

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de La Génie Industrielle



جامعة عباس لغرور خنشلة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الهندسة الصناعية

## Mémoire de Master

No. Réf. : 06./06/2016

Domaine : Science Technique  
Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Réalisé par :

M./Melle : Nouar Hanen et Latreche Ouahiba  
Thème

## Utilisation des argiles et biopolymères dans la libération des médicaments

*Soutenu le .02 / 06 / 2016 devant la commission d'examen composée de :*

M.	MEKHLOUFI	Directeur du Mémoire
M.	JAFALI	Examineur
M.	MEKHLOUF	Examineur



Université Abbas LAGHROUR Khenchela  
Faculté de Sciences & de Technologie  
Département de Sciences & Techniques  
جامعة عباس لغرور خنشلة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم العلوم والتقنيات



N° Série :.....

## Mémoire de fin d'études

*Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)*

**Spécialité : Génie des procédés**

**Option : Génie industrielle**

### Utilisation des argiles et biopolymères dans la libération des médicaments

Réalisé par : - **Nouar Hanene**  
- **Latreche Ouahiba**

Dirigé par : **M.Mekhloufi**

Présenté le **06/06/2016**

# *Remerciements*

Tout d'abord, nous remercions Dieu, notre créateur de nous avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

Nous adressons un grand remerciement à notre encadreur Mr. Makhloufi Salim qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et son investissement du début à la fin de ce travail.

Nous tenons également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance.

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui ont participé à la réalisation de ce mémoire. Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

# DEDICACE

*Au meilleur des pères*

*A ma très chère maman*

*Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté*

*A qui je dois tout*

*A ma sœur et mes frères*

*A qui je souhaite un avenir radieux plein de*

*Réussite*

*A mes Amies*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Letrache Ouahiba*

# DEDICACE

*Au meilleur des pères*

*A ma très chère maman*

*Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté*

*A qui je dois tout*

*A ma sœur et mes frères*

*A qui je souhaite un avenir radieux plein de*

*Réussite*

*A mes Amies*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Nouar Hanen*

## Listes des Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre 1 : Généralité sur les argiles</b>	
<b>I .Généralités</b>	<b>05</b>
<b>I.2 Structure des argiles</b>	<b>06</b>
<b>I.3 Propriétés des argiles</b>	<b>06</b>
<b>I.4 Types structuraux et classification des argiles</b>	<b>06</b>
<b>I.5 Composition d'argiles</b>	<b>09</b>
<b>I.6 La surface spécifique</b>	<b>10</b>
<b>I.7 La composition chimique</b>	<b>10</b>
<b>I.8 Roches argileuses</b>	<b>12</b>
<b>I.9 Utilisation et usages</b>	<b>14</b>
<b>I.10 Argiles médicinales</b>	<b>14</b>
<b>I.11 Autres utilisations</b>	<b>15</b>
<b>I.12 Sous quelle forme utiliser l'argile ?</b>	<b>16</b>
<b>I.13 Principales actions de l'argile</b>	<b>17</b>
<b>I.14 Conclusions</b>	<b>18</b>
<b>Chapitre 2 : Généralités sur les polymères</b>	
<b>II.1.1 Généralités</b>	<b>20</b>
<b>II.1.2 Définition :</b>	<b>21</b>
<b>II.1.3 Nomenclature des polymères :</b>	<b>21</b>
<b>II.1.4 propriétés des polymères</b>	<b>22</b>
<b>II.1.5 Classification des polymères :</b>	<b>23</b>
<b>II.1.5.1 Selon leur origine</b>	<b>23</b>
<b>II.1.5.2 Selon leur domaine d'application</b>	<b>24</b>

<b>II.1.5.3 Selon leur structure (dimensionnalité)</b>	<b>24</b>
<b>II.1.6 structure des polymères</b>	<b>26</b>
<b>II.1.6.1 polymères linéaires</b>	<b>26</b>
<b>II.1.6.2 polymères ramifiés</b>	<b>27</b>
<b>I II.1.6.3 polymères réticulés</b>	<b>27</b>
<b>II.1.6.4 polymères amorphes et polymères cristallisés</b>	<b>28</b>
<b>II.1.8 Propriétés physiques des polymères :</b>	<b>29</b>
<b>II.1.8.1 Propriétés thermiques :</b>	<b>29</b>
<b>II.1.9 Applications des polymères :</b>	<b>29</b>
<b>II.1.10 Synthèse et caractéristiques des polymères</b>	<b>31</b>
<b>II.1.11 Polymérisation</b>	<b>32</b>
<b>II.2 biopolymères</b>	<b>33</b>
<b>II.2.1 Qu'est ce qu'un biopolymères ?</b>	<b>34</b>
<b>II.2.2 Définitions</b>	<b>34</b>
<b>II.2.3 Les enjeux des biopolymères</b>	<b>34</b>
<b>II.2.4 Avantages/Inconvénients des biopolymères</b>	<b>35</b>
<b>II.2.4 Familles de biopolymères</b>	<b>36</b>
<b>II.2.6 Exemples sur les biopolymères</b>	<b>37</b>
<b>II.2.6.1 Les polysaccharides</b>	<b>37</b>
<b>II.2.6.2 La cellulose</b>	<b>37</b>
<b>II.2.7 Les biopolymères d'origine bactérienne</b>	<b>38</b>
<b>II.2.8 Les biopolymères synthétiques</b>	<b>38</b>
<b>II.2.9 Les propriétés des biopolymères</b>	<b>38</b>
<b>II.2.10 Résumé sur les biopolymères</b>	<b>39</b>
<b>II.2.10.1 Type de biopolymères</b>	<b>39</b>
<b>II.2.10.2 Application médicales</b>	<b>40</b>

<b>II.2.10.3 Application agricoles</b>	<b>40</b>
<b>Chapitre 3 : Argiles, biopolymères utilisées en domaines pharmaceutique</b>	
<b>III.1.Argiles utilisées en domaines pharmaceutique</b>	<b>43</b>
<b>III.1.Le kaolin</b>	<b>44</b>
<b>III.1.1.Propriétés physico-chimiques</b>	<b>44</b>
<b>III.1.2.Applications :</b>	<b>44</b>
<b>III.1.2.1.En médecine</b>	<b>44</b>
<b>III.1.2.2.Cosmétiques et produits pharmaceutiques:</b>	<b>44</b>
<b>III-1.2 La montmorillonite</b>	<b>44</b>
<b>III.1.2.1.Structure</b>	<b>44</b>
<b>III.1.2.Applications</b>	<b>45</b>
<b>III.1.2.1.Pharmaceutique</b>	<b>45</b>
<b>III.1.3.La bentonite</b>	<b>46</b>
<b>III.1.3.1.Propriétés :</b>	<b>46</b>
<b>III.1.3.2.Applications</b>	<b>47</b>
<b>III.1.4.Les smectites</b>	<b>48</b>
<b>III.1.4.1.Propriétés</b>	<b>49</b>
<b>III.1.4.2. Applications</b>	<b>49</b>
<b>III.1.4.2.1.En médecin</b>	<b>50</b>
<b>III.1.5 Les chlorites</b>	<b>50</b>
<b>III.1.5 .1.Caractéristiques physico-chimiques</b>	<b>51</b>
<b>III.1.6. Les Hydroxydes doubles laminaires</b>	<b>52</b>
<b>III.1.6.1.Structure</b>	<b>52</b>
<b>III.1.6.2.Application</b>	<b>53</b>
<b>III.2.Biopolymères utilisées en domaines pharmaceutique</b>	<b>54</b>

<b>III.2.1.Cyclodextrines :</b>	<b>54</b>
<b>III.2.1.1.Applications En pharmacologie</b>	<b>55</b>
<b>III.2.2. L'amidon</b>	<b>55</b>
<b>III.2.2.1. Composition et structure moléculaire</b>	<b>55</b>
<b>III.2.2.2. Propriétés</b>	<b>56</b>
<b>III.2.2.3. Application</b>	<b>57</b>
<b>III.2.3.Le chitosane</b>	<b>57</b>
<b>III.2.3.Propriétés physico-chimiques</b>	<b>57</b>
<b>III.2.2.Applications Pharmacie</b>	<b>58</b>
<b>III.2.4.Les alginates</b>	<b>58</b>
<b>III.2.4.1.Propriétés</b>	<b>59</b>
<b>III.2.4.1.Application</b>	<b>60</b>
<b>III.2.5.Le PLA (acide polylactique)</b>	<b>60</b>
<b>III.1.5.14.3 Propriétés</b>	<b>60</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>64</b>
<b>Références</b>	<b>67</b>

## Listes des figures

<b>Figure I.1</b> Kaolinite (MEB)	<b>7</b>
<b>Figure I.2</b> Illite (MEB)	<b>7</b>
<b>Figure I.3</b> des chlorites	<b>7</b>
<b>Figure I.4</b> des smectites	<b>9</b>
<b>Figure I.5</b> des vermiculites	<b>10</b>
<b>Figure I.6</b> représente la composition d'argile	<b>10</b>
<b>Figure I.7</b> de composition chimique	<b>12</b>
<b>Figure I.8</b> Structure des minéraux argileux	<b>14</b>
<b>Fig. II.1.1</b> : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.	<b>21</b>
<b>Figure II.1.2</b> Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.	<b>25</b>
<b>Figure II.1.3</b> Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel, ici le carbone graphite.	<b>25</b>
<b>Figure II.1.4</b> Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.	<b>26</b>
<b>Figure II.1.5</b> polymères linéaires	<b>27</b>
<b>Figure II.1.6</b> Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)	<b>27</b>
<b>Figure II.1.7</b> : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes	<b>28</b>
<b>Figure II.1.8</b> Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé	<b>28</b>
<b>Figure II.1.9</b> Différentes formes de polymères.	<b>31</b>
<b>Figure II.2.4</b> : Synthèse d'acide lactique à partir d'amidon	<b>38</b>
<b>Figure II.2.5</b> organisme des différentes familles de biopolymères.	<b>40</b>

<b>Figure III-1</b> :structure chimique de kaolin	<b>44</b>
<b>Figure III-2</b> : Image représente la forme physique de kaolin	<b>45</b>
<b>Figure III.3:</b> Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.	<b>46</b>
<b>Figure 111.4:</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite.	<b>46</b>
<b>Figure III.5</b> : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate	<b>48</b>
<b>Figure III.6.</b> : Structure chimique de smectite	<b>49</b>
<b>Figure III.7</b> : Exemple d'un chlorite	<b>51</b>
<b>Figure III.8:</b> Représentation schématique de la structure d'une phase HDL	<b>52</b>
<b>Figure III.9: Présentation générale des HDL.</b>	<b>53</b>
<b>Figure III.10. Structures tridimensionnelles des cyclodextrines naturelles, avec de haut en bas.</b>	<b>54</b>
<b>Figure III.11</b> :Structure chimique d'amidon	<b>56</b>
<b>Figure III.12</b> : Structure chimique du chitosane	<b>57</b>
<b>III.13</b> : Structure chimique alginate	<b>59</b>
<b>Figure III.14</b> : structure chimique de PLA (acide poly lactique)	<b>60</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.2</b> récapitulatif des argiles	<b>13</b>
<b>: Tableau I.1</b> Comparaison entre différentes argiles	<b>15</b>
<b>Tableau II.2.1</b> Principaux secteurs d'applications des matières plastiques	<b>29</b>
<b>Tableau : II.2.2</b> Grandes classes de biopolymères (Jarroux, 2012)	<b>33</b>
<b>Tableau II.1.1: Les domaines d'application des polymères.</b>	<b>35</b>
<b>Tableau III.1</b> Applications médicales des biopolymères	<b>62</b>

## Liste des abréviations

Al<sup>+3</sup> : Ion d'aluminium

AG : Argile de Gare Amar

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Oxyde d'aluminium

Ca<sup>++</sup> : Ion de calcium

C<sub>d</sub> : Indice de correction due au de flocculant

C.E.C : Capacité d'échange cationique (meq/100g)

C<sub>m</sub> : Correction due au ménisque

C<sub>t</sub> : Correction due à la variation de température au cours de l'essai.

D : Diamètre (m)

G : Potentiel de gonflement

I<sub>p</sub> : Indice de plasticité

K<sup>+</sup> : Ion de potassium

Mg<sup>+2</sup> : Ion de magnésium

N : Nombre d'Avogadro

Na<sup>+</sup> : Ion de sodium

O<sup>-2</sup> : Ion d'oxygène

Si<sup>+4</sup> : Ion de silicium

SiO<sub>2</sub> : Oxyde de silicone

Sst : Surface spécifique totale (m<sup>2</sup>/g)

TG : Argile de Touggourt

TM : Argile de Timgad

T-O : Tétraédrique- octaédrique

T-O-T : Tétraédrique- octaédrique- Tétraédrique

T-O-T-O : Tétraédrique- octaédrique- Tétraédrique- octaédrique

U : Vitesse (m/s)

V<sub>B</sub> : Volume (ml)

w : Teneur en eau (%)

w<sub>L</sub> : Limite de liquidité (%)

w<sub>P</sub> : Limite de plasticité (%)

OH : Hydroxydes

Fe<sup>+2</sup> : Ion de fer

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

### INTRODUCTION GENERALE

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité immédiate des argiles expliquent leurs grandes utilisations à travers les temps.

Au début du 18<sup>ème</sup> siècle, le concept d'argile a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le Kaolin ; c'est juste au 20<sup>ème</sup> siècle et grâce aux travaux effectués en diffraction de rayons X et en granulométrie que les chercheurs ont pu donner la définition correcte de l'argile.

De nos jours l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, connaît un nouvel essor dans la construction, dans la céramique industrielle et artisanale, dans l'industrie pharmaceutique et dans la poterie.

Les matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables.

Les critères de choix des utilisateurs sont moins liés à la composition chimique globale des matériaux argileux qu'à leurs comportements pendant les différentes étapes de la fabrication des produits céramiques.

Les minéraux argileux et les argiles sont étudiés dans de nombreux domaines tel que: céramique, agriculture.... Pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse ...). Les ingénieurs pétroliers, déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation), les ingénieurs civils, s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matière industrielle (réfractaires, matériaux de construction), tandis que les agronomes, analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

Ce travail traite des polymères et plus précisément de leur utilité dans les matériaux composites de haute performance. Tandis que les fondamentaux des composites existent depuis l'époque biblique, les premiers travaux expérimentaux sur les polymères furent effectués en 1811, suivi au long du XIX<sup>e</sup> de leur utilisation dans les composites.

