pour la concentration utilisée. Cette tendance à l'augmentation de la contrainte seuil avec l'augmentation de la concentration à pH constant soutient l'idée d'un effet de blocage dû à une fraction volumique plus élevée à un pH plus élevé.

3.5 Caractérisation et choix de modèle théorique

Il est nécessaire de trouver un modèle théorique qui puisse expliquer le comportement rhéologique du fluide utilisé et déterminer une loi de comportement claire pour les applications ultérieures.

Afin de comparer différents modèles pouvant représenter correctement la solution utilisée, les chercheurs utilisent des statistiques telles que la dispersion, le coefficient de Theil et le coefficient de Pearson.

Meriem AMOURA1 et al. [30] ont proposé d'effectuer une caractérisation rhéologique fine d'un matériau modèle à seuil (Carbopol 940) en utilisant une approche phénoménologique qui utilise des modèles classiques de comportement : Casson : Casson (1959), Casson généralisé : Benhadid et al. (1988) et Herschel-Bulkley : Charm et al. (1967). Ces modèles intègrent un ou plusieurs paramètres caractéristiques du fluide ou du type de comportement. Ces modèles supposent que la structure des fluides est stable, donc le temps d'application de la contrainte ou du cisaillement n'influe pas sur le modèle. A partir des courbes d'écoulement ils ont déduit la viscosité apparente, viscosité plastique et le seuil d'écoulement par régression des moindres carrés. Comme il s'agit d'un système d'équations fortement non linéaires, une méthode d'optimisation développée par Vigne (1980) a été employée.

La méthode qu'ils ont adoptée pour la détermination du seuil d'écoulement, consiste à extrapoler la courbe $\tau = f(\dot{\gamma})$ en régime permanent vers les faibles gradients de vitesse. A partir du calcul de la dispersion : le modèle pour lequel la dispersion est la plus faible est celui d'Herschel-Bulkley (Tableau 1) avec $0.76\% \leq D \leq 2.4\%$ [30].

Concentration (%)	0.06	0.08	0.1	0.15	0.2
Relation de Casson généralisée	1.20	2.20	2.70	1.01	0.85
Loi de Casson	2.40	3.07	4.11	4.46	3.77
Loi d'Herschel-Bulkley	0.96	1.44	2.40	0.95	0.76

Tableau 3-2: Tableau n° : résultats expérimental de Meriem AMOURA1 et al. [27]

K. Berkache et M. Khelfallah ont adopté les mêmes méthodes pour identifier le modèle théorique adéquat, en calculent les trois paramètres. Leurs résultats ont montré dans les tableaux suivants :

Modèle	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
Dispersion %	5,33756	0,46728	3,37517
Coefficient de Teil %	0,08705	0,01038	0,05898
Coefficient de Pearson %	0,96647	0,99907	0,98085

Tableau 3-3:résultats expérimental de la thèse de K. Berkache [24].

D'après les résultats de K. Berkache, le modèle pour lequel la dispersion D et le coefficient de Theil les plus faibles est celui d'Herschel-Bulkley.

La différence entre la valeur expérimentale et la valeur donnée par les modèles rhéologiques (valeur prédite) est inacceptable si $\mathfrak{R} < 0.9975$ [28].

Alors on peut voir aisément que le modèle de Herschel-Bulkley est celui qui a un coefficient de Pearson supérieur à 0,9975.

Le choix de k. Berkache s'est porté sur le modèle de Herschel-Bulkley à trois paramètres. Ce modèle traduit convenablement l'évolution du caractère non newtonien du fluide de travail à contrainte seuil sur une large gamme de vitesses de cisaillement [28].

Les résultats de M. Khelfallah sont les suivants :

Modèle	Casson modifié	Herschel-Bulkley	Casson généralisé	loi Puissance
Dispersion %	15,086	0,522	9,012	4,025
Coefficient de Teil	3,47E-04	1,10E-06	1,26E-05	1,55E-06
Coefficient de Pearson	7,37E-04	3,70E-05	3,70E-05	4,84E-05

Tableau 3-4:Résultats de M. Khelfallah (2007) pour pH=3.84 [25].

Modèle	Casson modifié	Herschel-Bulkley	Casson généralisé	loi Puissance
Dispersion	0,801	2,02	7,121	8,697
Coefficient de Teil	4,10E-05	9,68E-05	1,71E-02	1,02E-03
Coefficient de Pearson	5,78E-05	1,37E-04	1,57E-04	7,71E-04

Tableau 3-5:Résultats de M. Khelfallah (2007) Pour un Ph=7.83 [25].

D'après ces résultats, M. Khelfallah [21] a remarqué que tous les modèles empiriques mentionnés sont plus ou moins adaptés d'un point de vue statistique pour modéliser ces solutions, à l'exception du modèle de Bingham. Les modèles de Herschel-Bulkley et de Casson généralisé montrent de bonnes estimations sur toute la gamme du pH.

Il a montré que pour un pH au voisinage de 3.8 le comportement pourrait être décrit par une loi Puissance et pour un pH proche de 7 il a dit qu'on a une présence d'une contrainte seuil et le comportement viscoplastique pourrait être décrit par Herschel-Bulkley ou Casson généralisé. Il a conclu que le modèle de Casson généralisé est le plus indiqué [21].