Un polymère est une large molécule composée de répétitions de plus petites unités nommées monomères liés généralement par des liaisons covalentes. Ces polymères peuvent être comparés aux spaghettis. Selon leur type, certains polymères peuvent être utilisés comme matrice dans les composites, comme l'époxy ou le polyester. Les composites sont des matériaux composés de deux phases, le renfort, un arrangement de fibres rigides, et la matrice, dans notre cas des polymères.

Dans ce travail, en premier lieu je présente des notions théoriques de base sur chacune des deux phases composant les composites et les applications faites de ces matériaux. En deuxième lieu je test expérimentalement les composites et l'époxy pour déterminer quelques propriétés mécaniques fondamentales. Ceci pour comprendre le rôle de chaque phase et l'utilisation de ces composites dans les domaines nécessitant des matériaux de très haute performances. Pour terminer je compare quelques matériaux dont les composites et l'alu. Ce dernier étant actuellement le matériau le plus répandu dans l'aéronautique.

On aura dans cette modes mémoire généralement les chapitres suivantes :

**Chapitre 1** : notion sur les argiles

- généralité sur les argiles
- définition
- propriétés chimiques
- types d'argiles

**Chapitre 2** : généralité sur les polymères

- généralité sur les polymères
- définition
- propriétés chimiques
- composition chimiques

**Chapitre 3** : est basé sur l'utilisation des argiles et polymères dans la libération des médicaments.

# **Chapitre 1**

## **Généralité sur les argiles**

**I. Généralités**

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité immédiate des argiles expliquent leurs grandes utilisations à travers les temps.

Au début du 18<sup>ème</sup> siècle, le concept d'argile a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le Kaolin ; c'est juste au 20<sup>ème</sup> siècle et grâce aux travaux effectués en diffraction de rayons X et en granulométrie que les chercheurs ont pu donner la définition correcte de l'argile.

Donc l'argile est une roche sédimentaire meuble, provenant de la décomposition d'espèces minérales appelée « feldspaths » composés principalement de silicate d'alumine, elle est imperméable, grasse au toucher et elle peut-être facilement façonnée lorsqu'elle est imbibée d'eau. On la retrouve généralement dans le sous-sol à un mètre de profondeur. Elle est composée de nombreux minéraux, tels que : silice, aluminium ; magnésium ; calcium ; fer ; phosphore ; sodium ; potassium ; cuivre ; zinc ; sélénium ; cobalt ; manganèse ; de la chaux.

Il peut désigner:

- Des minéraux de structures et propriétés particulières ;
- Des roches argileuses composées pour l'essentiel de ses minéraux ;
- La partie la plus fine ( $< 2\mu\text{m}$ ) d'une analyse granulométrique d'un sol meuble, bien que des cristaux des minéraux argileux puissent être plus gros que  $2\mu\text{m}$  et que ceux des autres éléments, comme le quartz, puissent être plus petits.

Les minérales argiles sont fondamentalement constituées de silicium, aluminium, Oxygène et ions hydroxyles. Ce sont des phyllosilicates d'alumine hydratés, le préfixe « phyllo » désignant des minéraux qui prennent des formes de feuillets.

**I.2 Structure des argiles**

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium). Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.

**I.3 Propriétés des argiles**

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Velde, 1995). La surface relative augmente avec la diminution du

diamètre. La surface des minéraux argileux est supérieure celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe.

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales :

- formes et surfaces spécifiques.
- capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.
- multiples possibilités d'échanges cationiques.
- activité des argiles.

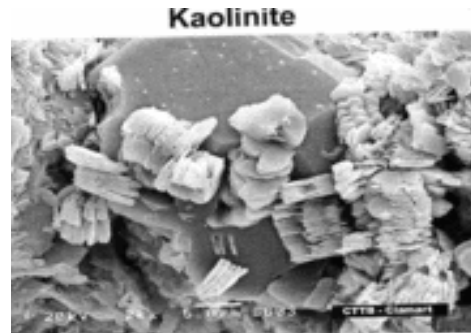
#### **I.4 Types structuraux et classification des argiles**

Différentes classifications des phyllosilicates ont été préposées. La première, établie par l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972), se base, uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mehring et Pedro (1969) prend en compte la localisation des substituant, leurs distributions et le type des cations compensateurs. La classification la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue les groupes suivants:

##### **1/ Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$**

La kaolinite  $Al_2 [Si_2.O_5].(OH)_4$ , ou écrite en oxydes équivalents

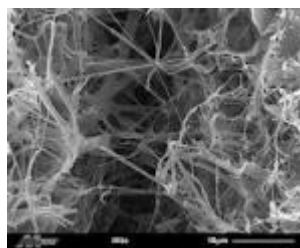
$2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$ , (de Kao ling, lieu géographique de Chine), minéral à deux couches T-O. Le feuillet est neutre et l'espace inter foliaire est vide. L'unité structurale a une épaisseur de 7,2 angströms. Les feuillets sont liés par des liaisons hydrogène. La structure est stable : l'eau ne peut s'adsorber qu'autour des particules et cette argile n'est pas gonflante. La kaolinite est fréquente dans les sédiments argileux provenant de l'altération de roches acides riches en feldspath (granites par exemple). Elle présente une forte teneur en alumine (46%) et montre des propriétés de plasticité, de faible retrait au séchage et à la cuisson. Elle demande des températures de cuisson élevées et elle est assez réfractaire après cuisson. Des modifications mineures de structure donnent la Halloysite Nacrite, la Dickite. Dans la Serpentine, le Magnésium remplace l'Aluminium.



**Figure I.1** Kaolinite (MEB)

### 2/ Illites $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$

Le minéral argileux le plus répandu dans la terre cuite appartient lui aussi au groupe à trois couches mica avec potassium et est appelé Illite (de l'état de l'Illinois). Les illites sont souvent des mélanges et ne sont sans doute pas un groupe distinct des micas. Dans la plupart des sites tétraédriques,  $Al^{3+}$  a remplacé  $Si^{4+}$ . Il y a une charge négative élevée (entre 0.8 et 1 par formule) compensée principalement par des ions  $K^+$  avec de fortes liaisons. La composition de l'Illite est variable en fonction des conditions de formation. Il a une capacité d'échange limitée et l'espace inter foliaire reste constant. Il contient un peu moins de potassium mais plus d'eau que la muscovite. On dit parfois que l'illite est un « hydro mica ». La présence de potassium qui joue le rôle de flux peut abaisser la température de début de fusion vers 1050 °C. L'illite apporte de la plasticité. C'est le type d'argile commun le plus utilisé dans la terre cuite. La Glauconite est une illite riche en fer. Dans la Paragonite, le potassium est remplacé par le sodium.



**Figure I.2** Illite (MEB)

### 3/ Chlorites $(Mg, Al, Fe)_6 [(Si,Al)_4O_{10}](OH)_8$

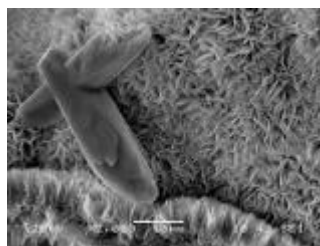
Les chlorites (du grec « khlôros » vert) sont encore des composés à trois couches T-O-T. Ici, l'espace inter foliaire est garni par des composés de Mg et OH qui forment pratiquement une quatrième couche stable, proche de la brucite. On parle parfois d'une structure T-O-T.O. La capacité d'échange est limitée et l'écart réticulaire reste constant (14,1 Å). Les chlorites sont assez fréquents dans les argiles pour terre cuite.



**Figure I.3** des chlorites

**4/ Les smectites (OH) 4 Si<sub>8</sub> (Al<sub>10/3</sub>, Mg<sub>2/3</sub>) O<sub>20</sub>, nH<sub>2</sub>O.**

Les smectites se sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée des feuillets est due pour l'essentiel à des substitutions iso morphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs se placent dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Cette possibilité de gonflement. Des espaces interfoliaire conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes. D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres encombres variables. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydrate et de l'humidité relative ambiante.



**Figure I.4** des smectites

**5/ Les vermiculites (Mg, Ca) 0,7(Mg, Fe, Al) 6(Al, Si) 8O<sub>22</sub>(OH) 4.8H<sub>2</sub>O.**

Les vermiculites appartiennent à la famille des phyllosilicates 2:1. Elles sont majoritairement tri octaédriques. Elles constituent une famille proche de celle des smectites, mais les feuillets sont caractérisés par un déficit de charge plus important. Le déficit de charge est essentiellement dû aux substitutions tétraédriques et la compensation est assurée dans l'espace interfoliaire par des cations (Mg<sup>2+</sup> principalement) et des couches d'eau.



Figure I.5 des vermiculites

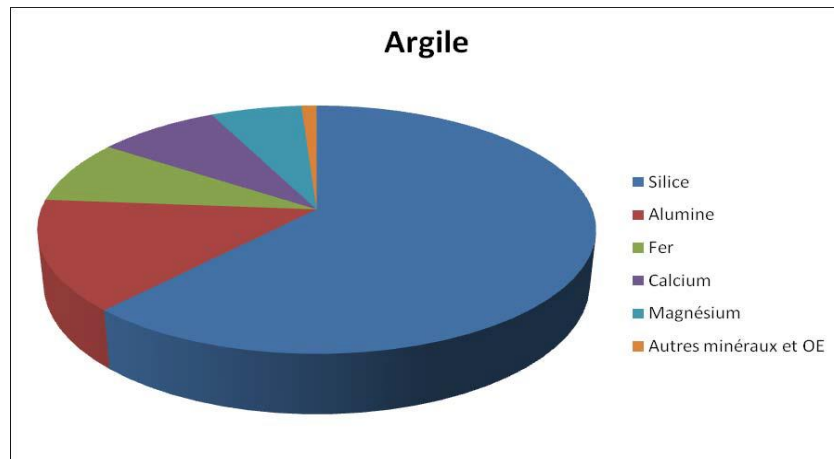


Figure I.6 représente la composition d'argile

### I.5 Composition d'argiles

Ce que nous appelons communément argile désigne une vaste famille de différentes argiles. Comme nous l'avons vu, d'un point de vue chimique, les silicates d'alumine hydratés sont associés à des éléments minéraux différents.

Du fait de ces différentes teneurs en minéraux, on peut classer l'argile en 3 familles :

❖ **Argiles riches en alumine** : la kaolinite blanche, la montmorillonite souvent de couleur grise ou verte :

- **la kaolinite** a des vertus antibactérienne, anti-inflammatoire et cicatrisante.

Ayant un grand pouvoir couvrant, elle est fort utile pour en faire un pansement gastrique ou intestinal. On peut également l'utiliser pour lutter contre la constipation et les intoxications alimentaires. Elle est l'argile la plus polyvalente peut être également utilisée en masque ou cataplasme. Elle est aussi un bon remplaçant du talc.

- **la montmorillonite** est le « must » en matière d'argile. Bien-sûr, riche en silice, elle contient aussi des phosphates, de la potasse, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de fer, de

l'oxyde de manganèse, de l'oxyde d'aluminium, de la soude et de la magnésie en grande quantité. Il s'agit de l'argile la plus utilisée et cela dans de très nombreux cas : par voie orale sous forme d'eau argileuse ou par voie externe sous forme de cataplasmes.

- **Pillite** : cette argile est pauvre en magnésie, mais fortement calcique. Elle est d'une qualité inférieure à la montmorillonite mais est très efficace du fait de son pouvoir d'absorption. Elle est donc utilisée pour absorber les impuretés diverses en cataplasmes épais.

- ❖ **Argiles riches en fer** : glauconite et nontronite utilisées dans l'industrie pétrolière.

On peut y retrouver l'argile rouge qui est donc reminéralisante et au niveau cosmétique est utilisée pour peaux ternes, fatiguées et irritées.

- ❖ **Argiles riches en magnésium** : antigorite, saponite, talc, attapulgite.

Cette dernière est verte, rouge ou blanche et a aussi un fort pouvoir absorbant. De ce fait, elle est utilisée pour confectionner des pansements gastriques. Elle peut aussi être utilisée pour traiter la constipation et les diarrhées ainsi que les reflux gastro-oesophagiens.

Il existe également des mélanges d'argiles : argile rose et argile violette.

L'argile rose est un mélange d'argile rouge et blanche. Elle est connue pour sa douceur et est donc recommandée pour les peaux et cheveux fragiles. On peut également l'utiliser comme talc pour les petites fesses de bébé.

L'argile violette quant à elle est un mélange d'argile et de pigments colorés. Son utilisation est uniquement cosmétique. Elle entre dans la composition de fard à paupières, de poudres...

Bien entendu, la couleur de l'argile n'est pas le plus important, mais il s'agit de trouver celle la plus appropriée aux besoins de la personne en fonction de la situation.

Il est intéressant de savoir quelle argile utiliser, mais il faut aussi savoir sous quelle forme. C'est ce que nous allons voir maintenant.

### I.6 La surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre d'argile est la surface développée par l'ensemble des grains. La surface spécifique d'un matériau argileux constitue un indicateur de sa susceptibilité au phénomène de retrait-gonflement, et par conséquent il s'agit d'un paramètre important pour le choix des voies de valorisation. On la mesure le plus souvent en fixant un gaz (azote) à basse température en monocouche sur la surface de chaque grain. C'est la méthode d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) (Brunauer, 1943; Brunauer et al. 1938).

### I.7 La composition chimique

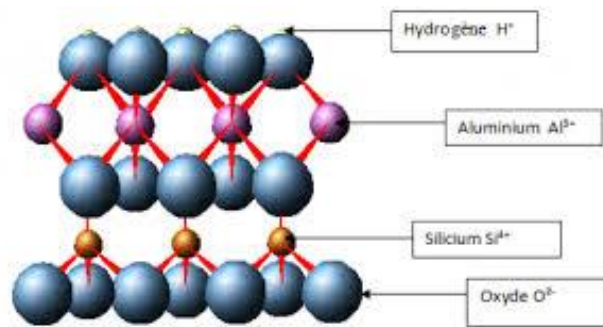


Figure I.7 de composition chimique

La composition chimiques et les proportions des éléments chimiques des argiles jouent un rôle primordial dans la qualité des produits fini.

Parmi les éléments à éviter dans la matière première, surtout si celle-ci est des tinées la Production des briques et tuiles, on peut citer notamment:

- la craie en gros grains qui se transforme apres cuisson en chaux vive; ces nodules font éclater le produit en présence de l'humidité ;
- les sulfates qui cristallisent en surface, diminuent de volume a la cuisson et déforment la surface des produits finis suite a l'échappement du gaz sulfurique (Gonzalez et al.

2006; Sokolar and Vodova, 2011);

- la matière organique qui brule a la cuisson, laissant des vides dans la masse et créant des produits poreux et des taches sombres.

Tableau I.1 Comparaison entre différentes argiles

Minéral	couches	Epaisseur du feuillet A	Nombre de feuillets par cristal primaire (ordre de grandeur)	Cations absorbés en compensation	Capacité d'échange cationique (cent mole (+)/kg)	Expansion à l'humidité	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Charge des couches / par formule
Kaolinite	TO	7	Quelques centaines	sans	3-15	Faible	5-20	neutre
Smectite	TOT	10-21	Une dizaine	Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> hydratés entre feuillets et externes	80-150	Elevée	700-800	Négative, faible charge (0.2 à 0.6)
Illite	TOT	10	Quelques dizaines	K <sup>+</sup> secs entre feuillets et externes	10-40	Faible	100-200	Négative, Forte charge (0.8 à 0.9)
Chlorite	TOT	14.1		Mg <sup>2+</sup> externe	10-40	Faible	5-20	positive

### I.8 Roches argileuses

Les roches argileuses sont des roches sédimentaires ou résiduelles à grains très fins (classe des luttes), contenant au moins 50 pourcent de minéraux argileux. Ces roches tendres, rayables à l'ongle, fragiles à l'ongle, fragiles à sec et durcissant es à la chaleur ou à la cuisson, imperméables et faisant pâte à l'eau, sont abondantes dans les formations sédimentaires, tant continentales que marines. Elles se divisent en argiles calcaires, argiles sableuses, micacées... Elles peuvent être déposées en horizon ou couches de faible puissance, alternant avec d'autres couches rocheuses telles que calcaires, grès, évaporites... en structures litées (shale), rubanées ou varves. Elles peuvent aussi constituer des masses par empilement quasi-continu de couches épaisses, parfois même sans stratification apparente (argilite). En présence de

minéraux détritiques, les argiles contiennent souvent des débris, morceaux ou *clastes* de roches divers. Dans tous les cas, les formations argileuses jouent un rôle majeur pour les ressources en eaux et en hydrocarbures, car elles entravent ou stoppent l'écoulement parfois lent de ces derniers minéraux liquides.

Par exemple, l'argilite est une roche argileuse composée pour une large part de minéraux silicates d'aluminium plus ou moins hydratés présentant une structure feuilletée (phyllosilicates) expliquant leur plasticité, ou fibreuse (sépiolite et palygorskite) expliquant leurs qualités d'absorption.



**Figure I.8** Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont tous constitués à partir d'un empilement de feuillets tétraédriques et octaédriques entrecoupé par un espace appelé espace interfoliaire :

- Les feuillets tétraédriques sont agencés en mailles hexagonales et sont constitués de tétraèdres d'oxygène entourant un atome de silicium ou d'aluminium.
- Les feuillets octaédriques sont composés d'octaèdres formés par deux plans d'oxygènes-hydroxyles encadrant des atomes plus larges tels que : Al, Fe, Mg, Li, etc. Les cations constituants du feuillet octaédrique induisent, selon leur valence, une modification du taux de remplissage de la couche. Ainsi, pour une couche octaédrique purement magnésienne par exemple, constituée donc d'atomes de  $Mg^{2+}$ , un taux de remplissage de 100 % est constitué, tous les octaèdres sont occupés, on parle d'argile tri octaédrique. À l'inverse, pour une couche octaédrique purement alumineuse par exemple, constituée donc d'atomes d' $Al^{3+}$ , le taux de remplissage sera au  $2/3$ , deux octaèdres sont remplis et un est laissé vide, on parle de vacance.
- Des substitutions peuvent intervenir entre les différents atomes constituants de la couche tétraédrique ou octaédrique. Ces substitutions induisent un déficit de charge permanent, faisant de beaucoup d'argiles des espèces stablement chargées négativement. Ces charges sont compensées par l'incorporation de cations au sein de l'interfoliaire de l'argile.

- Les groupements OH<sup>-</sup> présents en bordure des argiles induisent également une capacité d'échange et d'adsorption d'espèces chargées. Ces groupements hydroxyles sont cependant dépendant du pH ainsi : À bas pH, les hydroxyles de surfaces sont entièrement protonés (OH) l'argile montre une charge de bordure globalement positive. À haut pH, les hydroxyles se déprotègent, la surface est globalement négative (O<sup>2-</sup>). On parle alors ici de charges variables. Ces dernières sont nettement moins importantes que les charges permanentes, mais jouent tout de même un rôle dans la capacité d'échange de l'argile

**Ex : Argiles 1:1 TO**

**Tableau I.2** récapitulatif des argiles

dioctaédrique	dioctaédrique	trioctaédrique	trioctaédrique
Te = 4Si Oc = 12/12	Te = 4Si Oc = 12/12	Te = 4Si Oc = 12/12	Te < 4Si Oc > 12/12
Espacement stable	Espacement variable	Espacement stable	Espacement stable
Kaolinite (Al), Nacrite (Al), Dickite (Al)	Halloysite (Al)	Antigorite (Mg), Chrysotile (Mg), Lizardite (Mg, Al)	Cronstedtite (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ), Berthiérine (Al, Fe <sup>2+</sup> ), Amésite (Al, Mg)

**I.9 Utilisation et usages**

L'argile est un des plus anciens matériaux utilisés par l'homme. Pétrie avec de l'eau, elle donne une pâte plastique qui peut être facilement moulée ou mise en forme. Le modelage s'effectuait selon trois techniques fondamentales, par colombin, par plaque ou par estampage. Après cuisson, elle donne un objet résistant et (si argile de haute température, émaillé ou porcelaine) imperméable. Ces propriétés remarquables sont à l'origine de son utilisation très ancienne pour réaliser des objets en céramique, en porcelaine...

**I.10 Argiles médicinales**

Différents types d'argiles (verte, blanche et rouge principalement), notamment pour leurs propriétés couvrantes et adsorbante, sont utilisés pour leurs propriétés thérapeutiques (en cas de lésions, d'infections, d'aérophagie, etc.)<sup>12,13</sup>. Les smectites sont utilisées pour calmer les muqueuses intestinales ou dermiques irritées.

La terre-argile est un terme ésotérique associé notamment à l'emploi de l'argile pour ses propriétés thérapeutiques

### I.11 Autres utilisations

Des chercheurs en science des matériaux travaillent sur l'intégration d'argile comme "charges dites actives" dans des polymères. Les plaquettes d'argiles peuvent produire un renforcement (déviation des fissures dans les polymères « choc », c'est-à-dire devant résister aux chocs). Par ailleurs, elles peuvent gêner la diffusion de gaz, et notamment de gaz combustibles issus de la pyrolyse lors d'un feu, améliorant ainsi la résistance au feu du polymère.

Certaines argiles kaoliniques très pures permettent de rendre la pâte à papier blanche ; toutefois ce procédé est de moins en moins utilisé, il est remplacé par l'ajout de carbonate de calcium précipité

### I.12 Sous quelle forme utiliser l'argile ?

Il est possible d'utiliser l'argile sous forme de poudre, de pâte, de morceaux et de comprimés ou de gélules.

➤ **La poudre** : il existe quantité d'argile différente, mais aussi différentes sortes de poudre d'argile :

- argile « ultra-ventilée » : composée de grains extrêmement fins. C'est l'argile utilisée pour la voie interne ;

- argile ventilée ou surfine : a un grain un peu plus épais que la précédente, utilisée pour les soins d'hygiène corporelle et de beauté (composition des champings faits maison, masque de beauté, soins capillaires...), on peut également s'en servir pour préparer de l'eau argileuse ;

- argile fine : grains plus épais utilisés pour la confection de compresses ou cataplasmes.

➤ **La pâte** : composée simplement d'argile déjà humidifiée. Elle est prête à l'emploi.

Plus simple et pratique à utiliser donc plus chère !

➤ **Morceaux d'argile** : fragmentables en plus petits morceaux, ils sont principalement utilisés pour les cataplasmes plus étendus, exigeant plus de matière.

Dans certaines pharmacies ou certains magasins spécialisés, on peut trouver des

➤ **Comprimés ou gélules** à base d'argile. Plus confortable à avaler pour ceux que l'eau argileuse rebute un peu. Néanmoins, ces spécialités sont souvent des mélanges de différents compléments alimentaires.

**I.13 Principales actions de l'argile****a) Pouvoir d'absorption**

Absorber= attirer à soi, faire pénétrer en soi.

A l'instar d'une éponge ou d'un buvard, l'argile a un fort pouvoir d'attirer à elle, en fonction des circonstances, les mauvaises odeurs (dans un réfrigérateur par exemple) ou du liquide, en cas de plaies, d'abcès ou de blessure infectée.

Cette capacité d'absorption ou d'attraction est très forte, puisqu'elle se manifeste non seulement sur les substances avec lesquelles elle est contact direct, mais également sur celles qui sont à distance. Un cataplasme d'argile est donc capable de nettoyer un abcès s'il est en contact direct, mais également un organe un peu plus profond, une articulation ou un foie congestionné, par exemple.

**b) Pouvoir de fixation**

L'argile a le pouvoir de lier à elle les substances avec lesquelles elle entre en contact. Cette propriété est couramment utilisée pour purifier l'eau. Certains peuples d'Afrique utilisent cette propriété afin de purifier l'eau qu'ils puisent.

L'argile mélangée à ce liquide fixe les impuretés. Lorsque le liquide est filtré, l'argile emporte avec elle les impuretés.

En thérapie, l'argile ingérée capte les substances indésirables qu'elle rencontre dans le corps afin de les évacuer pour le mieux-être significatif de la personne.

L'argile emmène avec elle ces substances lorsqu'elle est éliminée par les intestins. On pourrait donc en faire un traitement en cas d'empoisonnement ou d'ingestion accidentelle de produits nocifs.

**c) Pouvoir anti-carenciel**

L'argile contient comme nous l'avons vu, de nombreux minéraux. Absorbés par le corps, ils peuvent combler les carences et de ce fait améliorer le terrain afin de favoriser une guérison plus rapide et complète.

Le principal minéral présent est la silice (près de 49% du poids total). La silice est très importante pour aider à la solidité des os (et à la consolidation après fracture), de la peau, des cheveux, des tendons, mais aussi celle des vaisseaux sanguins. On comprend ainsi mieux que l'argile ait un fort pouvoir fortifiant, cicatrisant et régénérateur des tissus. Ces vertus sont renforcées d'autant plus par la présence, entre autres, du calcium, du fer et du magnésium

**d) Pouvoir antimicrobien et antiseptique**

Cette propriété n'est pas négligeable. Une condition néanmoins : l'argile doit être d'excellente qualité, bien pure et séchée au soleil.

Contrairement aux produits chimiques, l'argile va au fond du problème. Elle élimine bactéries et virus sans pour autant faire de mal aux cellules saines environnantes. Comme nous l'avons vu dans le pouvoir anti-carenciel, elle aide en plus à la réparation des tissus internes et externes.

**e) Vertus adoucissantes et hydratantes**

Bien que de moindre importance dans les soins « médicaux » proprement dits, mais non négligeable cependant, l'argile est à préférer lors de soins des cheveux et de la peau, notamment dans les masques de beauté.

Dans le cadre hospitalier, on peut imaginer des soins esthétiques, qui font beaucoup de bien à nos patients, à base d'argile, d'huiles végétales et d'huiles essentielles. (Ces soins esthétiques se font déjà dans certains hôpitaux psychiatriques ou certaines maisons de retraite).

Bien des mamans utilisent l'argile comme talc. En effet, le talc est une variété d'argile, mais ceux achetés dans le commerce, bien souvent, contiennent des parfums ou autres adjuvant dont on ne connaît pas la provenance ou la composition exacte. Dans ce cas, l'argile joue très bien son rôle.

**f) Pouvoirs apaisant et décontractant**

En cataplasme chaud ou froid, selon les besoins, l'argile peut soulager bien des maux du quotidien (par exemple dorsalgies, lombalgies...) de plus en plus courant.

On peut en mettre dans l'eau du bain, associée à quelques huiles essentielles afin de potentialiser cet effet relaxant et régénérant.

**I.14 Conclusions**

➤ Les suspensions d'argiles smectites exfoliées usuelles présentent clairement des textures cristal-liquides nématiques.

➤ De grands domaines alignés peuvent être produits (1 cm<sup>3</sup>).

➤ Leur paramètre d'ordre nématique est comparable à celui des cristaux liquides thermotropes habituels.

➤ Souvent, la transition sol/gel «masque» la véritable transition I/N thermodynamique (avec coexistence de phases).

➤ Les argiles de type "nontronite" constituent un cas où la transition de phases I/N est clairement observée. Ces suspensions possèdent les propriétés agréables, comme l'alignement sous champ magnétique. (D'autres exemples viennent d'être trouvés.)

Les diagrammes de phases des suspensions aqueuses de ces particules chargées sont encore mal compris.

## **Chapitre 2**

# **Généralités sur les polymères**

### II.1.1 Généralités

Les polymères sont omniprésents en odontologie, que ce soit en odontologie conservatrice comme matériaux de reconstitution ou en prothèses comme matériaux d'infrastructure, cosmétiques ou à empreinte. Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les mécanismes d'action de ces polymères au contact des différents tissus bucco-dentaires font appel à une stratégie chimique de plus en plus élaborée pour tenter de répondre convenablement et durablement à des conditions cliniques variées.

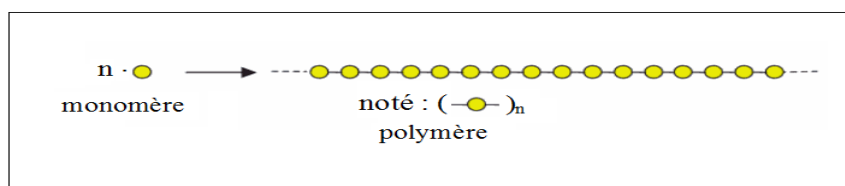
Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître leur mécanisme de réaction avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques.

Le but de ce chapitre est d'expliquer clairement et simplement la chimie macromoléculaire intéressant notre discipline et de permettre ainsi aux étudiants et aux praticiens d'apprécier les progrès technologiques et l'évolution des composites et autres matériaux de reconstitution cosmétiques ainsi que des matériaux prothétiques.

### II.1.2 Définition :

Le terme polymère (du grec polys qui signifie « nombreux, plusieurs » et mēros qui signifie « unité, partie ») ; qui sont typiquement regroupés tout matériau formés par la répétition d'un très grand nombre  $n$  de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités).

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants.



**Fig II.1.1 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.**

### II.1.3 Nomenclature des polymères :

Le nom des polymères est généralement dérivé de celui du monomère en ajoutant le préfixe "poly". Pour le nom du monomère : il est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de poly (préfixe) :

**Exemple :**

**Poly (chlorure de vinyle).**

Pour le copolymère, on utilise un unifix pour décrire ce que l'on connaît de l'agencement des unités constitutives. Ils sont désignés par : le polymère alterné.

**Exemple :**

**Poly [styrène-Co-(méthacrylate de méthyle)].**

Généralement, les polymères sont très utilisés dans les matières plastiques, les fibres, élastomères, peintures, adhésifs,... etc.

### II.1.4 propriétés des polymères

**1. Propriétés mécaniques :** En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables.

Thermoplastique : se ramollit lorsqu'on la chauffe au dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermo plasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP....

**2. Thermodurcissable:** commence par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalithe

**3. Elastomères :** ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de réticulation est faible. Au delà de leur Tg, les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui peut dépasser 1000%. Les pontages assurent la mémoire de l'état initial.

**Propriétés physiques** : comme on le verra ultérieurement, la densité,  $T_f$ ,  $T_g$  sont modifiées par l'architecture moléculaire. De façon intuitive, on comprend par exemple que la densité diminue avec la ramification des molécules en augmentant l'espace entre les chaînes principales. Ainsi le PE linéaire non ramifié présente une haute densité (PEHD) et donc un point de fusion  $20^\circ\text{C}$  plus élevé que le PE ramifié basse densité (PEBD).

### II.1.5 Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

I.4.1 Selon leur nature chimique : On distingue :

#### ➤ **Polymères minéraux :**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

#### ➤ **Polymères organiques:**

C'est la classe la plus riche comme : les poly diène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques.

#### ➤ **Polymères mixtes :**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ( $\sim 300^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ ) comme les silicones.

#### II.1.5.1 Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

- les **polymères naturels** sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable mais ils ne seront que succinctement décrits dans la première partie de cet ouvrage.

On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. ;

- les **polymères artificiels** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique ;

- les **polymères synthétiques**, totalement issus du génie de l'Homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans la suite de cet ouvrage.

### II.1.5.2 Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multipliées applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

- les **polymères de grande diffusion** (encore appelés **polymères de commodité**), dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien.

Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable ;

- les **polymères techniques** ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétales... font partie de cette famille ;  
Duodi – La photocopie non autorisée est un délit.

- les **polymères spéciaux** (ou **polymères de fonction**) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même ils s'accordent sur les termes ; un choix a été fait dans le cadre de cet ouvrage, qui veut être une proposition.

### II.1.5.3 Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

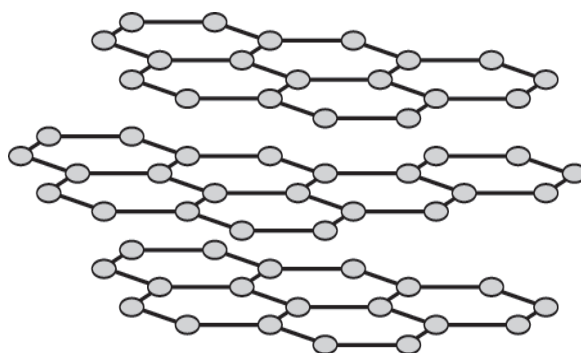
- celle des polymères **linéaires** (ou **monodimensionnels**), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure 1.1) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable, propriété désignée par le terme

dispersité 1 ;



**Figure II.1.2 Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.**

- celle des polymères **bidimensionnels**, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.

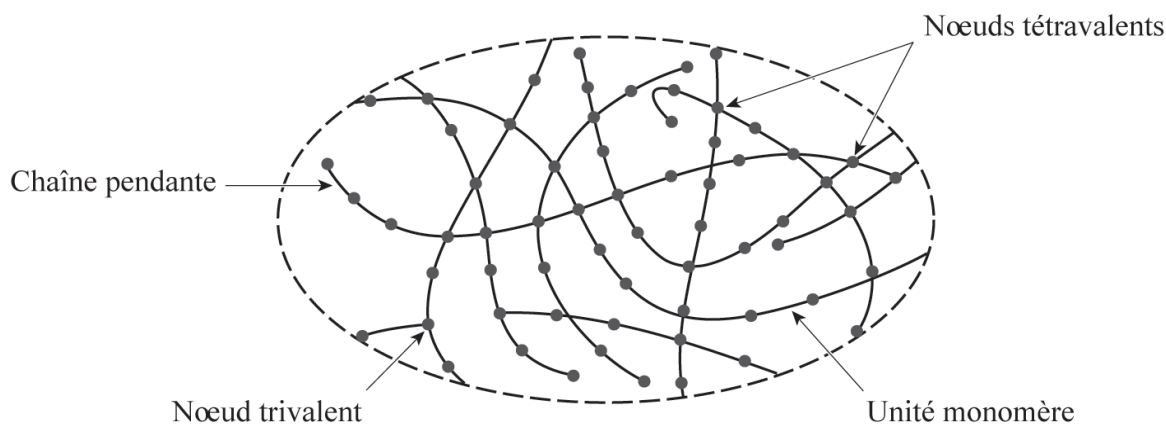


**Figure II.1.3 Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel, ici le carbone graphite.**

Celle des polymères **tridimensionnels** naturels (lignine...) ou bien résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure deux ; ils peuvent aussi être obtenus par la **réticulation** (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou

1. Terme récemment proposé par la commission de nomenclature de l'IUPAC.

**Polymères linéaires** : Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.



**Figure II.1.4 Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.**

Cette dernière classification est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, les propriétés mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par leur dimensionnalité. Pour bien le souligner, les monographies des familles des polymères synthétiques correspondants, seront présentées dans deux chapitres différents.

### II.1.6 structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

**II.1.6.1 polymères linéaires :** Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse**.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La donne différents exemples de polymères linéaires.

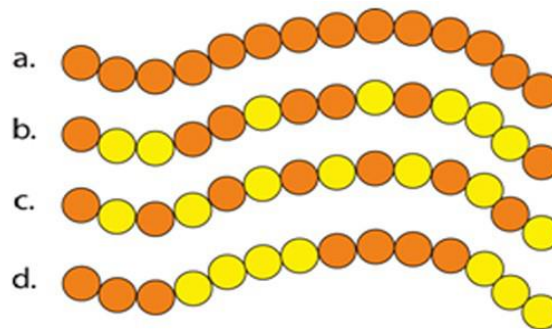


Figure II.1.5 polymères linéaires

(a: homopolymère, b : copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

### II.1.6.2 polymères ramifiés

Des chaînes homos polymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

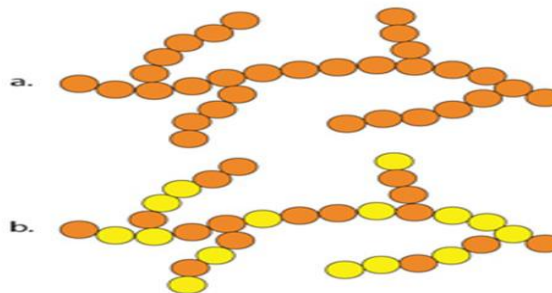
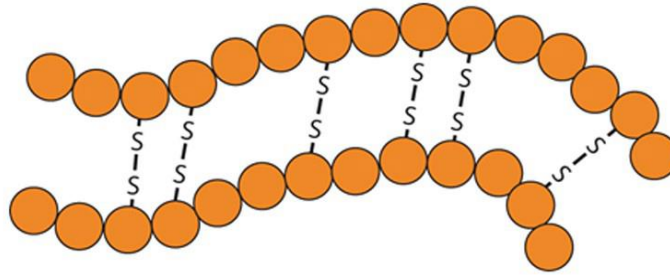


Figure II.1.6 Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

### I II.1.6.3 polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.



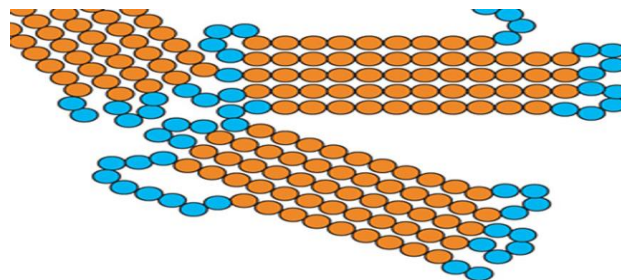
**Figure II.1.7 : polymère réticulé avec ponts disulfures reliant deux chaînes**

#### II.1.6.4 polymères amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon désordonnée dans l'espace constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.



**Figure II.1.8 Représentation schématisée d'un polymère semi-cristallin**

#### II.1.8 Propriétés physiques des polymères :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

**II.1.8.1 Propriétés thermiques :**

**1. La température :**

La température de transition vitreuse "**T<sub>g</sub>**" et la température de fusion "**T<sub>f</sub>**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température.

**II.1.9 Applications des polymères :**

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XX<sup>ème</sup> siècle .ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie.

**Tableau II.1.1: Les domaines d'application des polymères.**

<b>Domaines</b>	<b>Exemples</b>
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues,

	industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boites à oeufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

### II.1.10 Synthèse et caractéristiques des polymères

Il existe deux types de réactions de synthèse de polymères ou polymérisation : la polyaddition et la polycondensation. La polymérisation est un processus de transformation d'un monomère, ou d'un mélange de monomères, en polymère.

La polyaddition est une réaction qui se fait par addition sur la double liaison d'un alcène suite à une initiation radicalaire. La polycondensation est une réaction qui a lieu entre deux groupements fonctionnels différents portés par les monomères avec perte d'un sous-produit.

On peut aussi former des réseaux 3D de polymères par réticulation (formation de liaisons additionnelles entre les chaînes de plusieurs macromolécules, que ce soient des liens covalents ou hydrogène). La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation, par exemple les polymères liquides doivent être réticulés afin être maintenus en place.

Il y a plusieurs types de polymères : les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'un seul type de monomère et les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs types de monomères différents.

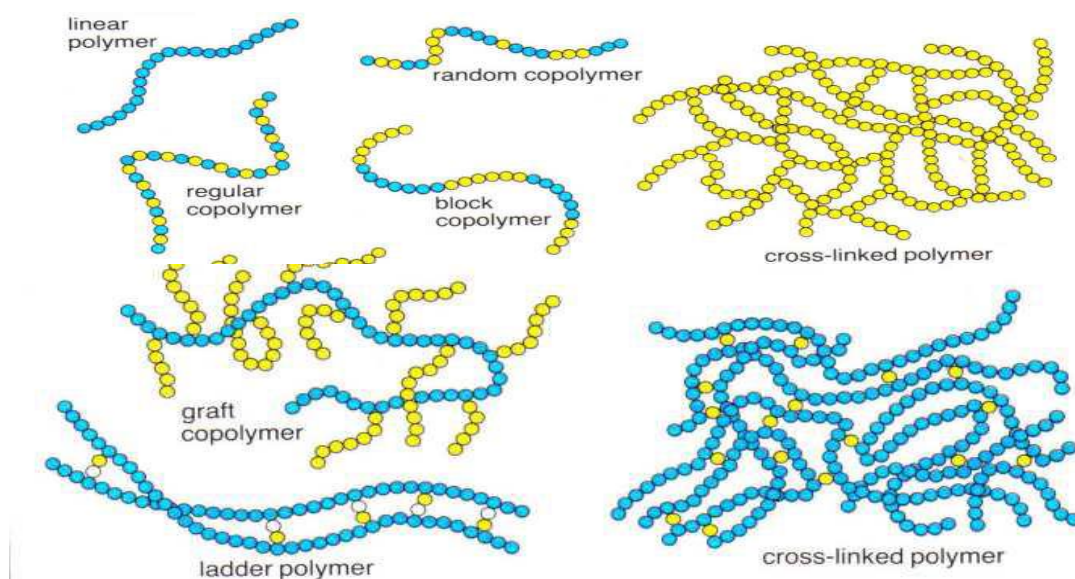


Figure II.9 Différentes formes de polymères.

### II.1.11 Polymérisation

La Polymérisation se définit par la réaction chimique permettant la synthèse des polymères à partir de monomères. Une simple analogie serait la fabrication d'une chaîne à partir de simples maillons.

Les différents procédés de polymérisation dépendent en général de la nature des monomères que l'on fait réagir.

Deux procédés sont très couramment retrouvés dans le monde des polymères. Il s'agit de la Polymérisation par condensation et par addition.

Regardons de plus près la polymérisation par condensation ou par étape. La polymérisation par étape produit un polymère qui diffère dans sa constitution de la simple addition des monomères de base. Cette réaction se produit par étape ou deux molécules se joignent résultant dans une perte de petites molécules qui sont souvent de l'eau. Ainsi cette réaction ressemble-t-elle fortement à celles de neutralisation acides bases.

On peut aussi noter que le polymère final dépendra du nombre de groupes de terminaison fonctionnels du monomère en question. Ainsi on peut établir une petite règle : 20

Les monomères comportant un seul site ou groupe de terminaison, termineront la chaîne.

Les monomères comportant deux sites ou groupes de terminaison, produiront de polymères linéaires.

Les monomères comportant plus de deux sites ou groupes de terminaison, seront à la base de polymères.

## **II.2 biopolymères**

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20ème siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci ! Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique.

Bien que relativement récente, l'industrie des matières plastiques continue donc à représenter un domaine en pleine expansion (figure 1) avec une croissance moyenne annuelle, calculée sur ces 25 dernières années, de l'ordre de 7 %.

Tableau II.2.1 Principaux secteurs d'applications des matières plastiques

Secteurs	Pourcentage utilisé
Emballage	25%
Bâtiment	21%
Industrie électrique et électronique	15%
Divers	11%
Colles, peintures, vernis ...	10%
Industrie automobile	07%
Ameublement	05%
Agriculture	04%
Articles ménagers	03%

### II.2.1 Qu'est ce qu'un biopolymères ?

Les biopolymères sont définis comme étant des polymères dégradables biologiquement.

Selon l'American Society for Testing and Materials (ASTM), les biopolymères sont des polymères dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes naturels comme les bactéries, champignons et algues.

L'Environmental Protection Agencé (EPA) donne une définition plus généraliste qui spécifie uniquement la nécessité d'assimilation du polymère dans l'environnement sans mentionner un mode de dégradation précis :

Cette définition permet d'exclure de la famille des biopolymères les mélanges de polymères du type polyoléfines/ amidon, abondamment développés dans les années 80. Présentés comme des polymères biodégradables, ces matériaux composites synthétiques/naturels étaient dans le meilleur des cas bio fragmentables (grâce à la présence d'amidon facilement hydrolysable) mais non biodégradables du fait de la présence majoritaire de polyoléfines.

### II.2.2 Définitions

Selon l'UIPAC, Les biopolymères se définissent comme étant des bio macromolécules, synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux.

Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes (Kiama *et al.* 2003).

**Les biopolymères** sont des polymères issus de la biomasse<sup>1</sup>, c'est-à-dire produits par des êtres vivants (végétaux, algues, animaux, fongiques, etc.).

La cellulose et l'amidon par exemple sont des polysaccharides et sont d'origine végétale

### II.2.3 Les enjeux des biopolymères

Confortés par les notions actuelles d'éco-conception, les biopolymères ont pour vocation de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion (polyoléfines, PVC, PS, ...) afin de faciliter le recyclage et la gestion de fin de vie des matériaux.

En pratique, la substitution reste limitée pour des raisons de propriétés physiques souvent incompatibles avec les applications visées (résistance à l'humidité, tenue en température, propriétés mécaniques) et surtout pour des raisons de coût, les biopolymères commercialisés très souvent des prix de vente supérieurs à 6 €/kg.

Il est fort à parier que sous la pression des directives européennes et grâce aux avancées techniques, les polymères biodégradables seront amenés à prendre une part croissante d'utilisation dans de nombreux secteurs d'activités comme l'emballage (films, conditionnement alimentaires), le médical, les marchés liés à l'environnement (pêche, horticulture, ...).

### II.2.4 Avantages/Inconvénients des biopolymères

Les principaux avantages des biopolymères peuvent être résumés comme suit :

- neutralité en termes de cycle CO<sub>2</sub> ;
- gestion de fin de vie facilitée par le compostage ;
- panel varié de biopolymères disponibles ;
- issus de ressources abondamment renouvelables ;

– transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage) ;

– haute valeur ajoutée.

L'utilisation industrielle massive des polymères biodégradables est freinée par plusieurs inconvénients :

– prix de vente élevé (coût + faible production) ;

– propriétés physiques parfois limitées ;

– flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement)

– compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.

L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé, avoisinant 7.5 €/kg.

**II.2.4 Familles de biopolymères**

Les biopolymères d'origine biologique peuvent être classés en trois familles :

a) les polymères issus directement des ressources végétales et animales comme les Polysaccharides, les protéines et les poly nucléotides.

b) les polymères issus d'origine bactérienne comme les Poly hydroxy alcanooates (PHA).

c) les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales.

**Tableau : II.2.2 Grandes classes de biopolymères (Jar roux, 2012)**

<b>Classes</b>	<b>Descriptions</b>	<b>Exemples de biopolymères</b>
<b>Polysaccharides</b> (plantes/animaux)	Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides	Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar,
<b>Polysaccharides</b> (issus des bactéries)	(glucides ou sucres simples) liés entre eux.	Pectine, Gommés, Carraghénane. Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.

<p><b>Protéines et polypeptides</b></p>	<p>Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.</p>	<p>Polyacide aminé, Collagène Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.</p>
<p><b>Polyesters</b> (synthétisés par des bactéries)</p>	<p>Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.</p>	<p>(acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)</p>
<p><b>Polyphénols</b></p>	<p>Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques</p>	<p>Lignines, Tanins, Acides humiques</p>
<p><b>Poly nucléotides et nucléotides</b></p>	<p>molécules composées de plusieurs nucléotides. Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.</p>	<p>Adénosine-5'-triphosphate (ATP) Adénosine-5'-mono phosphate (AMP)</p>

## II.2.6 Exemples sur les biopolymères

### II.2.6.1 Les polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, l'alginate, la chitine, et le chitosane.

### II.2.6.2 La cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète.

Cette macromolécule glucidique est un élément structural de premier ordre pour grande majorité des parois végétales. Élément constitutif majeur du bois, la cellulose est également un constituant majoritaire du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie.

La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose de configuration D, connectés selon une liaison glycosurique  $\beta$ , (1 $\rightarrow$ 4) (Figure I.01). La masse molaire de la chaîne de cellulose varie de 50000 à  $2,5 \times 10^6$  g.mol, en fonction de son origine et du traitement d'extraction utilisé.

A cause des interactions très fortes entre les chaînes, la cellulose native est fortement cristalline et insoluble dans l'eau. Pour améliorer sa solubilité dans l'eau et lui conférer des propriétés filmogènes, la cellulose peut être estérifiée ou étherifiée au niveau des fonctions hydroxyles libres pour aboutir à certains dérivés cellulosiques comme carboxyméthyl cellulose (CMC), hydroxypropyl cellulose (HPC), hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC),

La cellulose est très utilisée pour la formation de **films** flexibles et transparents, présentant des propriétés barrières à l'humidité et à l'oxygène non négligeables. Citons par exemple la **cellophane** qui domine le marché des emballages transparents. La cellophane est constituée de cellulose régénérée, obtenue par extrusion d'une dispersion visqueuse alcaline de xanthate de cellulose dans un bain acide. Le film est obtenu après traitement avec un agent plastifiant (glycérol) et séchage.

### II.2.7 Les biopolymères d'origine bactérienne

Les polyesters naturels, produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Ces bios polyesters, des Polyhydroxyalcanoate (**PHA**) (figure I.05) sont issus de fermentation par des bactéries (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation (Clarín et al et Montfort-Windels, 2003). Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces biopolymères, les plus connus sont le Polyhydroxybutyrate (**PHB**), et le Poly hydroxyvalérate (**PHV**).

La synthèse de ces biopolymères peut également être réalisée dans la plante grâce à une modification génétique. On les appelle alors les biosynthétiques.

Le **PHB** est hautement cristallin ( $T_f = 180\text{ °C}$  et  $T_g = 5\text{ °C}$ ). Il ressemble au polypropylène en ce qui concerne les températures de fusion mais l'inconvénient majeur de son utilisation est son allongement à la rupture de 8 % très inférieur à l'allongement à la rupture du PP qui est de 400 %. Ce biopolymère donne donc des **films** très cassants et c'est la raison pour laquelle on le trouve souvent en copolymère avec le motif de répétition du polyester tel que le poly (3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate) (**PHBV**).

### II.2.8 Les biopolymères synthétiques

Ils sont obtenus par voie fermentaire, on les appelle biopolymères synthétiques ou chimio synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le **PLA** (Poly Acide Lactique).

Le monomère (exclusivement l'acide lactique) nécessaire à la synthèse du **PLA** est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables.

### II.2.9 Les propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...).

### II.2.10 Résumé sur les biopolymères

#### II.2.10.1 Type de biopolymères

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on regroupe en trois classes :

1. **Polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
2. **Polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issu du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité
3. **Biopolymères de biomasse** : ce sont les polymères issus de la biomasse. il en existe trois sortes :
  - biopolymères issus de la faune et de la flore : cette famille comprend par exemple l'amidon de la cellulose, les protéines etc.
  - biopolymères produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée des PLA.

- biopolymères produit par des micro-organismes génétiques modifiés (PHA, PHV, PHBV).

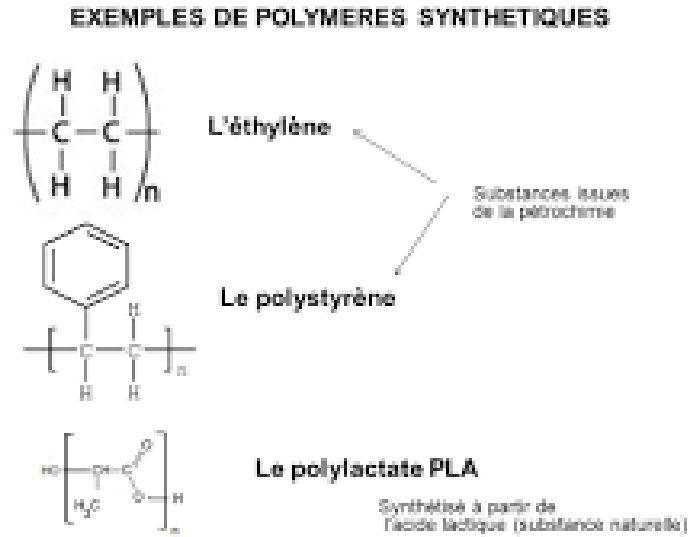


Figure II.2.4 : Synthèse d'acide lactique à partir d'amidon.

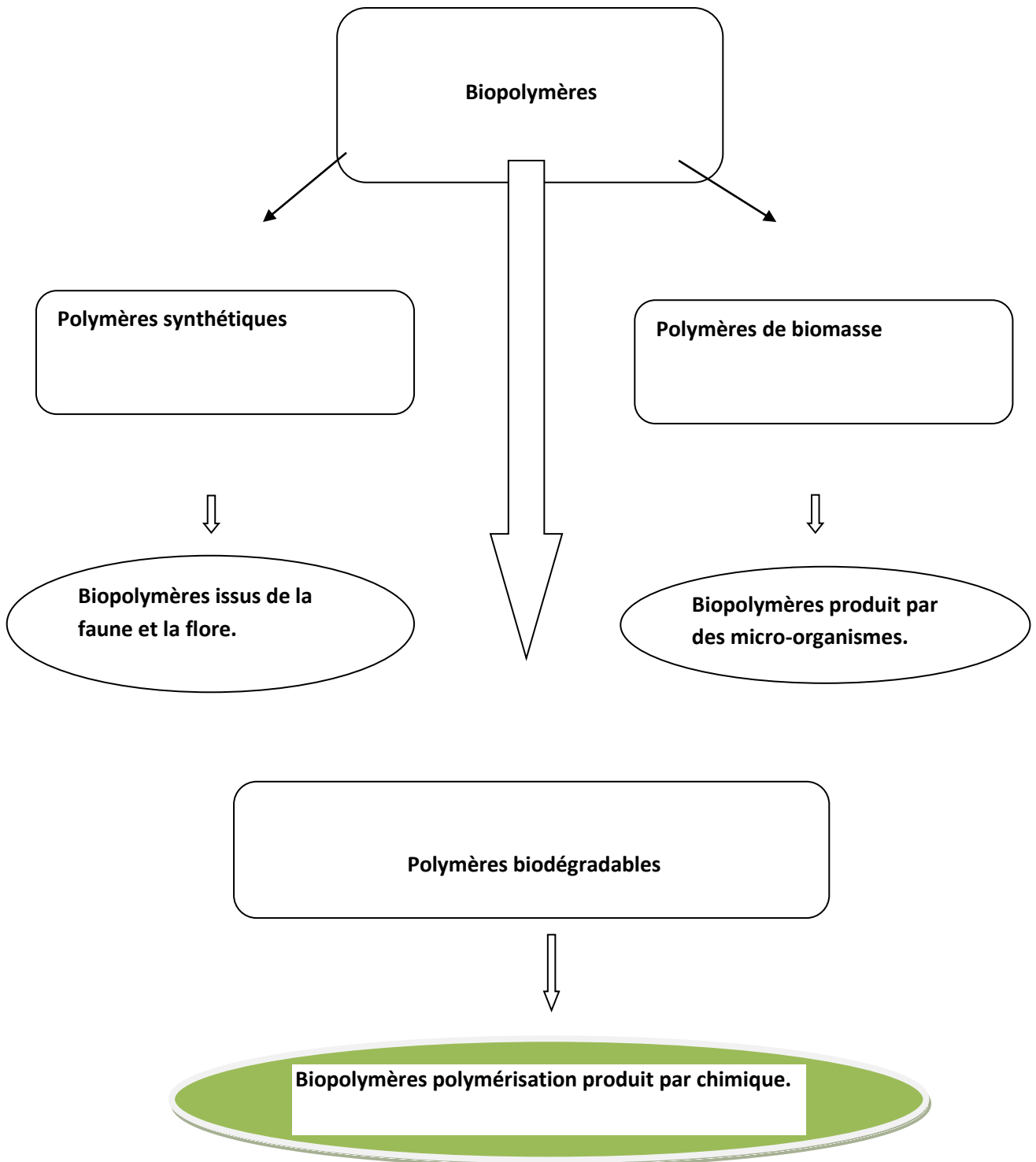


Figure II.2.5 organisme des déférentes familles de biopolymères.

**Application**

Les applications des biopolymères reposent leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable en plus ne sont pas polluants, il peuvent même être compostés et donc servir à favoriser la croissance d'autre végétaux.

Le plus souvent, bon nombre de ces biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical, en agriculture, en sports et aussi dans l'emballage alimentaire.

Ces biopolymères sont aussi utilisée comme mousses et chips d'emballage, vêtements jetables textiles jetables ou dans le traitement des eaux polluées dans le cas de la chitine et du chitosane, mais les trois grands domaines d'application des biopolymères émergent sont :

- le domaine médical.
- Le domaine agricole.
- L'emballage.

**II.2.10.2 Application médicales**

Les applications médicales des biopolymères ont été développées comme :

- Système à libération contrôlée de substances actives.
- Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire.
- Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicament.
- Fils chirurgicaux résorbables.

Les biomatériaux résultants trouvent leur application :

- pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels.
- pour assurer la réparation de tissus.
- pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyses le rein...)

**II.2.10.3 Application agricoles**

Depuis l'introduction de films plastique en 1930-1940 comme films agricoles (les serres agricoles), l'utilisation de polymères en agriculture n'a cessé d'augmenter.

Les différentes applications sont :

- ✓ La libération contrôlée de pesticides et de nutriments.
- ✓ Le conditionnement de sols.
- ✓ La protection de grains.
- ✓ La protection de plants.

Cependant, les plastiques dégradables présentent un intérêt pour le compost.

- ❖ Films de paillages agricoles.
- ❖ Libération contrôlé de produits pour l'agriculture.
- ❖ Godets pour plants.

## **Chapitre 3**

# **Argiles, biopolymères utilisées en domaines pharmaceutique**

### III.1. Argiles utilisées en domaines pharmaceutique

#### III.1.1. Le kaolin

La kaolinite est un minéral appartenant au groupe des, aluminosilicates. Cette argile dite de Chine, doit son nom à l'endroit de sa première découverte à Kaolin, en Chine. Le terme kaolin regroupe des minéraux argileux relativement communs, dominés par la kaolinite et dérivés essentiellement de l'altération du feldspath alcalin et des micas. Le kaolin est un minéral industriel utilisé surtout comme charge inerte mais aussi en combinaison avec d'autres matières premières dans une vaste gamme d'applications.

Le kaolin est une argile blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules sous forme de plaquettes. Le kaolin est le résultat de l'altération des aluminosilicates anhydres que l'on retrouve dans les roches riches en feldspaths, comme le granite, sous l'action de la météorisation et de processus hydrothermaux.

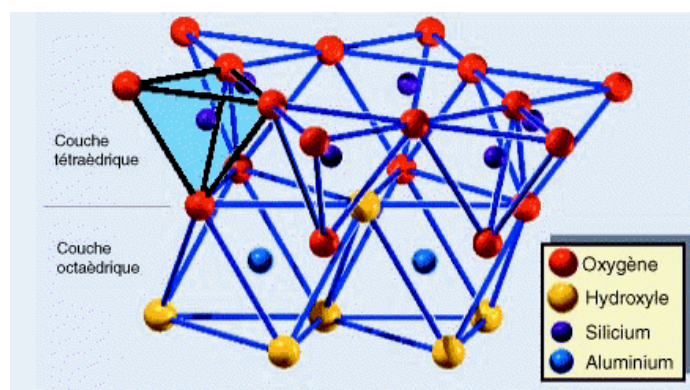


Figure III-1 : structure chimique de kaolin

#### III.1.1. Propriétés physico-chimiques

De grain grossier et beaucoup moins plastiques que la plupart des argiles sédimentaires, les kaolins purs sont très réfractaires et leur point de fusion dépasse 1 800 °C. Employés seuls, ils sont d'une utilisation difficile à cause de leur faible plasticité et de leur point de fusion élevé. Par conséquent, l'ajout d'autres matériaux au kaolin permet de le rendre plus plastique et d'abaisser son point de fusion afin d'obtenir des pièces vitrifiées. Ces kaolins ainsi modifiés sont alors appelés porcelaines.

Ils sont aussi utilisés comme pigments. Mats, ils donnent une couleur peu prononcée. Ils sont parfois utilisés en peinture décorative, comme sur les masques.

Les poudres de kaolin sont préparées industriellement par broyage, extraction des résidus de fer par aimantation et cuisson à 1 200 °C pour éliminer les impuretés d'origine organique.

Les poudres ainsi obtenues sont suffisamment pures pour être incorporées aux peintures ou aux céramiques de haut de gamme



**Figure III-2** : Image représente la forme physique de kaolin

### **III.1.2.Applications :**

#### **III.1.2.1.En médecine**

Le kaolin est utilisé comme activateur pour tester la coagulabilité du plasma dans certains tests biologiques (temps de céphalée activé). Il est également utilisé pour le traitement de certains troubles digestif.

#### **III.1.2.2.Cosmétiques et produits pharmaceutiques:**

Le BPLK « British Pharmacopée Light Kaolin »est utilisé tant dans des produits médicaux humains que vétérinaires, par exemple pour le traitement de problèmes de digestion et comme constituant de cataplasmes. Il peut également être utilisé comme excipient dans les produits de soins corporels, y compris en thalassothérapie (bains et traitements cutanés) et dans les cosmétiques. Le BPKL se retrouve dans certains produits diététiques, les emplâtres, les poudres de pédicure et dans le traitement de certaines infections pulmonaires.

#### **III-1.2 La montmorillonite**

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , et appartenant au groupe de la smectite, de la famille des phyllosilicates. Elle est aussi appelée Terre de Sommières.

#### **III.1.2.1.Structure**

La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de 90m<sup>2</sup>/g.

Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites.

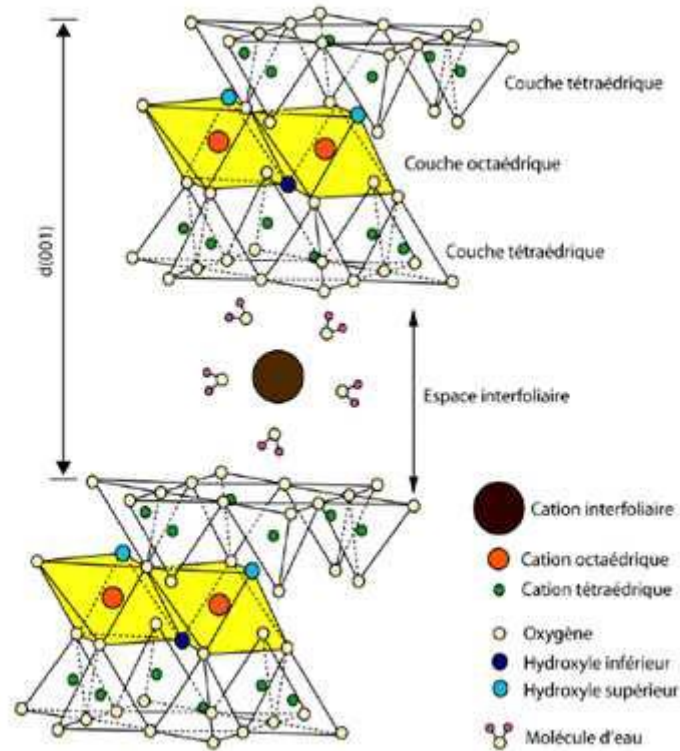


Figure III.3: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

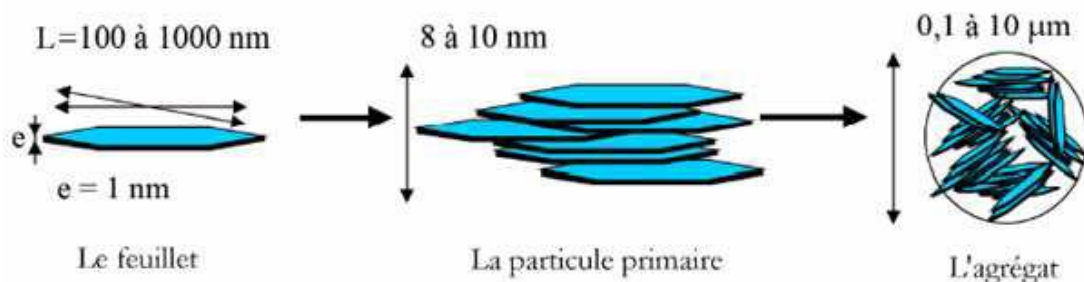


Figure 111.4: Structure multi-échelle de la montmorillonite.

### III.1.2.Applications

#### III.1.2.1.Pharmaceutique

En pharmacie, la montmorillonite est employée principalement par ses propriétés d'adsorption sur les muqueuses. On l'utilise alors sous forme de suspension dans de l'eau douce. Ses principaux domaines d'emploi sont les traitements d'affections œsogastroduodénales, où la montmorillonite peut être utilisée seule ou en complément dans les traitements contre les douleurs ou dysfonctionnements gastriques, les diarrhées et des gastro-entérite. Elle est employée comme support pour préparation d'onguents, et est réputée très efficace pour soigner les crevasses sur les seins pendant l'allaitement. Après la tétée, lorsque le mamelon a séché, un saupoudrage d'argile permet d'aider à la cicatrisation des

crevasses. Il suffit de frotter le mamelon avant de redonner le sein au bébé. Les crevasses sont dues à un mauvais positionnement du bébé pendant la tétée, il faut donc corriger ce positionnement pour éviter les crevasses.

### **III.1.3.La bentonite**

Le terme bentonite désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur. La bentonite est une argile dont le nom vient de Fort Benton aux Etats-Unis, connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement type de phyllosilicates constituée de montmorillonite  $\text{Na, Ca}_{0.33}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  (80 %) et un argile ce qui explique sa capacité de rétention d'eau, on trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite, les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale.

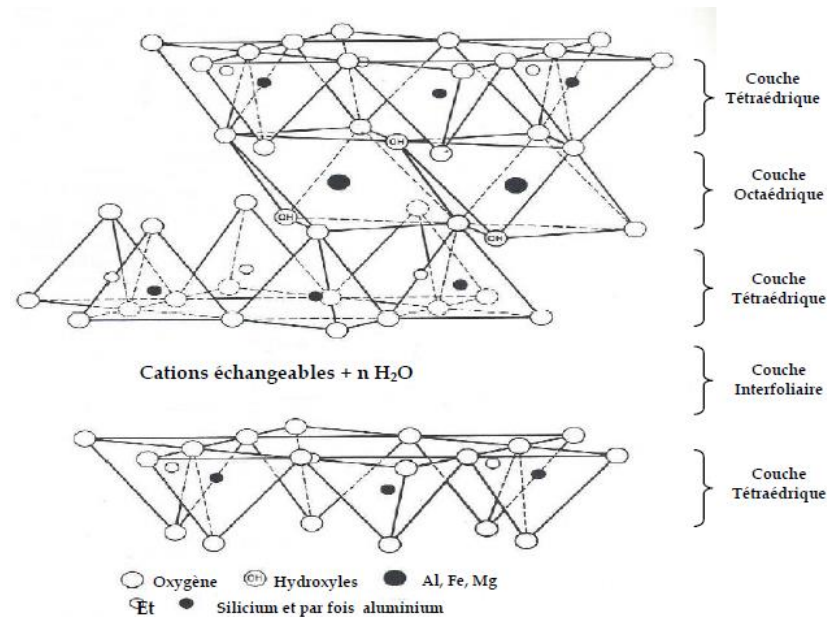
#### **III.1.3.1.Propriétés :**

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable, la réaction d'échange étant stœchiométrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie).

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2 :1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est

électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité.



**Figure III.5 :** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate

### III.1.3.2.Applications

Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

#### **-Pour la peau**

Souffrez-vous d'affections cutanées telles que la dermatite ou l'eczéma ? Dans l'affirmative, l'argile de bentonite peut vous être d'une grande utilité. Il suffira pour cela de la mélanger à de l'eau puis de l'appliquer sur la peau. L'argile éliminera alors les bactéries et toxines présentes sur la peau. Si vous souffrez d'allergie suite à l'utilisation d'un savon, de rougeurs ou encore de blessures, cette argile peut tout aussi bien vous aider. Elle fournit en outre de l'oxygène aux cellules du fait de sa capacité à éliminer le trop plein d'hydrogène des cellules. Cela rend le corps plus énergique. Les athlètes ont donc tout intérêt à utiliser de la bentonite.

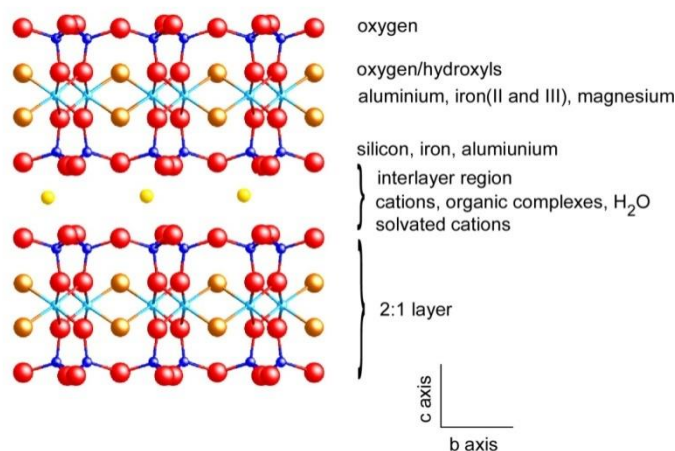
#### **-pour les cheveux**

Cette argile nettoie les cheveux en éliminant les bactéries et toxines qui y sont contenues. Si vous rechignez toutefois à salir vos cheveux, ce remède n'est peut-être pas fait pour vous. Mais si vous êtes en quête d'un produit véritablement efficace, il n'y a pas mieux.

### III.1.4. Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur inter feuillet associées d'environ 14 Å ; les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions iso morphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC).

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée, des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative, cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaire conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes.



**Figure III.5. :** Structure chimique de smectite

La smectite est un groupe d'argile comprenant notamment les montmorillonites, beidellites et les Nontronites. La structure et la chimie des smectites sont apparentées à la pyrophyllites, phyllosilicates à empilement de type T-O-T. Malgré ces fortes similitudes, on ne peut pas les classer dans la même famille de minéraux. Chez les smectites, les cations  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  respectivement situés au centre des tétraèdres et octaèdres sont substitués par d'autres cations ayant des charges plus petites. Pour assurer alors la neutralité de l'ensemble, de nouveaux cations vont être ajoutés entre les feuillets dans l'espace interfoliaire. Ce sont ces différences qui vont conférer à ces argiles leurs propriétés bien particulières.

### III.1.4.1. Propriétés

De nombreuses argiles ont **des propriétés de changement de volume**. La smectite est capable de "**gonfler**" comme aucune autre. C'est principalement cette caractéristique qui est utilisée dans la conception de médicaments comme le **Smecta**. En effet, les cations qui sont dans les couches interfoliaires étant très gros, il est indispensable que le minéral soit capable de les accueillir en augmentant son volume. Cette capacité de changer de volume facilement chez les smectites est dû à un empilement désordonné des feuillets. Chaque feuillet étant tourné dans un plan différent du précédent, ce désordre facilite leur écartement et donc l'absorption de molécules variées (ion, eau, molécules organiques). Mais c'est principalement l'incorporation d'eau au sein de leurs structures qui fait gonfler l'argile. Cette incorporation d'eau varie d'une famille argileuse à une autre, on parle de degré d'hydratation. Les smectites offrent les capacités d'expansion les plus importantes. Déshydratés, les minéraux gonflants possèdent des couches d'épaisseur de 10 angströms. Mais une fois hydratés, des couches d'eau pouvant atteindre une épaisseur de 5.2 angströms vont se développer entre les structures conduisant à une augmentation très importante du volume total du minéral.

### III.1.4.2. Applications

#### III.1.4.2.1. En médecine

Son utilisation dans le domaine médical s'avère donc tout à fait pertinent. La smectite est utilisée pour lutter contre les troubles intestinaux. En effet, ses propriétés absorbantes permettent la fixation des toxines et des gaz présents dans le tube digestif, assurant de cette manière le confort intestinal

#### **Smecta**

La diosmectite est un silicate de magnésium et d'aluminium, utilisé comme traitement anti diarrhéique et vendu notamment sous le nom de marque Smecta. Elle augmente l'épaisseur et la viscosité du mucus qui tapisse le système digestif<sup>1</sup>, et protège ainsi la muqueuse intestinale.

### III.1.5 Les chlorites

Un chlorite est un minéral alumino-silicaté de fer ou de magnésium, généralement de couleur verdâtre, et voisin du mica par sa structure et ses propriétés physico-chimiques. Les chlorites sont produits par diverses réactions minérales.

Aujourd'hui le terme chlorite ne désigne plus un minéral précis mais une quinzaine de minéraux formant le groupe des chlorites, phyllosilicates de formule générale  $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

### III.1.5 .1.Caractéristiques physico-chimiques

#### Critères de détermination

La plupart des chlorites ont une couleur verte, mais il existe des spécimens de couleurs variables : jaune, rouge ou blanc. Elles possèdent un éclat vitreux, perlé ou mat et produisent un trait vert pâle à gris. Elles sont peu dures, entre 2 et 2,5 sur l'échelle de Mohs, et peuvent être rayées par l'ongle, produisant une poudre verte. Leur densité varie entre 2,6 et 3,3 en fonction de la composition chimique.

#### Composition chimique

Les chlorites sont des phyllosilicates hydratés. Elles contiennent des cations de taille moyenne. Les cations souvent présents sont le fer, le magnésium et l'aluminium. Le lithium, le vanadium, chrome, le manganèse, le nickel, le cuivre et le zinc peuvent également être rencontrés. Le silicium peut être partiellement substitué par le béryllium, le bore, le fer et le zinc.

#### Cristallochimie

Selon la classification de Dana, les chlorites appartiennent au groupe 71.04.01 et sont des phyllosilicates (classe 71) dont les couches de silicate sont formées par des anneaux à six membres avec une alternance de couches 2:1 (deux couches de tétraèdres T autour d'une couche d'octaèdres O) et de couches 1:1 (couche isolée d'octaèdres) (71.04)<sup>5</sup>.

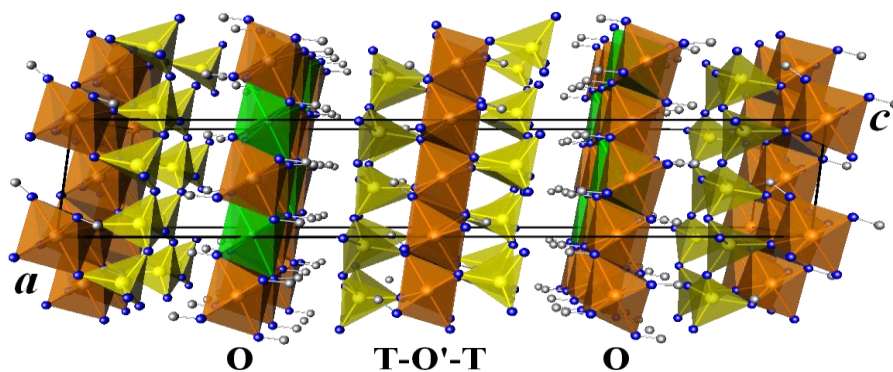


Figure III.6 : Exemple d'un chlorite

### Classification des chlorites

À partir de leurs structures cristallines, les chlorites sont classés en quatre sous-groupes :

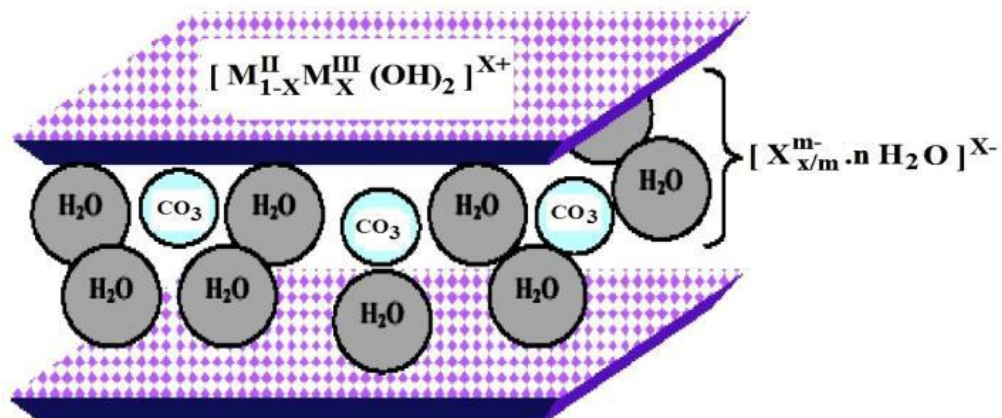
- Les chlorites di,dioctaédriques .
- Les chlorites tri,triocctaédriques .
- Les chlorites di, trioctaédriques .
- Les chlorites tri, dioctaédriques.

#### III.1.6. Les Hydroxydes doubles laminaires

L'hydrotalcite est un hydroxyde double lamellaire dont le nom provient de sa ressemblance avec le talc (avec cependant une grande quantité d'eau contenue). Les hydrotalcites sont des métaux di et trivalents respectivement, et  $X^{i-}$  est un anion.

Sa formule générale est  $M_a^{2+} M_b^{3+}(\text{OH})_{2a+2b}^- (X^{i-})_{b/i}, y\text{H}_2\text{O}$  ou  $M^{\text{II}}$  et  $M^{\text{III}}$

Dans les hydroxydes doubles lamellaires, une fraction du métal divalent est substituée par un métal trivalent générant ainsi une charge positive sur les feuillets. La densité de charge est proportionnelle au rapport  $y = M^{\text{III}} / (M^{\text{II}} + M^{\text{III}})$ . Les couches positives ordonnées sont séparées les une des autres par une couche désordonnée constituée d'anions et de molécules d'eau, ce qui assure la neutralité électrique de la structure.



**Figure III.7:** Représentation schématique de la structure d'une phase HDL

##### III.1.6.1. Structure

Les couches de la structure peuvent s'empiler de façon différente de manière à former une structure type rhomboédrique (polytype 3R) ou bien une structure type hexagonal (poly type 2H) qui se nomme plus précisément manasséite.

## Chapitre 3 Argiles, biopolymères utilisées en domaines pharmaceutique

La cohésion de la structure lamellaire résulte d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions inter lamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent. Comme chez d'autres composés chimiquement proches<sup>1</sup>, les anions présents en inter feuillet (entre les feuillets de type hydroxydes) à savoir les carbonates sont faiblement liés, qui permet à ce type de matériaux d'avoir la capacité d'échange d'anions qui est utilisé dans le domaine de la catalyse hétérogène afin d'améliorer les solides utilisés. L'hydrotalcite a été découvert en 1842 dans un dépôt de serpentine - magnésite à Sn arum, Modum, Buskerund en Norvège. Il se produit comme un minéral d'altération en serpentine en association avec la serpentine, la dolomite et d'hématite.

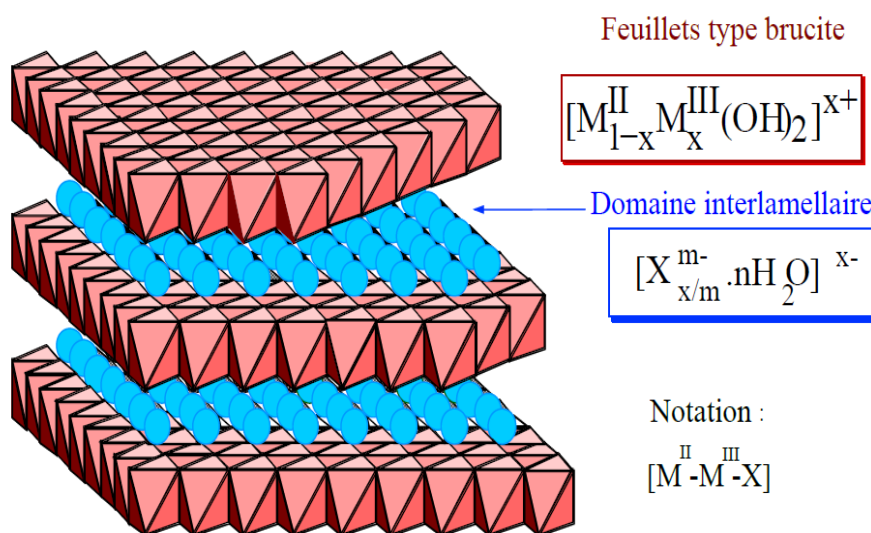


Figure i

Figure III.8: Présentation générale des HDL.

### III.1.6.2.Application

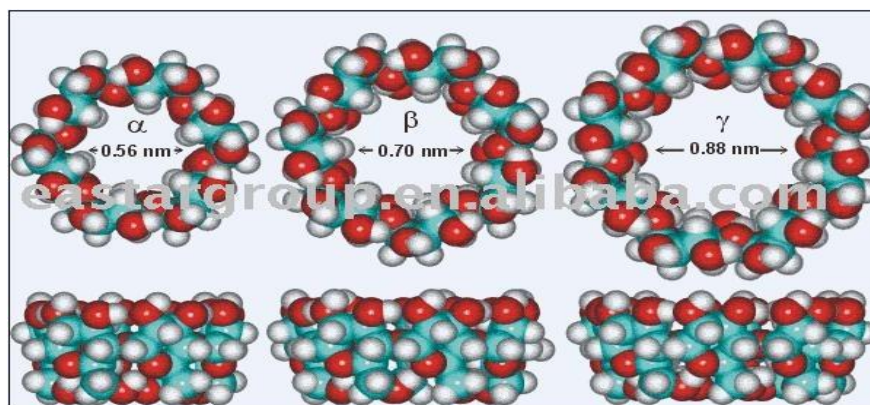
Les applications pharmaceutiques des (*HDLs*) reposent principalement sur la propriété d'échange anionique. En effet, les (*HDLs*) peuvent intercaler beaucoup de biomolécules importantes chargées négativement telles que les oligomères, l'*ADN* simple ou double, les molécules simples comme les nucléotides et les acides aminés, ainsi que d'autres biomolécules pharmaceutiquement actifs tels que les anti-inflammatoires (diclofénac, acide salicylique, na proxène, fenbufène...) qui après l'intercalation et le stockage dans les (*HDLs*)

pourraient être libérés progressivement dans le corps humain (effet prolongé) afin de minimiser leurs effets secondaires dues à l'acidité de ces derniers.

### III.2. Biopolymères utilisés en domaines pharmaceutique

#### III.2.1. Cyclodextrines :

Les Cyclodextrines (CD) sont donc des oligosaccharides cycliques non-réducteurs Obtenus industriellement par dégradation enzymatique de l'amylose (forme linéaire de l'amidon) à l'aide d'une enzyme, la Cyclodextrines glucosyltransférase (CGT ase). Les trois types de CD les plus couramment rencontrés sont l' $\alpha$ , la  $\beta$  et la  $\gamma$  CD, qui sont constitués respectivement de 6, 7 et 8 unités D-glucopyranosiques, Les structures tridimensionnelles des CD ont pu être obtenues à partir de l'étude de Leurs monocristaux par diffraction des rayons X (et même, de quelques monocristaux de complexes CD-invité) ce qui a permis de mettre en évidence la structure tronconique des CD ainsi que de déterminer les dimensions des cavités de chacune d'elles.



**Figure III.8. Structures tridimensionnelles des cyclodextrines naturelles, avec de haut en bas.**

Les Cyclodextrines possèdent une structure en tronc de cône, délimitant une cavité en leur centre. Cette cavité présente un environnement carboné apolaire et plutôt hydrophobe (squelette carboné et oxygène en liaison éther), capable d'accueillir des molécules peu hydrosolubles, tandis que l'extérieur du tore présente de nombreux groupements hydroxyles, conduisant à une bonne solubilité (mais fortement variable selon les dérivés) des Cyclodextrines en milieu aqueux. En particulier la  $\beta$ -Cyclodextrines naturelle est près de dix fois moins soluble que l'alpha ou le gamma. Grâce à cette cavité apolaire, les Cyclodextrines sont capables de former des complexes d'inclusion en milieu aqueux avec une grande variété de molécules-invitées hydrophobes. Une ou plusieurs molécules peuvent être encapsulées dans une, deux ou trois Cyclodextrines.

### **III.2.1.1.Applications En pharmacologie**

Les Cyclodextrines sont couramment utilisées comme excipient de formulation dans les médicaments. Elles permettent notamment de transformer des composés liquides en solides (poudres, comprimés) par précipitation des complexes d'inclusion. De nombreux médicaments sont composés de molécules hydrophobes, ce qui ne permet pas de utiliser en solution injectable, et peut poser des problèmes d'assimilation par voie orale lors de la digestion. La complexations des principes actifs permet de mieux contrôler leur passage dans le Système sanguin ou la progressivité de leur diffusion. Une autre application est le traitement par voie sublinguale. La complexations des principes actifs photosensibles ou très réactifs permet souvent de les protéger ou de les stabiliser.

### **III.2.2. L'amidon**

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose  $C_6H_{12}O_6$ .

Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %).<sup>3</sup>

L'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale et la moitié de l'amidon produit industriellement est destinée à l'alimentation humaine. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc. Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques bio basées et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence.

#### **III.2.2.1. Composition et structure moléculaire**

L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branché) et l'amylopectine, polymère fortement branché. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons.

La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon.

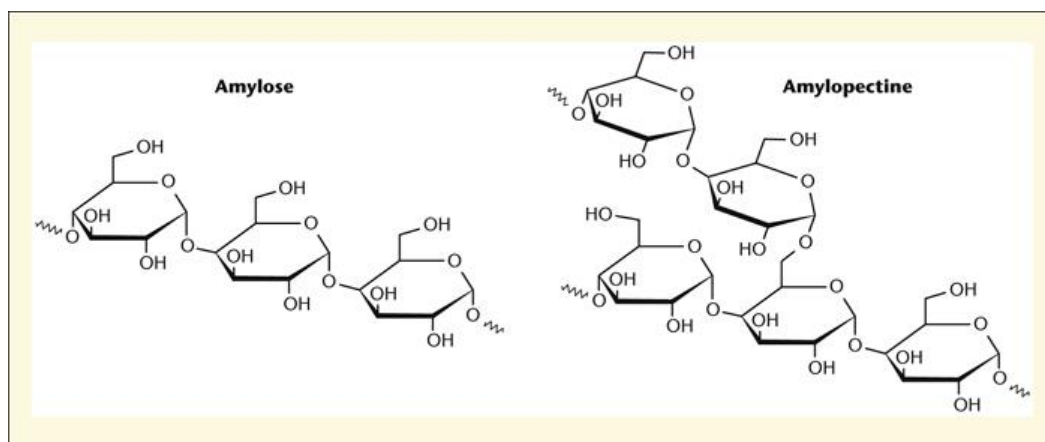


Figure III.9 : Structure chimique d'amidon

### III.2.2.2. Propriétés

#### Propriétés hygrothermiques

L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe par différents états caractéristiques.

5 A température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par là la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à  $\sim 60^\circ\text{C}$ , le phénomène d'empesage intervient. Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon.

#### Propriétés chimiques

L'amidon est insoluble dans les solvants aqueux dans des conditions normales de température et de pression. Des traitements acides, basiques permettent toutefois de pallier cela mais sont en réalité destructeurs pour les molécules de l'amidon. Dans le cas des solvants organiques, l'amidon est soluble dans le diméthylsulfoxyde dans des conditions douces; l'ajout de sel (bromure de lithium ou chlorure de lithium) permet d'empêcher la rétrogradation de l'amylose, phénomène durant lequel les molécules d'amylose tendent à se rassembler dans des zones amorphes en suspension.

### III.2.2.3. Application

L'amidon peut servir d'excipient dans la composition d'un médicament de par son faible apport énergétique et de son non toxicité. Il est également utilisé dans le capsulage des gélules et dans l'obtention de cachets.

### III.2.3. Le chitosane

Le chitosane ou chitosane est un polyside composé de la distribution aléatoire de D-glucosamine liée en  $\beta$ -(1-4) (unité dés acétylée) et de N-acétyla-D-glucosamine (unité acétylée). Il est produit par dés acétylation chimique (en milieu alcalin) ou enzymatique de la chitine, le composant de l'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calmars...) ou encore de la paroi des champignons. Cette matière première est déminéralisée par traitement à l'acide chlorhydrique, puis déprotéinée en présence de soude ou de potasse et enfin décolorée grâce à un agent oxydant. Le degré d'acétylation (DA) est le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales, il peut être déterminé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ou par un titrage par une base forte. La frontière entre chitosane et chitine correspond à un DA de 50 % : en deçà le composé est nommé chitosane, au-delà, chitine. Le chitosane est soluble en milieu acide contrairement à la chitine qui est insoluble. Il est important de faire la distinction entre le degré d'acétylation (DA) et le degré de dé acétylation (DD). L'un étant l'inverse de l'autre c'est-à-dire que du chitosane ayant un DD de 85 %, possède 15 % de groupements acétyles et 85 % de groupements amines sur ses chaînes.

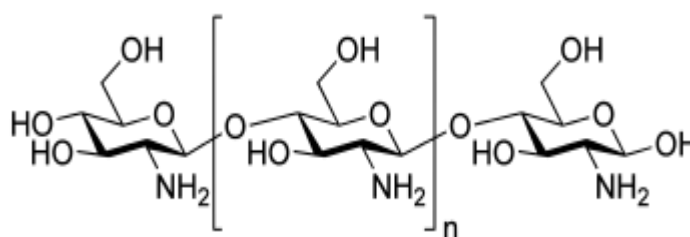


Figure III.10 : Structure chimique du chitosane

### III.2.3. Propriétés physico-chimiques

Le chitosane se présente sous la forme d'un solide amorphe. C'est l'un des rares poly électrolytes naturels cationiques existant dans la nature. En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un poly cationique de forte densité de charge, en raison de la protonation des groupements  $-NH_2$ . Le chitosane est biocompatible et biodégradable par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase. Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogène et hémostatique. Il

montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, anti tumorales, antibactériennes et antifongiques.

### **III.2.2.Applications Pharmacie**

Il est biodégradable et biocompatible (notamment hémocompatible). Il est également bactériostatique et fongistatique.

Le chitosane a des affinités chimiques avec les lipides, avec lesquels il se lie dès qu'il se trouve à leur proximité. Le chitosane peut ainsi "fixer" environ 15 fois son propre poids de lipides. Cette liaison ne pouvant être métabolisée, les graisses ne seraient donc pas absorbées par l'organisme. Les graisses et le chitosane seraient donc éliminés par les voies naturelles. Sous une forme thérapeutique, le chitosane devrait, pour ces raisons, être pris avant les repas. Cependant, cette capacité dépend du type de graisse. De plus, le chitosane n'est pas soluble dans les milieux dont le pH est inférieur à 2 donc l'efficacité du chitosane absorbé sous forme de poudre (capsule ou pilule) serait très faible et donc limitée à la partie du haut intestin où le pH est au-dessus de pH 2. Si le chitosane limite l'absorption de graisse, il ne fait pas perdre de poids : il en limiterait simplement l'apport.

Il abaisserait le niveau total de cholestérol LDL ("mauvais cholestérol") et élèverait le niveau de HDL ("bon cholestérol"). Il préviendrait également, aux dires de certains, l'apparition du cancer du côlon.

Autres propriétés diététiques évoquées mais non prouvées :

- Favoriserait le transit intestinal.
- Diminuerait l'acide urique.
- Permettrait la chélation des métaux lourds

Il est actuellement étudié pour diverses applications dans le domaine des biomatériaux, notamment pour la régénération des tissus et l'ostéogénèse et la vectorisation de molécules biologiquement actives

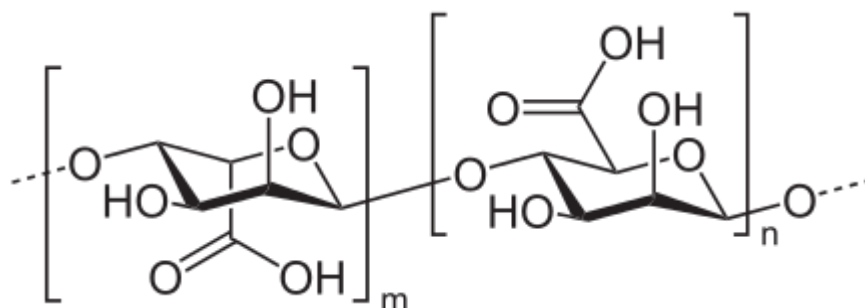
### **III.2.4.Les alginates**

Les alginates sont des **polysaccharides linéaires**, anioniques, constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du mannose: l'acide D-mannuronique et son épimère l'acide L-guluronique.

## Chapitre 3 Argiles, biopolymères utilisées en domaines pharmaceutique

Dans cette partie, nous nous attarderons sur la nature chimique de l'acide alginique dont dérivent les différents alginates actuellement utilisés.

Plus précisément, l'acide alginique est, comme les autres phycocolloïdes, un polymère; ceci signifie que sa molécule est constituée d'éléments tous semblables (les monomères) reliés entre eux. Les monomères dans le cas des alginates dérivent de la structure du mannose et sont l'acide mannuronique et l'acide guluronique.



III.11 : Structure chimique alginate

### III.2.4.1. Propriétés

L'acide alginique est tiré des algues et permet la production de fibres d'alginates de sodium et de calcium. Les alginates alcalins forment dans l'eau des solutions colloïdales visqueuses. Si l'acide alginique est insoluble dans l'eau, l'alginate de sodium est lui très soluble dans l'eau, et l'alginate de calcium est seulement soluble en milieu basique, notamment en solutions de savon qui sont presque toujours assez alcalines. Ses fibres sont d'ailleurs utilisées comme soutiens passagers, qui seront à éliminer après fabrication, par lavage ou par foulonnage. Pour transformer les articles en alginates insolubles, on les utilise sous forme de sels de béryllium ou de chrome.

Les alginates peuvent former des gels durs et thermostables utilisés comme additifs alimentaires (E400 à E405) permettant la reconstruction des aliments (jambon, cordons bleus, poisson pané, etc.). Les alginates donnent une texture onctueuse à nombre d'aliments tels que les crèmes glacées.

Les alginates peuvent former des gels durs et thermostables utilisés comme additifs alimentaires (E400 à E405) permettant la reconstruction des aliments (jambon, cordons bleus, poisson pané, etc.). Les alginates donnent une texture onctueuse à nombre d'aliments tels que les crèmes.

### III.2.4.1. Application

Les alginates sont utilisés comme épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants de produits industriels les plus variés depuis les gelées alimentaires, les produits de beauté, jusqu'aux peintures et aux encres d'imprimerie. Les laits gélifiés le sont par des alginates et carraghénanes, qui produisent des desserts lactés pasteurisés.

Des billes d'alginates peuvent également être utilisées en médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines). L'alginate peut aussi être utilisé dans la confection de certains pansements.

L'alginate de propane-1,2-diol (E405), ester de l'acide alginique, est utilisé, par exemple, pour stabiliser des mousses (vinification, additif de bière, etc.), et est également utilisé dans un procédé de préparation de microcapsules.

### III.2.5. Le PLA (acide poly lactique)

L'acide lactique, est un acide carboxylique hydroxylé de formule  $C_3H_6O_3$ . L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères (molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables).

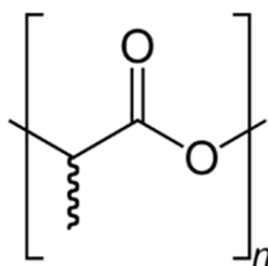


Figure III.12 : structure chimique de PLA (acide polylactique)

### III.1.5.14.3 Propriétés

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure normalement linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité.

Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie.

Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en

## **Chapitre 3 Argiles, biopolymères utilisées en domaines pharmaceutique**

---

termes de propriétés mécaniques, il est recommandé comme pour le PET (polyéthylène téréphtalate) de sécher le polymère avant utilisation.

En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes de PLA existent : le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L-lactide. Le PLLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa.

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes Une rigidité importante ;

- de très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
- de bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
- des propriétés de barrière aux gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
- une tension superficielle permettant une impression facile ; une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.

### **4.4 Applications**

Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans le domaine des applications médicales comme les fils de suture, les broches orthopédiques ou la galénique. Ce secteur d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humain. Du fait des développements technologiques et des optimisations en terme de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc. De nouveaux développements, en termes de produits, sont en cours et devraient permettre, dans un avenir proche, au PLA d'être plus présent dans les applications durables comme le secteur automobile, les recouvrements de sol ou l'électronique.

Tableau III.1 Applications médicales des biopolymères

Biopolymères	Applications médicales
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif
Polyactides (PLA) PLLA	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA) Polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginates	Encapsulation de médicament, implantation cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, bio senseur, bactéricides

**CONCLUSION**  
**GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

A travers cet exposé, on a pu mettre en évidence les singularités des argiles, tant sur les plans structuraux et génétiques que pour les bénéfices que l'Homme peut tirer de leur exploitation.

Sur le plan géologique, leur localisation spécifique dans le domaine superficiel de la planète, et leur sensibilité aux paramètres des milieux (cf. les argiles des sols), en fait des marqueurs de choix des environnements actuels ou passés, que ne surpasse dans ce rôle que les organismes actuels ou fossiles.

Sous des aspects plus pratiques, si l'emploi des argiles en tant que matériaux de construction de base tend à diminuer dans les sociétés industrialisées, elles représentent encore une matière première aux usages multiples, certains tous récents (dans l'industrie chimique par exemple). De plus, on s'y intéresse actuellement pour leurs capacités à piéger les métaux lourds et pour leur imperméabilité, et par conséquent pour leur emploi dans le stockage de déchets hautement toxiques ou radioactifs, ou, plus simplement, pour éviter le lessivage des fluides, issus de l'évolution d'une décharge d'ordures, susceptibles d'aboutir à la pollution des nappes phréatiques ou des alimentations urbaines.

Mais leurs usages se sont maintenant multipliés, du fait de leur diversité naturelle bien sûr, mais aussi grâce à la possibilité actuelle de *synthétiser* artificiellement des matériaux argileux aux propriétés contrôlées.

Les polymères représentent une branche de la chimie à part entière car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison C=C), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermo durs insolubles et infusibles.

C'est la connaissance des mécanismes de « prise » et de la chimie des polymères des matériaux polymères, d'une façon simple et schématique, qui permet aux praticiens de discuter avec les fabricants et de choisir au mieux le matériau adapté à chaque cas tout en connaissant leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser le résultat.