Dans notre travail de projet de fin d'étude nous avons fait des tests rhéologiques sur le carbopol 990 tels que les résultats obtenus sont illustré dans le tableau suivant :

	Herschel-bulkey	Papanastasiou	Mitsoulis	Benhadid	Souza-Mendes
Dispersion Di	4	3	1	2	2
Coefficient de Teil Te	1	4	3	2	2
Coefficient de Pearson R	3	4	2	1	1
Score final	8	11	6	5	5

Tableau 3-6: Présentation des trois facteurs statistiques pour chaque modèle par ordre

D'après les résultats suivants nous remarquons que les modèles de Souza-Mendes et Benhadid sont les plus fiables pour représenter la loi de comportement de notre hydrogel parce que le choix du modèle se base sur la prise en considération des trois facteurs à la fois. Pour cela, nous avons ordonné les valeurs de chaque coefficient pour chaque modèle dans le tableau 3-6 et le modèle qui a le minimum de point est celui le plus fiable pour la description du comportement de notre fluide test.

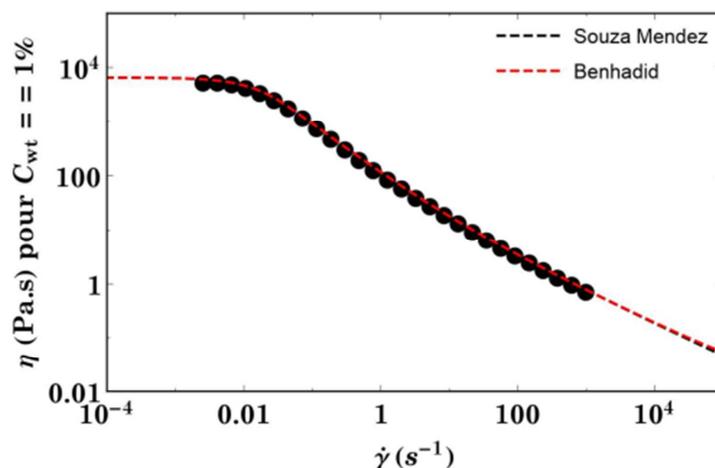


Figure 3-10: Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement en cas des fortes concentrations

Pour trancher cet histoire de choix entre les deux modèles, nous avons tracé la courbe d'écoulement, donnant la viscosité en fonction du taux de cisaillement, pour une concentration faible du polymère dont on peut dire que le modèle de Souza-Mendes décrit mieux les résultats expérimentaux pour les faibles concentrations.

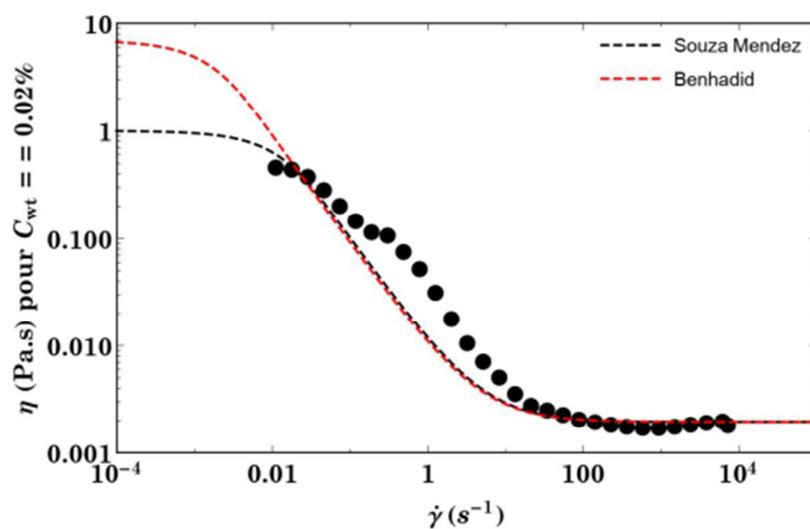


Figure 3-11: Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement en cas des faibles concentrations

CONCLUSION

La maîtrise du procédé de fabrication des gels à base de polymère, reste une tâche difficile pour le formulateur, vu le nombre important de facteurs susceptibles de porter des modifications sur leur comportement rhéologique. D'où la nécessité d'analyser les effets de ces facteurs et leurs interactions, à l'image des concentrations des éléments figurés, leur pH et le solvant de dissolution. Il faut donc souligner que les gels de carbopol sont en fait des systèmes complexes ou le couplage entre les propriétés physicochimiques et thermo-rhéologiques n'est pas parfaitement élucidé.

Le protocole de caractérisation mis au point dans ce travail permet d'identifier et de choisir le modèle qui convient le mieux au fluide utilisé dans chaque étude de carbopol. D'après les résultats obtenus d'études antérieures on conclut que les polymères en carbopol présente un comportement non newtonien de type viscoplastique décrit par des équations d'états son comportement rhéologique, cette loi de comportement est celle de Souza-Mendes.

RÉFÉRENCES

1. Puranik, P.P.a.P.K., *Carbopol Polymers: A Versatile Polymer for Pharmaceutical Applications*. 2010. **3**(3): p. 672-675.
2. Barry, B.W. and M.C. Meyer, *The rheological properties of carbopol gels I. Continuous shear and creep properties of carbopol gels*. *International Journal of Pharmaceutics*, 1979. **2**(1): p. 1-25.
3. Harold P. Brown, A., Ohio, assignor to The B.F. Goodrich Company, New York, N. Y., a corporatical of New York *Carboxilic polymer*. 1957: USA.
4. Di Giuseppe, E., et al., *Characterization of Carbopol® hydrogel rheology for experimental tectonics and geodynamics*. *Tectonophysics*, 2015. **642**: p. 29-45.
5. Lebrun, T., et al., *Thermal evolution of an early magma ocean in interaction with the atmosphere*. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2013. **118**(6): p. 1155-1176.
6. Davaille, A., et al., *Thermal instabilities in a yield stress fluid: existence and morphology*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2013. **193**: p. 144-153.
7. R. Priyanka , R.S.P., *Carbopol 71G-NF polymer –The next pillar of oral solid dosage form*. *Magna Scientia Advanced Research and Reviews*, 24 October 2020 **3**.
8. Ketz, R.J., R.K. Prud'homme, and W.W. Graessley, *Rheology of concentrated microgel solutions*. *Rheologica Acta*, 1988. **27**(5): p. 531-539.
9. Oppong, F.K. and J.R. de Bruyn, *Diffusion of microscopic tracer particles in a yield-stress fluid*. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 2007. **142**(1-3): p. 104-111.
10. Piau, J., *Carbopol gels: Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges: Meso-and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws*. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 2007. **144**(1): p. 1-29.
11. Coussot, P., et al., *Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2009. **158**(1-3): p. 85-90.
12. Divoux, T., et al., *Transient shear banding in a simple yield stress fluid*. *Physical review letters*, 2010. **104**(20): p. 208301.

13. Benmouffok-Benbelkacem, G., et al., *Non-linear viscoelasticity and temporal behavior of typical yield stress fluids: Carbopol, xanthan and ketchup*. *Rheologica acta*, 2010. **49**(3): p. 305-314.
14. Putz, A.M. and T.I. Burghilea, *The solid–fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel*. *Rheologica Acta*, 2009. **48**(6): p. 673-689.
15. Dimitriou, C.J., R.H. Ewoldt, and G.H. McKinley, *Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress)*. *Journal of Rheology*, 2013. **57**(1): p. 27-70.
16. Fall, A., *Rhéophysique des fluides complexes: écoulement et blocage de suspensions*. 2008, Université Paris-Diderot-Paris VII.
17. Baudez, J.-C., A. Ayol, and P. Coussot, *Practical determination of the rheological behavior of pasty biosolids*. *Journal of environmental management*, 2004. **72**(3): p. 181-188.
18. Bingham, E.C., *Fluidity and plasticity*. Vol. 2. 1922: McGraw-Hill.
19. Herschel, W.H. and R. Bulkley, *Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen*. *Kolloid-Zeitschrift*, 1926. **39**(4): p. 291-300.
20. Casson, N., *A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type*. *Rheology of disperse systems*, 1959.
21. Khelfallah, M., *Caractérisation de l'écoulement d'un fluide binghamien dans une conduite cylindrique*. 2007.
22. Islam, M.T., et al., *Rheological characterization of topical carbomer gels neutralized to different pH*. *Pharmaceutical research*, 2004. **21**(7): p. 1192-1199.
23. R Vargas, P., et al., *Rheological characterization of carbopol® dispersions in water and in water/glycerol solutions*. *Fluids*, 2019. **4**(1): p. 3.
24. Fresno, M.J.C., A.D. Ramírez, and M.M. Jiménez, *Systematic study of the flow behaviour and mechanical properties of Carbopol® Ultrez™ 10 hydroalcoholic gels*. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2002. **54**(3): p. 329-335.
25. Sadok, A., N. Moulai-Mostefa, and A. Bouda, *Etude de l'influence des facteurs de formulation sur les propriétés viscoélastiques d'un gel à base de Carbopol*. 2013(Viol. 26 (2013)).

26. Uhlherr, P.H.T., et al., *The shear-induced solid–liquid transition in yield stress materials with chemically different structures*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2005. **125**(2-3): p. 101-119.
27. Gutowski, I.A., et al., *Scaling and mesostructure of Carbopol dispersions*. Rheologica acta, 2012. **51**(5): p. 441-450.
28. Berkache, K., *Caractérisation de l'écoulement d'un fluide à contrainte seuil dans une conduite axisymétrique avec sténose*. 2010, USTHB.
29. Shafiei, M., M. Balhoff, and N.W. Hayman, *Chemical and microstructural controls on viscoplasticity in Carbopol hydrogel*. Polymer, 2018. **139**: p. 44-51.
30. Amoura, M., N. Zeraibi, and M. Gareche. *Etude comparative de modèles rhéologiques. Application au Carbopol 940*. in *Congrès français de mécanique*. 2007. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie.