République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Yahia FARES de MEDEA



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES ET ENVIRONNEMENT

THESE DE DOCTORAT

En génie des procédés

Option : Génie des Procédés

Thème

ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPSITE A BASE DE BIOPOLYMERES CELLULOSIQUES

Présentée par :

BOULHAIA Imene

Soutenu devant le jury composé de :

Mr M.KREA	Professeur	Univ-Medea	Président
Mr D.ELHADI	Professeur	Univ-Blida1	Examinateur
Mr S.HAMMANI	MCA	Univ-Blida1	Examinateur
Mr A. AOUABED	Professeur	Univ-Blida1	Co-Directeur de thèse
Mr N.MOULAI-MOSTEFA	Professeur	Univ-Medea	Directeur de thèse

Médéa, novembre 2020

Remerciements

Au cours de la réalisation de ma thèse de doctorat, j'ai eu l'occasion de rencontrer des personnes qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à mon apprentissage et ont rendu cette expérience plus fructueuse, à qui je tiens rendre hommage.

Tout d'abord, Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur M.KREA Professeur à l'université de Médéa de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie également Messieurs, D.ELHADI Professeur à l'université de Blida1 et S.HAMMANI maitre de conférences à l'université de Blida 1 d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'exprime toute ma gratitude et mon respect envers mon directeur de thèse, Monsieur N. MOULAI-MOSTEFA, Professeur à l'université de Médéa, pour ses encouragements, ses conseils, son appui de façon continue.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon co-directeur de thèse monsieur A. AOUABED, Professeur à l'université de Blida 1 de m'avoir aidé durant la réalisation de cette thèse.

Je ne saurai oublier de remercier Pr MANUEL BAÑOBRE-LOPEZ et son équipe au laboratoire international de nanotechnologie ibérique de l'INL -Portugal, ainsi qu'au centre de recherche et développement (CRD-Saidal) pour m'y avoir accueilli et la confiance qu'ils m'ont accordé.

Je remercie également Monsieur A. HADJ SADOK, Professeur à l'université de Blida 1, pour ces aides et ces conseils, ainsi mes sincères remerciements à Mme N.AYACHI et Mme M.REBIHA pour l'aide qu'elles m'ont apporté.

Un remerciement spécial à mes proches et à ma famille.

Résumé

Des analyses approfondies ont été effectuées sur des mélanges aqueux contenant de l'amidon modifié par l'anhydride succinate d'octényle (Amidon OSA) et la gomme xanthane. L'objectif était de comprendre les interactions synergiques entre ces deux substances. Dans la deuxième partie de l'étude, des analyses physico-chimiques et rhéologiques ont été réalisées sur de la cellulose microcristalline (MCC) enrobée d'amidon OSA. L'objectif était de préparer un matériau composite (OSA-Cel), doté de nouvelles caractéristiques liées à la fois à l'activité de surface et à la viscosité. Les structures chimiques du MCC et de l'OSA-Cel ont été étudiées par FT-IR et DRX, et leurs aspects de surface ont été déterminés par tensiométrie. Dans le but de valoriser le matériau composite, des formulations des émulsions et des suspensions ont été réalisées par comparaison avec un produit de référence Avicel RC 591. Les émulsions préparées ont été trouvées stables sans aucune séparation de phase. Par ailleurs, des suspensions à base d'OSA-Cel et Avicel RC 591 contenant de l'acyclovir ont été préparées. Ces systèmes complexes se comportent comme des fluides à contrainte seuil à faible cisaillement et des fluides Newtoniens à cisaillement infini. Le test par centrifugation a montré que les suspensions formulées présentaient une bonne stabilité.

Mots-clés : Amidon OSA, **M**atériau composite, Mélanges, Interactions, Rhéologie.

Abstract

Extensive analyzes were carried out on aqueous mixtures containing starch modified with octenyl succinate anhydride (Starch OSA) and xanthan gum. The aim was to understand the synergistic interactions between these two substances. In the second part of the study, physico-chemical and rheological analyzes were performed on microcrystalline cellulose (MCC) coated with OSA starch. The objective was to prepare a composite material (OSA-Cel), endowed with new characteristics linked to both surface activity and viscosity. The chemical structures of MCC and OSA-Cel were studied by FT-IR and DRX, and their surface appearances were determined by tensiometry. With the aim of enhancing the composite material, formulations of emulsions and suspensions were produced by comparison with a reference product Avicel RC 591. The emulsions prepared were found to be stable without any phase separation. In addition, OSA-Cel and Avicel RC 591 based suspensions containing acyclovir have been prepared. These complex systems behave like low shear threshold stress fluids and infinite shear Newtonian fluids. The centrifugation test showed that the formulated suspensions exhibited good stability.

Keywords: Starch OSA, Composite material, Mixtures, Interactions, Rheology.

ملخّص

تم إجراء تحليلات مكثفة على الخلائط المائية المحتوية على نشا معدل باستخدام أنهيدريد أوكتينيل سكسينات (Starch OSA) وصمغ الزانثان. كان الهدف هو فهم التفاعلات التآزرية بين هاتين المادتين. في الجزء الثاني من الدراسة، تم إجراء التحليلات الفيزيائية والكيميائية والريولوجية على السليلوز الجريزوفولفين (MCC) المغطى بنشا OSA. كان الهدف هو إعداد مادة مركبة (OSA-Cel) ، تتمتع بخصائص جديدة مرتبطة بكل من نشاط السطح واللزوجة. تمت دراسة التركيبات الكيميائية لـ MCC و OSA-Cel بواسطة FT-IR و DRX ، وتم تحديد مظهرها السطحي بواسطة قياس الشد. بهدف تحسين المادة المركبة ، تم إنتاج تركيبات المستحلبات والمعلقات بالمقارنة مع منتج مرجعي Avicel RC 591. تم العثور على المستحلبات المحضرة لتكون مستقرة دون أي فصل طوري. بالإضافة إلى ذلك ، تم تحضير معلقات OSA-Cel و Avicel RC 591 المحتوية على الأسيكلوفير. تتصرف هذه الأنظمة المعقدة مثل سوائل إجهاد عتبة القص المنخفضة والسوائل النيوتونية ذات القص اللانهائي. أظهر اختبار الطرد المركزي أن المعلقات المركبة أظهرت استقرارًا جيدًا.

الكلمات المفتاحية: النشا OSA ، المواد المركبة ، الخلائط ، التفاعلات ، الريولوجيا.

Table des matières

RESUME
REMERCIEMENTS
TABLES DES MATIERES
LISTE DES TABLEAUX
LISTE DES FIGURES
SYMBOLES ET ABREVIATIONS
INTRODUCTION GENARALE ……... 1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction……. 4
I.2.Les polymères associatifs …… 5
I.2.1.Généralités …… 5
I.3.Conformation des polyélectrolytes …….. 6
I.3.1.Cas limite des polymères neutres flexibles…… 7
I.3.2.Cas des polyélectrolytes flexibles……. 8
I.3.3.Modèle de particule perméable…….. 9
I.4.La double couche électrique……. 12
I.4.1.Modèles d'interfaces dures ou perméables…… 12
I.5. Amidons OSA commerciaux ……. 14
I.5.1. Introduction…….. 14
I.5.2. Modification de l'amidon avec l'OSA dans des solutions aqueuses…… 15
I.5.2.1. Procédure de synthèse couramment utilisée en milieu aqueux……. 15
I.5.3. Procédures de synthèse alternatives…….. 16
I.5.3.1. En milieu aqueux……... 16
I.5.3.2. Autres procédures de synthèse……... 16
I.5.4. Propriétés physicochimiques des amidons OSA…….. 18
I.5.4.1. Formation d'agrégats dans des milieux aqueux……. 18
I.5.4.2. Stabilisation des émulsions…… 19
I.5.4.3. Agents d'encapsulation…….. 20
I.5.4.4. Propriétés de surface et d'interface…… 21
I.6. Gomme xanthane……. 22
I.6.1. Structure moléculaire …….. 22
I.6.2. Propriétés de la gomme xanthane …… 23

I.6.3. Gomme xanthane en solution ……... 26
I.7. Colloïdes et interfaces en présence de tensioactifs et polymères……. 27
I.7.1 Interface des colloïdes avec des surfactants ……. 27
I.7.2 Interface des colloïdes avec des polymères…… 28
I.8. Gels de cellulose…….. 29
I.8.1. Généralités sur la cellulose microcristalline …… 29
I.8.2. Propriétés et fonctionnalités de l'Avicel colloïdale ……. 30
I.9. Nanocomposites à matrices organiques et à bases de whiskers de cellulose…… 31
I.9.1. Définitions…… 31
I.9.2. Propriétés attendues des nanocomposites……. 31
I.9.3. Procédés d'élaboration des nanocomposites……. 32

CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

II.1.Introduction……. 34
II.2. Matériels……. 34
II.2.1.Octényl Succinate d'Amidon modifié…….. 34
II.2.2. Gomme xanthane ……... 34
II.2.3. Cellulose microcristalline…… 34
II.2.4. Principe actif ……... 34
II.2.5. Excipients…… 35
II.2.6. Réactifs…… 35
II.2.7. Appareillage…… 35
II.3. Méthodes de caractérisation……... 36
II.3.1. Analyse granulométrique …….. 36
a).Paramètres de la granulométrie …… 36
b). Méthode d'analyse granulométrique……..... 37
c).Importance de la granulométrie pour les suspensions pharmaceutique …… 38
d) Détermination de la distribution granulométrique par DLS ……. 38
e) Détermination de la distribution granulométrique par IMAGEJ …….. 39
II.3.2. Mesures de la turbidité…… 41
II.3.3. Mesures rhéologiques……. 42
II.3.4. Spectrophotométrie Infra-rouge ……. 43
II.3.5. Diffraction des rayons X …… 43
II.3.6. Tensiométrie …….. 43

II.3.7. Mesures Conductimètriques …….. 44
II.3.8. Centrifugation …… 44
II.4. Préparation des solutions d'OSA Amidon et du xanthane …… 44
II.5. Préparation des solutions de xanthane en présence d'un sel monovalent ……. 45
II.6. Préparation et caractérisation de la cellulose microcrisatlline colloïdale …….. 45
II.7. Enrobage de la cellulose microcrisatlline colloïdale avec l'Amidon OSA …… 46
II.8. Etude des effets du sel monovalent sur le comportement rhéologique des solutions de Xanthane en système dilué …… 46
II.9. Formulation des émulsions à base d'OSA-Cel …….. 47
II.9.1. Etude d'orientation…….. 47
II.9.2. Etude de formulation …….. 48
II.10. Formulation des suspensions pharmaceutiques……... 48
II.10.1. Etude d'orientation…… 48
II.10.2. Etude de formulation……. 49

CHAPITRE III. Diffusion de Lumière en Dynamique et Rhéologie du Mélange OSA d'Amidon-Xanthane en Solution

III.1. Introduction…….. 51
III.2. Propriétés physico-chimique du mélange Amidon OSA/Xanthane ……... 52
III.2.1. Mesures des tailles de particules …….. 52
III.2.2. Turbidité du mélange xanthane - OSA amidon en solution …… 54
III.2.3. Rhéologie des mélanges xanthane - OSA amidon en solution …… 56
III.2.3.1.Propriétés à l'écoulement sous cisaillement variable…….. 56
III.2.3.2. Propriétés viscoélastiques en régime oscillatoire…… 59
III.2.3.3. Propriétés thermiques en régime oscillatoire…….. 60
III.3. Effet de sel monovalent sur le comportement du xanthane en système dilué …. 62
III.3.1. Introduction ……... 62
III.3.2. Etude rhéologique ……. 63
III.3.3. Turbidité des solutions……... 63
III.3.4. Modélisation en surface de réponses ……. 64
III.3.5. Effets des facteurs sur les propriétés des mélanges …… 66
a/ Sur la Turbidité…….. 66
b/ Sur l'indice de consistance et la viscosité infinie…….. 67
c/ Sur les modules viscoélastiques……. 69

III.4. Conclusion…… 70

CHAPITRE IV

Elaboration et caractérisation d'un matériau composite naturel à base de particules colloïdales de cellulose microcristalline et d'amidon OSA

IV.1.Introduction…… 73
IV.2. Structure chimique de la cellulose et de ses dérivés:……. 74
IV.3.Mesures conductimétriques avant et après désulfatation de la MCC:…… 76
IV.4. Propriétés physicochimiques……. 78
IV.5.Morphologie et distribution granulométrique…… 80
IV.6. Propriétés rhéologiques……. 84
IV.7. Conclusion…… 88

CHAPITRE V

Valorisation du matériau composite OSA-Cel dans la formulation des émulsions et de suspensions. Comparaison avec un produit commercial Avicel RC 591

V.1. Introduction ……... 89
V.2. Elaboration des émulsions simples (huile/eau) à base de tournesol …… 89
V.2.1.Analyse granulométrique des gouttelettes d'huile …….. 89
a) Etude Microscopique……. 89
V.2.2. Analyse rhéologique ……. 91
V.3. Elaboration des suspensions pharmaceutiques contenant de l'acyclovir …….. 92
V.3.1. Caractérisation morphologique des suspensions préparées …… 92
V.3.2. Caractérisation rhéologique …… 93
A) Tests d'écoulement …….. 93
B) Tests de viscoélasticité ……. 95
V.3.3. Tests de centrifugation …… 96
V.4. Conclusion ……. 96
CONCLUSION GENERALE…… 98
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des tableaux

Tableau II.1. Comportement rhéologique des matériaux……. 42
Tableau II.2. Les facteurs et les niveaux……. 46
Tableau II.3. Matrice d'expériences…….. 47
Tableau II.4. Composition de la suspension pharmaceutique …….. 49
Tableau III.1. Matrice de réponse retenue…… 64
Tableau IV.1. Paramètres rhéologiques du modèle de Herschel-Bulkley région I et Carreau région II……. 87
Tableau V.1. Valeurs caractéristiques de la distribution granulométrique…… 92
Tableau V.2. Représentation des paramètres de l'émulsion OSA-Cel…….. 94
Tableau V.3. Paramètres de modèle de casson à déférentes concentration d'Avicel et d'OSA-Cel dans la formulation…….. 96
Tableau V.4. Paramètres rhéologiques viscoélastique d'une suspension d'OSA-Cel 98

Liste des figures

Figure I.1. Schéma de l'agrégation d'association des polymères avec différents topologies ; les blocs d'association B sont rouges et les blocs solvophiles A sont bleus…….. 5

Figure I.2. Etats caractéristiques d'une solution de polymère de concentration C. C<C*:régime diué ; C = C* : concentration critique de recouvrement ; C>C* : régime semi-dilué ; C>>C** : régime concentré……. 7

Figure I.3. Longueurs caractéristiques d'une chaîne de polyélectrolyte [14]**.** R: longueur moyenne bout à bout; R_g: Rayon de gyration; L: taille d'un monomère; b: distance moyenne entre deux sites ioniques consécutifs…….. 9

Figure I.4. Représentation schématique d'une particule perméable…….. 10

Figure I.5. Modèles de structure sphérique suivant la répartition des charges……... 10

Figure I.6. Vue schématique de la double couche électrique…….. 13

Figure I.7. Vue schématique du modèle d'interphace chargée perméable…….. 14

Figure I.8. Structure des amidons modifiés par OSA……. 15

Figure I.9. Réaction d'estérification de fragments succiniques sur des chaînes d'amidon en présence de pyridine…… 17

Figure I.10. Structure de la gomme xanthane…… 22

Figure I.11. Transition du xanthane de l'état ordonné à l'état désordonné……. 24

Figure I.12. Dissociation incomplète du xanthane et association d'hélices doubles.. 25

Figure I.13. Effet du tensioactif sur la formation des colloïdes…….. 28

Figure I.14. Cellulose microcristalline dispersée dans l'eau……... 30

Figure II.1. Formule chimique de l'acyclovir……. 35

Figure II.2. Etapes de transformation et simulation de la photo microscopique pour déterminer la distribution granulométrique…….. 41

Figure II.3. Schéma explicatif de phénomène de perte linéaire de photons mesuré par la turbidité du milieu…….. 42

Figure II.4. Organigramme représentatif des étapes de la formulation d'une suspension médicamenteuse……. 50

Figure III.1. Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée $g_2(t)$ des solutions d'OSA à 1g/100ml, du xanthane à 0.05g/100ml et de leur mélange (xanthane 0.05g/100ml, OSA 1g/100ml, T=25°C…… 52
Figure III.2. Distribution granulométrique des trois solutions d'OSA à 1g/100ml, de xanthane à 0.05g/100ml, et de leur mélange à 0.05g/100ml de xanthane et à 1g/100ml d'OSA. T = 25°C……. 53
Figure III.3. Sensibilité de la turbidité du mélange en solutionà la variation de C_{OSA}, T = 25°C……. 55
Figure III.4. Courbes d'écoulement de viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement, à diverses concentration d'OSA-d'amidon, T=20°C …… 56
Figure III.5. Sensibilité des paramètres caractéristiques du modèle de Cross en fonction à variation de la concentration d'OSA-amidon, T = 20°C…… 58
Figure III.6. Caractéristiques des solutions d'un mélange OSA-amidon/xanthane en fonction du domaine de variation la concentration d'OSA-amidon…… 58
Figure III.7. Dépendance des modules de conservation G' et de perte G" des mélanges en solution à la variation de la concentration d'OSA-amidon……. 59
Figure III.8. Variation du module de conservation G' des solutions de xanthane à 0.5 g/100ml et d'OSA-amidon à 10g/100ml en fonction…….. 60
Figure III.9. Variation du module de conservation G' des mélanges en solution contenant 0.5 g/100ml de xanthane et diverses concentration d'OSA-amidon, en fonction des rampes croissante et décroissante en température……... 62
Figure III.10. Histogramme des coefficients R^2 et Q^2 des différentes réponses……. 65
Figure III.11. Effet de la concentration du xanthane sur la turbidité des solutions à différentes concentrations de NaCl. …… 66
Figure III.12. Effet de la concentration du xanthane sur l'indice de consistance K. des solutions à différentes concentrations de NaCl…….. 67
Figure III.13. Effet de la concentration du xanthane sur la viscosité infinie des solutions à différentes concentrations de NaCl…… 68
Figure III.14. Effet de la concentration du xanthane sur le module de conservation G' des solutions à différentes concentrations de NaCl……. 69
Figure III.15. Effet de la concentration du xanthane sur le module de perte G'' des solutions à différentes concentration de NaCl…….. 70

Figure IV.1. Spectres FTIR: (a) OSA-Cel; (b) MCC après désulfatation (MCC colloïdal); (c) OSA-amidon…….. 75
Figure IV.2. Diagrammes de diffraction des rayons X de: (a) OSA-Cel; (b) OSA-amidon; (c) MCC……. 76
Figure.IV.3. Courbe de titrage conductimétrique après hydrolyse……. 77
Figure.IV.4. Courbe de titrage conductimétrique après désulfatation…… 77
Figure IV.5. Courbe de conductivité en fonction de concentration de l'OSA-Cel et l'amidon-OSA…….. 79
Figure IV.6. Tensions de surface par rapport aux concentrations de l'OSA-Cel et de l'OSA-amidon……. 80
Figure IV.7. Images microscopiques du MCC brut (a), MCC après hydrolyse (b), MCC après désulfation (c) et celle de suspension OSA-Cel (d)…….. 81
Figure IV.8. Distribution granulométriquedes particules de la cellulose microcristalline brute (sans traitement)…… 82
Figure IV.9. Distribution granulométrique de la suspension contenant des particules de la MCC aprèshydrolyse……... 83
Figure IV.10. Distribution granulométrique des particules de la cellulose microcristalline après désulfatation. …… 83
Figure IV.11. Courbes de fréquence cumulées de différents échantillons de MCC... 84
Figure IV.12. Variation de viscosité du MCC brut et après hydrolyse en fonction du taux de cisaillement à une concentration de 3% (en poids)…… 85
Figure IV.13. Courbes d'écoulement des suspensions OSA-Cel à différentes concentrations en fonction du taux de cisaillement…….. 86
Figure V.1. Photo microscopique de l'émulsion à base de l'Avicel (0.55%)……. 90
Figure V.2. Photo microscopique de l'émulsion à base de l'OSA-Cel (1.5%)…….... 90
Figure V.3. Distribution granulométrique des émulsions à base d'Avicel……. 91
Figure V.4. Distribution granulométrique des émulsions à base d'OSA-Cel……. 92
Figure V.5. Courbe d'écoulement pour l'émulsion OSA-Cel 1,5%..... 93
Figure.V.6. Observation microscopique de suspension à base d'Avicel…… 94
Figure.V.7. Observation microscopique de suspension à base d'OSA-Cel……..... 94
Figure V.8. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la suspension d'OSA-Cel……. 95

Figure V.9. Variation de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la suspension d'Avicel…… 96
Figure V.10. Comportement viscoélastique d'une suspension formulée…… 97
Figure.V11. suspension d'Avicel Centrifugée……... 98
Figure.V.12. suspension d'OSA-Cel Centrifugée……... 98

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

ABREVIATIONS

Amidon-OSA : Octényl succinate d'amidon modifié.

MCC : cellulose microcristalline.

MCC-Col : cellulose microcristalline grade colloidale.

DLS : diffusion de lumière en dynamique.

Tur : turbidité.

CCF : plan factoriel à face centré.

$C_{OSA\ eff}$: concentration effective d'amidon-OSA.

DSC : differential scanning calorimetrie.

CMC: carboxymethylcellulose de sodium.

FT-IR: infrarouge à transformé de fourier.

DRX : diffraction des rayons x.

CAC : concentration d'agrégation critique.

PSP : point d'accumulation structurelle.

LVE : domaine de la viscoélasticité linéaire.

SYMBOLES

q : vecteur d'onde.

θ : angle de diffusion.

λ : longeur d'onde

n : indice de réfraction.

D : coefficient de diffusion.

R_h : rayon hydrodynamique.

K : constante de Boltzman

η : viscosité apparente.

τ : temps de relaxation.

Tr : transmittance.

I_{tr} : intensité transmis.

I_0 : intensité initiale.

G' : module de conservation.

G'' : module de perte.

n : indice de comportement d'écoulement.

K : indice de consistance.

η_∞ : viscosité à cisaillement infini.

$g_2(t)$: fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée.

C* : concentration critique, début du régime semi-dilué.

εh : Couche hydrodynamique.

R : taille des micelles.

$\dot{\gamma}_c$: Cisaillement critique.

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement.

η : viscosité apparente.

η_0 : vitesse à cisaillement nul.

R^2 : coefficient de correlation.

Q^2 : Coefficients de prédictions.

τ_0 : Contrainte seuil.

η_c : viscosité limite de casson.

Introduction Générale

L'étude de la physico-chimie des polysaccharides connaît un intérêt croissant depuis plusieurs décennies en raison de la multiplicité de leurs origines, de leurs propriétés et applications. Récemment, leur potentiel d'application s'est encore accru dans un contexte de limitation des réserves mondiales de pétrole pour la production de polymères synthétiques.

Le comportement des polysaccharides en solution est largement déterminé par leur structure et les conditions du milieu. Leur aptitude à être modifié constitue un atout majeur pour optimiser leurs applications. Des études fondamentales ont été réalisées sur les structures primaires (effet de la composition), secondaires (effet de la ramification et de la séquence), ternaires (structure dans l'espace : simple hélice, double hélice) et quaternaires (coagulation) de polysaccharides.

Les produits alimentaires sont souvent composés d'ingrédients tels que les protéines et les polysaccharides à cause de leurs propriétés épaississantes, gélifiantes, stabilisantes et émulsifiantes. Les paramètres qui influencent les propriétés de chacun de ces biopolymères sont la masse molaire et la polymolécularité, la conformation chimique, la concentration, la densité de charges, le pH, la force ionique, la température, la qualité du solvant, la nature et la force des interactions intermoléculaires et intramoléculaires.

Il faut souligner que lorsque deux biopolymères sont mélangés dans une solution, leurs caractéristiques physico-chimiques deviennent plus complexes. La stabilité et la microstructure des produits ne dépendent plus seulement des propriétés physico-chimiques des polysaccharides isolés mais aussi de la nature et de la force des interactions entre les deux constituants. Ces interactions affectent les propriétés structurales, rhéologiques, physicochimiques et la stabilité des mélanges. Il est donc important de comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces mélanges afin de les maîtriser lors des processus de mise en œuvre.

Dans le domaine de recherche sur les matériaux, l'élaboration de nanocomposites polymères se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Ces matériaux, où les dimensions des particules sont dans le domaine du nanomètre, ont en général des performances supérieures à celle des matériaux composites traditionnels, notamment en ce qui concerne leurs propriétés

mécaniques et leurs tenues thermiques en raison de la dispersion homogène des particules de taille nanomètrique et de la bonne comptabilité entre la matrice et la nanocharge.

L'usage de très petites particules, ayant des dimensions nanométriques permet de remplacer une matrice à propriétés volumétriques par une matrice à propriétés presque entièrement interfaciales. En effet, lorsque la dispersion des nanocharges est totalement établie, la combinaison d'une importante surface interfaciale et de distances interparticulaires très courtes modifie les propriétés de la matrice polymère sur une distance de quelques nanomètres. En outre, des petites quantités en nanocharge peuvent se traduire par des propriétés mécaniques semblables à celles des composites conventionnels ayant des taux de renfort importants.

L'objectif du travail est dans un premier temps d'élucider les mécanismes mis en jeu dans le mélange de deux biopolymères en solution. Notre choix s'est porté sur la gomme xanthane et l'amidon modifié par l'anhydride succinate d'octényle (Amidon OSA). Ce dernier est largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire. Son utilisation en tant qu'agent émulsionnant et stabilisant a été largement confirmée. Récemment, il a été démontré que la protéine caséinate de sodium peut être remplacée partiellement ou totalement par l'amidon OSA. Par ailleurs, l'amidon OSA est largement utilisé dans l'industrie alimentaire, en particulier dans la composition d'émulsions alimentaires comme émulsifiant, agent texturant et comme substitut des matières grasses. D'autre part, le xanthane natif qui est un polysaccharide rigide, a une conformation de type hélicoïdale et ordonnée en milieu salin. Mais, un réarrangement des interactions entre les chaînes latérales et la chaîne principale, et la solvatation conduit à une forme renaturée, localement plus rigide. Dissous en milieux aqueux, le xanthane natif subit une transition conformationelle de type hélice-pelote. Sa conformation ainsi dénaturée devient désordonnée avec un comportement de type pelote statistique. Quelle que soit la nature du polysaccharide d'origine, la présence de substituants, et la nature de la structure jouent un rôle fondamental sur son comportement conformationnel. Cependant, lorsqu'il est mélangé avec un autre biopolymère, le comportement du mélange est mal connu. C'est pourquoi, on a entrepris une étude très approfondie sur les propriétés du mélange formé par l'amidon OSA et le xanthane. Des analyses ont été effectuées sur le mélange par DLS, spectroscopie d'absorption UV-Vis, et par rhéologie sous cisaillement variable, cisaillement oscillatoire en déformation variable puis température variable.

On s'est intéressé dans une seconde phase à la préparation d'un nouveau matériau composite en utilisant l'amidon OSA pour ses propriétés de surface et de viscosité. Pour ce faire, on a sélectionné la cellulose microcristalline (MCC) pour son comportement interactif et

sa biodégradabilité, qui est de plus largement employé en pharmacie et en agroalimentaire. Le matériau composite à préparer est constitué du renfort constitué par les bâtonnets de cellulose colloidale préparé par traitement chimique de la MCC et, la matrice est formée par l'amidon-OSA. Il faut noter que l'amidon OSA est l'un des candidats potentiels les plus prometteurs en raison de ses propriétés de surface à cause de la présence dans sa molécule de groupes octénylsuccinate. Il est également choisi pour ses interactions polyélectrolytiques en raison de la présence de groupes carboxyliques anioniques libres. La préparation se fait premièrement par hydrolyse acide puis une désulfatation de la cellulose microcristalline afin d'obtenir le grade colloïdal neutre. Par la suite, la MCC est enrobée par l'amidon OSA en utilisant un procédé approprié. Une fois le biomatériau obtenu, des analyses spectrales, tensiométriques, conductimétriques et rhéologiques ont été effectués pour sa caractérisation.

Enfin et pour valoriser le matériau préparé, une étude de formulation d'émulsions et de suspensions pharmaceutique a été faite. Le biomatriau composite a été utilisé comme agent émulsifiant et suspendant. Des analyses physicochimiques, rhéologiques et de stabilité ont été réalisées sur les systèmes formulés.

Ce manuscrit est composé de 5 chapitres :

- Le premier chapitre recense les travaux antérieurs réalisés.
- Le deuxième chapitre décrit la préparation des échantillons ainsi que les protocoles expérimentaux et les différentes techniques utilisées au cours de ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude des mélanges amidon-OSA /Xanthane.
- Le quatrième chapitre traite la préparation d'un matériau composite à base d'amidon OSA et la cellulose microcristalline colloidalle et sa caractérisation physico-chimique.
- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des formulations des émulsions et des suspensions pharmaceutique.
- Cette thèse est achevé par une conclusion générale, dans laquelle, est exposé les différents résultats qui se sont dégagés à l'issue de ce travail ainsi que des perspectives pour mettre en avant les points qui méritent d'être approfondis et poursuivis.

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Les hydrogels de polymères sont une classe particulière de gels dans lesquels une certaine quantité d'eau est retenue par une quantité généralement beaucoup plus faible (0,1 à 10%) de polymères ayant formé un réseau tridimensionnel. Ces systèmes combinent à la fois les propriétés d'un liquide et d'un solide ; ce sont des matériaux viscoélastiques.

Ils sont à la base de nombreuses applications industrielles dans l'agro-alimentaire, le biomédical, les cosmétiques et, l'industrie pharmaceutique. Ils interviennent par exemple dans l'enrobage de médicaments, comme matrice pour immobiliser des enzymes ou comme support chromatographique. De plus, ces systèmes ont des propriétés chimiques et physiques modulables [1] selon la structure moléculaire du polymère utilisé, la concentration, et la nature de l'agent gélifiant. Par conséquent, ils sont souvent l'objet d'études pour optimiser leur utilisation.

Actuellement, un certain nombre de travaux portent sur la mise au point de réseaux semi-interpénétrés ou interpénétrés à base d'un polymère principal réticulé de façon covalente et d'un polymère associé. Les chaînes du second polymère sont connectées soit par des liaisons physiques dans le premier type de réseau soit par des liaisons chimiques dans le second [2]. Ces associations de différents polymères confèrent aux réseaux de nouvelles propriétés.

L'utilisation des ressources renouvelables (ressources provenant de la biomasse) dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente de nos jours. On assiste à une forte demande des marchés pour des produits plus respectueux de l'environnement. Des fonds importants sont débloqués dans ce sens pour satisfaire la demande.

Des matériaux aux appellations diverses (biocomposite, biodégradable, biocompatible, etc.) ont ainsi vu le jour. L'importance économique des matériaux composites est maintenant notoire et les prévisions laissent à penser que celle□ci sera en augmentation constante dans les années à venir.

Une grande diversité de fabrication est concernée, depuis les produits composites dits « à grande diffusion » jusqu'aux composants aérospatiaux à hautes performances mécaniques et thermo-mécaniques [3].

I.2. Polymères associatifs

I.2.1. Généralités

Si les polymères ne contiennent qu'un seul bloc d'association (B) connecté à un ou deux blocs solubles (A), les blocs B s'assemblent en domaines denses (multiplets) au-dessus d'une concentration d'association critique (CAC) et/ou d'une température d'association critique (CAT) avec une variété des morphologies dont les sphères et bâtonnets sont les plus courants. Par analogie avec les molécules de surfactant, les assemblages sphériques et en forme de bâtonnets sont souvent appelés micelles (polymères) et micelles de type ver, respectivement, mais cette dénomination suppose un équilibre dynamique, qui n'est souvent pas atteint avec les polymères. Les assemblages dans lesquels les blocs B sont bloqués en permanence sont parfois appelés nanoparticules «gelées». Malheureusement, il n'est pas toujours clair si l'ensemble est dynamique ou figé [4].

La majorité des recherches ont porté sur des systèmes qui s'associent en plusieurs multiplets constitués de noyaux sphériques formés de segments insolubles entourés d'une couronne de segments solvatés (Figure 1-A). Ces particules ressemblent à des polymères en étoile si la couronne est beaucoup plus grande que le noyau et les colloïdes «velus» dans le cas contraire. La rhéologie des polymères ne contenant qu'un seul bloc d'association est déterminée par l'interaction entre les couronnes. Le plus souvent, cette interaction est purement répulsive et si la concentration est suffisamment élevée, une solution de multiplets peut cesser de couler, car ils sont bloqués.

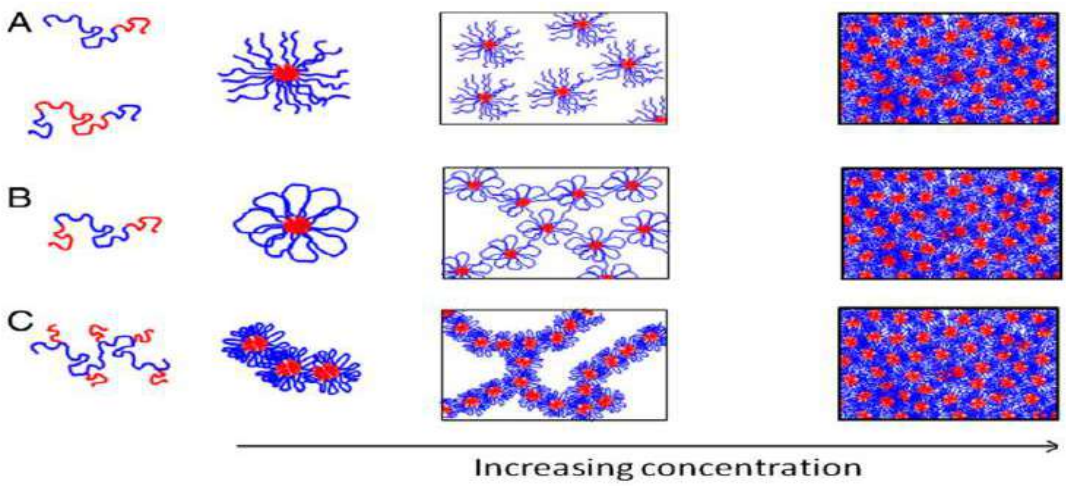


Figure I.1. Schéma de l'agrégation d'association des polymères avec différents topologies ; les blocs d'association B sont rouges et les blocs solvophiles A sont bleus.

Si les polymères contiennent plus d'un bloc d'association, ces blocs peuvent s'assembler soit dans le même noyau formant des boucles, soit dans différents noyaux formant des ponts entre les multiplets. Le cas le plus simple est celui des polymères téléchéliques qui contiennent des blocs d'association situés aux extrémités des chaînes (Figure 1-B). Cette situation est analogue aux solutions de colloïdes sphériques avec une attraction à courte portée et une interaction de volume exclu plus ou moins douce [5, 6]. L'association de polymères contenant plusieurs blocs solvophobes le long de la chaîne solvophile (polymères multi-autocollants) est plus compliquée car les noyaux et les couronnes sont moins bien définis et une chaîne peut combler plusieurs noyaux (Figure 1-C). Les multiplets peuvent dériver à la fois d'interactions intra et intermoléculaires et leur contribution respective est fonction de la concentration en polymère [7].

I.3. Conformation des polyélectrolytes

Un polyélectrolyte peut être représenté comme un objet constitué d'un enchaînement de M monomères répartis en $(1-f)M$ monomères neutres et fM monomères ionisables où f est la fraction de monomères ionisables. La charge des polyélectrolytes induit un champ électrique qui attire les contre-ions. Cette interaction entre le polyion et les contre-ions est une source de propriétés caractéristiques des polyélectrolytes. L'une de ces propriétés est la longueur de persistance d'origine électrostatique Le qui s'ajoute à la longueur de persistance intrinsèque L_0 [8, 9].

Les polyélectrolytes sont distingués en fonction de leur longueur de persistance intrinsèque L_0. Cette longueur qui caractérise la rigidité naturelle du polymère [10] ; elle est définie comme la distance sur laquelle la chaîne équivalente non chargée est rigide. On distingue ainsi les polyélectrolytes flexibles pour lesquels la longueur de persistance électrostatique L_e est supérieure à L_0. En revanche, on parle de polyélectrolytes rigides dans le cas où L_0 est supérieure à L_e. Les polyélectrolytes semi-flexibles sont définies par des longueurs de persistance électrostatique et intrinsèque voisines l'une de l'autre.

L'existence de charges confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques spécifiques permettant de nombreuses applications dans le secteur industriel en tant qu'agents épaississants et gélifiants. En effet, les polyélectrolytes sont des systèmes pouvant donner lieu à de nombreuses interactions. Celles-ci sont principalement de deux ordres. Le premier concerne les interactions classiques qui sont spécifiques à la physique des polymères neutres. Il s'agit d'interaction monomère-monomère ayant lieu à courte portée. Elles se résument aux interactions de volume exclu et de Van Der Waals. Le

deuxième ordre est relatif aux interactions à plus longue distance qui sont, quant à elles, décrites par les lois de l'électrostatique en solution. Ces interactions sont dues aux charges portées par les polymères et aux ions libres en solution. Selon le taux de charges portées par le polymère, ces interactions seront plus ou moins significatives. Ainsi, lorsque ce taux est faible (f = 0,01 par exemple pour le poly(acrylate de sodium) à pH 3), la présence des monomères ionisables, éventuellement dissociés, constitue une faible perturbation par rapport au cas du polymère neutre. On est alors dans le cas de polyélectrolyte faible. Par contre, pour un taux de charge suffisamment élevé, les forces d'origine électrostatique sont prépondérantes. On parle de polyélectrolyte fortement chargé. L'une des conséquences importantes de ces interactions est leur effet sur la structure des polymères.

I.3.1. Cas limite des polymères neutres flexibles

La conformation adoptée par les chaînes de polymères neutres dépend essentiellement de la nature du solvant et de ses interactions avec les fonctions chimiques (polaires, apolaires …) du polymère. La concentration en polymère est donc un paramètre essentiel (Figure I-2).

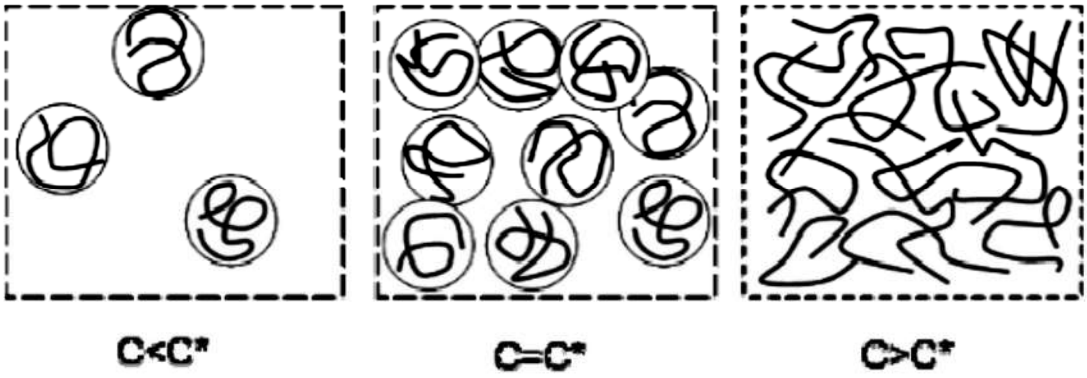


Figure I.2. Etats caractéristiques d'une solution de polymère de concentration C. C<C*:régime diué ; C = C* : concentration critique de recouvrement ; C>C* : régime semi-dilué ; C>>C* : régime concentré [11, 12].

Aux faibles concentrations ($C<C^*$), les chaînes n'interagissent pas entre elles. Elles sont indépendantes et adoptent une configuration en pelote statistique. La solution est dite diluée. Lorsque la concentration augmente, les chaînes entrent en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime sémi-dilué [13]. La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration critique de recouvrement C^*. Elle est atteinte lorsque la

concentration de la solution est égale à la concentration à l'intérieur d'une chaîne. Enfin, aux très fortes concentrations ($C>>C^*$), les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est concentrée. Lorsqu'il n'y a plus de solvant dans la solution, le polymère est à l'état fondu.

I.3.2. Cas des polyélectrolytes flexibles

Les propriétés structurales des polyélectrolytes sont complexes comparées à celles des polymères neutres. Les polyélectrolytes adoptent en solution un comportement qui peut être modulé à l'aide de paramètres choisis tels que la force ionique de la solution, le taux de charge, la concentration en polyélectrolyte. La configuration d'une chaîne polyélectrolyte résulte d'un équilibre entre les forces électrostatiques dues à l'énergie libre d'origine électrique et les forces élastiques provenant de l'énergie libre conformationnelle. Alors que les forces électrostatiques entre les charges du polyion sont favorables à l'élongation de la chaîne, les forces élastiques sont opposées aux interactions électrostatiques répulsives. Elles maximisent l'entropie de configuration des chaînes. La présence des contre-ions dans le milieu influence notablement la configuration d'une chaîne de polyélectrolyte. En effet, pour une faible concentration ionique, la longueur de Debye-Hückel (K^{-1}), la distance caractéristique d'extension de la double couche électrique, est plus grande que la distance entre deux chaînes. Les interactions électrostatiques répulsives entre charges du polyélectrolyte sont peu écrantées par les contre-ions. Le polyélectrolyte est alors étiré avec une taille résultante qui est proportionnelle au nombre de monomères. Lorsque la concentration des contre-ions augmente dans le milieu, les répulsions entre monomères sont progressivement écrantées, et le polyélectrolyte perd sa configuration étendue en passant à un état de plus grande flexibilité. Aux fortes concentrations ioniques, les interactions répulsives sont complètement écrantées et le polyélectrolyte adopte une configuration de pelote, à l'image d'un polymère neutre. Les interactions mises en jeu dans ces systèmes peuvent être paramétrées à l'aide de longueurs caractéristiques. Comme pour les polymères non ioniques constitués de M monomères, on définit :

- la taille L du monomère
- La longueur de contour $L_c = ML$
- La longueur moyenne bout à bout R qui caractérise l'étendue spatiale de la chaîne.
- Le rayon de giration R_g, qui est une mesure de la distribution de masse du polymère autour de son centre de gravité.

Aux longueurs qui décrivent classiquement les polymères neutres, s'ajoutent de nouvelles grandeurs caractéristiques dans le cas des polyélectrolytes. En effet, la présence de charges génère en plus des paramètres électrostatiques tels que le taux de charge *f*, la partition des contre-ions entre la solution et le sein du polyélectrolyte. Il est, à cet effet, défini (Figure I.3) :

- La distance moyenne *b* entre deux sites ioniques consécutifs présents le long de la chaîne avec $b = ML\,f$.

- La longueur de Bjerrum l_B qui correspond à la distance au-delà de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires est inférieure à l'énergie thermique k_BT, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

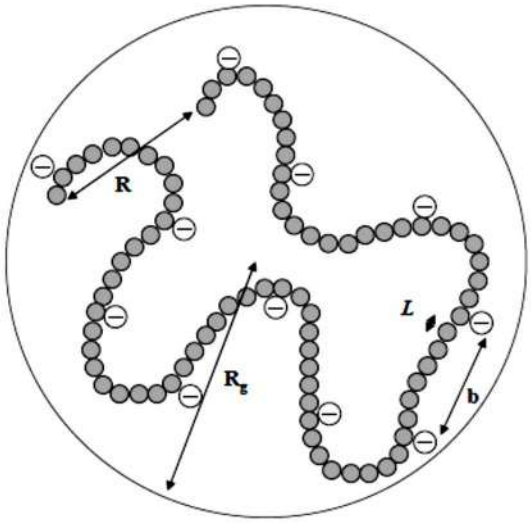


Figure I.3. Longueurs caractéristiques d'une chaîne de polyélectrolyte [14]**.**

R: longueur moyenne bout à bout; R_g: Rayon de gyration; L: taille d'un monomère; b: distance moyenne entre deux sites ioniques consécutifs.

I.3.3.Modèle de particule perméable

Selon la définition donnée par certains auteurs [15], les particules colloïdales sphériques perméables sont des objets constitués d'un noyau dur de rayon *a* imperméable, au sens strict du terme, à l'écoulement du fluide, et recouvert d'une couche polyélectrolyte d'épaisseur *d* perméable, caractérisée par une distribution spatiale tridimentionnelle de groupements ionogéniques, hydrodynamiquement stagnants par opposition aux particules dures où la charge est localisée en surface (Figure I.4).

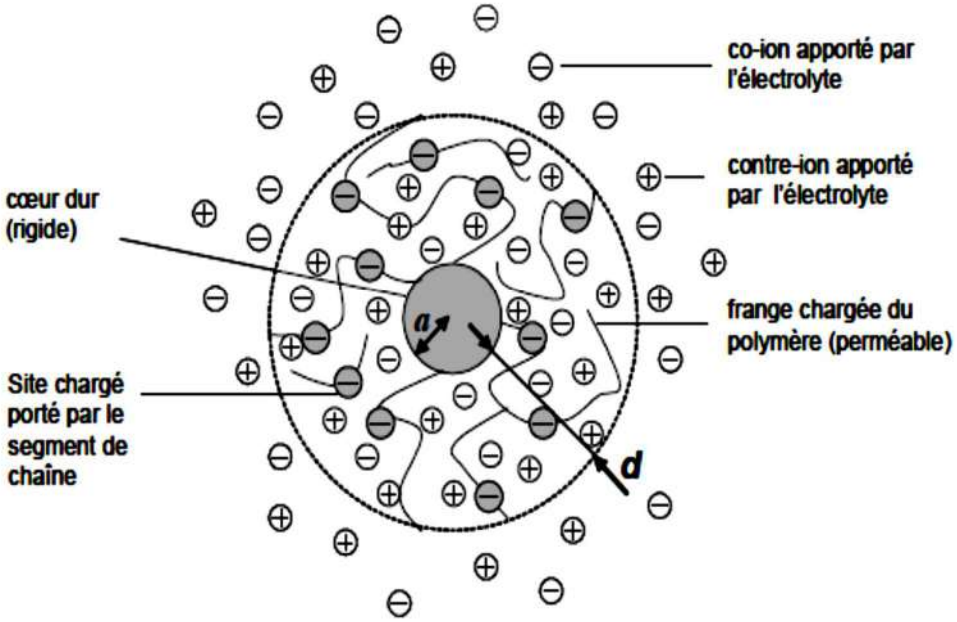


Figure I.4. Représentation schématique d'une particule perméable [16].

Cette définition de la particule perméable présentant un coeur dur induit un certain nombre de comportements et de différences majeures à l'égard de ses propriétés électrocinétiques si comparées à celles de particules classiques dites dures (imperméables). En effet, il existe une certaine perméabilité hydrodynamique caractérisée en termes de 1/λ où λ est le paramètre de mollesse hydrodynamique. Plus précisément, 1/λ dénote la distance caractéristique de pénétration de flux hydrodynamique dans la particule molle, perméable.

Deux cas limites à la configuration des particules perméables peuvent se présenter, Comme le décrit en détail la Figure I.5.

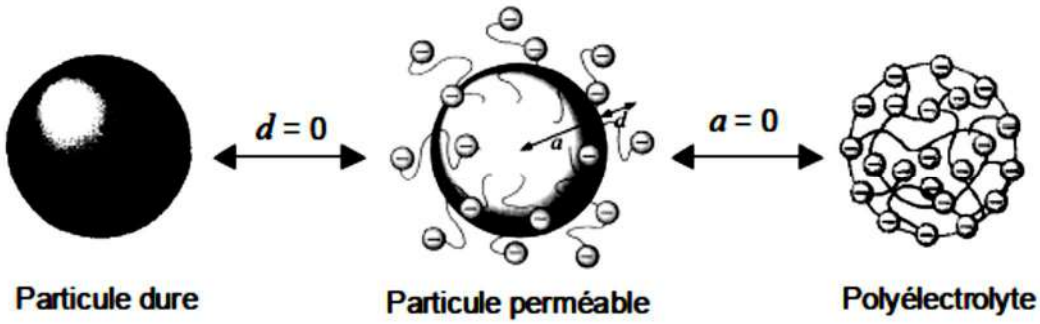


Figure I.5. Modèles de structure sphérique suivant la répartition des charges [15].

Quand la couche polyélectrolyte est absente ($d = 0$), la particule se comporte comme une sphère dure dont les propriétés obéissent aux théories classiques des systèmes sphériques chargés non déformables. En revanche, en absence de noyau dur ($a = 0$), le colloïde devient un polyélectrolyte dont la structure est entièrement poreuse et hydrodynamiquement perméable.

Les propriétés physico-chimiques des particules chargées et molles diffèrent substantiellement de leurs homologues chargées et non déformables [17, 18]. Les différences majeures entre ces deux types de système résident dans les variations de propriétés électrostatiques et hydrodynamiques [19]. Chez les particules molles, la distribution des segments de chaînes chargées dans la couche perméable aux ions/solvant peut s'étendre sur des distances comparables, sinon plus importantes que la longueur de Debye. Ceci modifie considérablement les distributions de potentiel électrique comparées à celles obtenues avec des modèles de sphère non déformables. Ensuite le flux électro-osmotique ou la pénétration du flux hydrodynamique dans la couche perméable peut entraîner des écarts d'amplitude entre la réponse électrocinétique observée et celle attendue sur la base des approches classiques pour les sphères dures. Les éléments nécessaires à la compréhension des systèmes colloïdaux (polymères non ioniques et ioniques) seront décrits selon l'approche suivante. Nous partirons de quelques généralités relatives aux théories qui régissent le comportement des polymères neutres avant d'aborder le cas spécifique des particules chargées et molles.

Dans les solutions polymériques, les macromolécules de polymère sont grandes vis à vis de celles des solvants. L'extrême dissymétrie entre ces deux entités cause des perturbations entropiques que la théorie de Flory-Huggins permet de décrire sur la base de la thermodynamique statistique. De plus, l'agitation thermique induit, dans la suspension, des fluctuations provenant des changements de forme des macromolécules. La diffusion de rayonnement constitue une méthode physico-chimique de choix pour étudier les effets de changements de conditions du milieu sur la conformation de macromolécules via la mesure de leur taille. La viscosimétrie interviendra, comme complément à cette technique, pour suivre les conséquences que ces effets de taille induisent sur la rhéologie de solution de macromolécules en écoulement dans des capillaires. La charge des macroions induit un champ électrique local qui attire les contre-ions, faisant de l'interaction électrique entre le polyion (ou macromolécule) et les contre-ions une source de propriétés caractéristiques des polymères ioniques. Par exemple en solution, les contre-ions qui compensent les charges des polyions forment avec ceux-ci la double couche électrique. Nous décrirons cette

configuration pour les particules chargées dures et les particules chargées molles. Lorsqu'ils sont immergés dans un liquide, les polymères ioniques peuvent migrer sous l'influence d'un champ électrique. Cette migration constitue une propriété fondamentale caractéristique des phénomènes électrocinétiques. Les théories relatives à l'électrophorèse seront mises à contribution pour analyser cette mobilité. Le polysaccharide utilisé obéit à la définition du colloïde dont au moins une des dimensions est inférieure au micron. La stabilité d'une solution est décrite par la théorie de base de DLVO qui exprime le bilan des forces au voisinage de l'interface particules/électrolyte dans la suspension. Enfin, les modèles cinétiques permettant de suivre l'agrégation des particules colloïdales seront évoqués.

I.4. Double couche électrique

I.4.1. Modèles d'interfaces dures ou perméables

Lorsqu'une solution ionique est en contact avec un solide conducteur polarisé ou un solide chargé non conducteur, des effets électrostatiques apparaissent aux interfaces. La théorie de la double couche repose sur l'observation qu'à l'interface entre une solution ionique diluée et un solide chargé non conducteur, un potentiel électrique apparaît relativement au liquide loin de l'interface où l'électroneutralité est vérifiée [20]**.** La première description physique de l'interface solide chargé – solution d'électrolyte est donnée par Helmholtz [21] à partir d'un modèle de condensateur, une interface ayant des propriétés capacitives, localisées entre une surface chargée solide et une solution ionique. Gouy [22] et Chapman [23] proposent une décroissance exponentielle du potentiel dans la solution d'électrolyte, au sein d'une couche diffuse de contre-ions, d'après l'équation de Poisson-Boltzmann. Ce modèle permet de rendre compte de l'agitation thermique des ions en solution.

Stern [24] montre les limites des deux modèles cités ci-dessus. D'une part, dans le modèle capacitif, l'accumulation des charges ioniques en couche rigide est irréaliste à cause de l'agitation thermique. D'autre part dans le modèle de couche diffuse, l'augmentation exponentielle de la concentration des contre-ions à l'approche de la surface est nécessairement limitée par les dimensions et les distances d'approche des ions. Stern propose une combinaison de ces deux modèles, dit modèle de double-couche (Figure I.6.). Dans une première couche compacte, appelée couche de Stern, les contre-ions sont spécifiquement adsorbés par complexation et localisés sur les (ou certains) sites chargés de surface. Les répulsions électrostatiques entre les contre-ions ont pour conséquence un

écrantage partiel des charges de surface. La charge résiduelle est écrantée par la couche diffuse, un nuage d'ions délocalisés, soumis à des interactions électrostatiques attractives avec la surface et, répulsives entre eux. Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules avec des charges surfaciques localisées à x = 0, avec x la dimension perpendiculaire à la surface chargée, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux compartiments d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de coupure hydrodynamique, est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz de potentiel ψ_d. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zéta (ζ). Il dépend du potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être de signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et de la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le plan de coupure hydrodynamique étant classiquement localisé à la surface des particules rigides, le potentiel électrostatique ψ_d est couramment assimilé au potentiel ζ. Le potentiel zêta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.

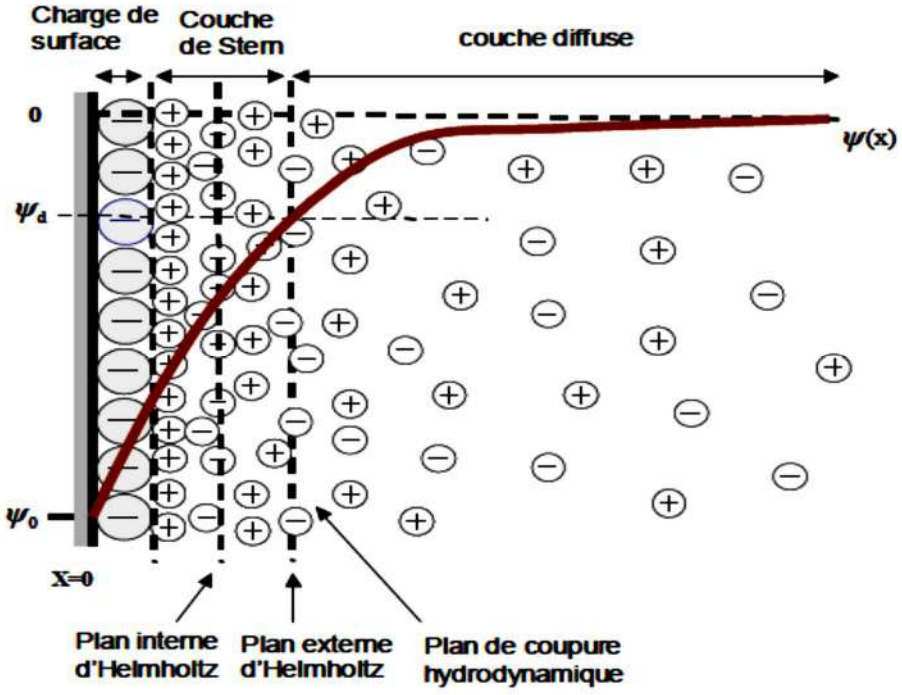


Figure I.6. Vue schématique de la double couche électrique.

Alors que l'interface surface chargée plane-électrolyte est décrite selon une dimension perpendiculaire, la description d'une interface chargée perméable (typiquement une couche de polyélectrolytes adsorbée sur un solide) s'inscrit dans un espace tridimensionnel (Figure I.7.). Du fait de la perméabilité de l'interface, les co-ions et les contre ions se répartissent dans tout le volume accessible, ce qui rend caduc la notion de charge de surface pour ce type d'interface [25]. Si dans la couche compacte, le potentiel électrique varie linéairement avec la charge, ce n'est pas le cas pour la couche diffuse dont la distribution spatiale de potentiel électrique est décrite sur la base de l'équation de Poisson- Boltzmann.

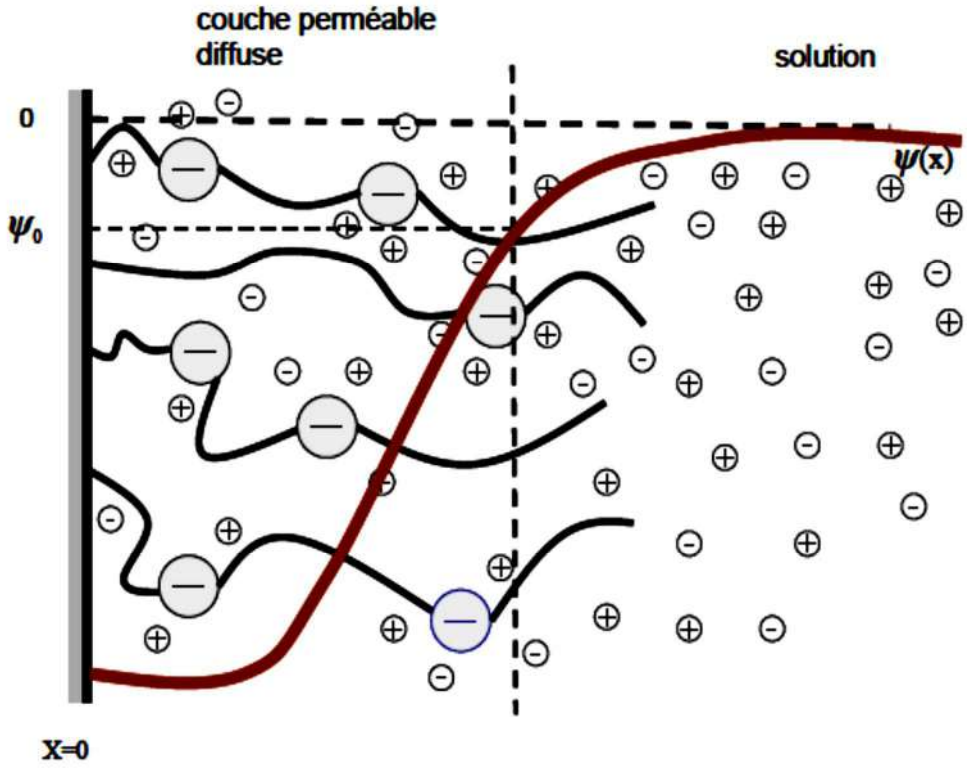


Figure I.7. Vue schématique du modèle d'interphace chargée perméable [26].

I.5. Amidons OSA commerciaux

I.5.1. Introduction

Les amidons modifiés par l'anhydride octényl succinique (OSA) et appelés couramment amidons OSA sont disponibles et peuvent être achetés directement chez les producteurs. La majorité des brevets pour les produits amylacés OSA appartiennent à National Starch (maintenant Corn Products International), qui a poursuivi le développement de ses produits [27].

Les sources botaniques d'amidon commercial sont davantage soumises aux considérations du marché que ceux de la littérature scientifique. Pour la plupart, ces amidons se révèlent être du maïs cireux ou du maïs normal [28]. Certains producteurs ne révèlent pas l'origine botanique. La liste restreinte des origines botaniques des produits commerciaux pourrait indiquer une incitation financière limitée à des sources alternatives.

I.5.2. Modification de l'amidon avec l'OSA dans des solutions aqueuses

I.5.2.1. Procédure de synthèse couramment utilisée en milieu aqueux

Les amidons OSA sont obtenus à partir de la réaction d'estérification entre les groupes hydroxyle de l'amidon et l'anhydride octényl succinique (OSA) comme montré dans la Figure I.8. Un paramètre couramment utilisé à cet égard est le degré de substitution (DS), qui est le nombre moyen d'octényl succinate (OS), dérivés par unité de glucose.

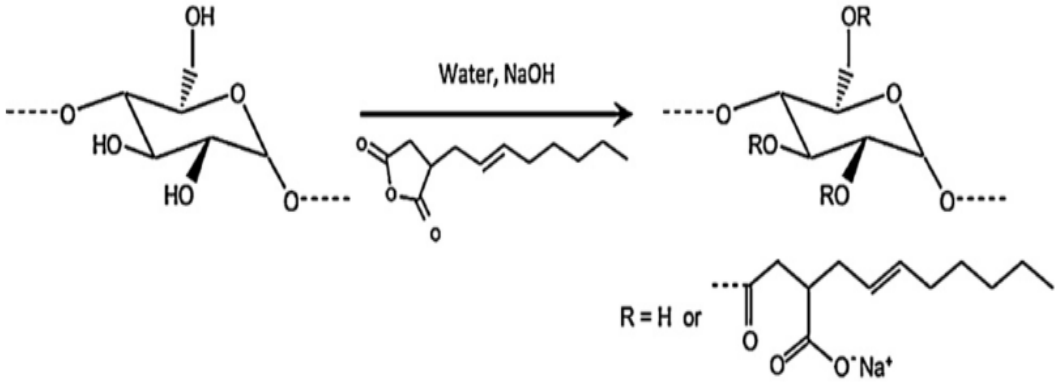


Figure I.8. Structure des amidons modifiés par OSA.

La voie de synthèse la plus largement décrite est une réaction en milieu aqueux dans des conditions alcalines douces avec l'amidon sous sa forme granulaire, bien que certains auteurs [28] aient signalé d'autres procédures qui seront discutées plus loin. Conditions légèrement basiques aider à réduire la liaison hydrogène entre les chaînes d'amidon par la formation de fonctionnalités alcoolate avec les groupements amidon OH, qui favorise par conséquent le gonflement des grains d'amidon et la diffusion des molécules d'OSA dans les granules d'amidon gonflé. C'est également possible de conduire la réaction OSA directement sur préformé des films d'amidon.

Après modification de surface avec l'OSA, Zhou et al. [29] ont obtenu des films d'amidon de maïs avec une sensibilité à l'humidité réduite et un caractère hydrophobe de surface accru. Zhang et al. [30] ont observé que la modification de la surface augmentait

également de manière significative la résistance à la traction et le module de Young des films d'amidon.

I.5.3. Procédures de synthèse alternatives

I.5.3.1. En milieu aqueux

Il existe différentes méthodes alternatives pour l'efficacité de la réaction optimisation en milieu aqueux. Xu et al. [31] ont réalisé des modifications chimiques en présence d'enzymes, tandis que d'autres amidons OSA ont été préparés à partir d'un amidon de maïs cireux par estérification par couplage à la lipase. Ces auteurs ont constaté que pour des conditions et degrés de substitution visés, les temps de réaction étaient considérablement diminués de quelques heures à 30 min en utilisant seulement 0,6% en poids lipase (par rapport à l'amidon), ce qui rend l'ester de couplage lipase modification techniquement réalisable pour la production industrielle à grande échelle.

Cependant, pour des résultats optimaux, l'amidon doit être pré-activé en solution alcaline (pH 8) à 65°C, pendant 15 min avant l'ajout de la lipase et du réactif OSA.

L'utilisation d'amidons activés mécaniquement s'est également avérée augmenter l'efficacité de la réaction.

Zhang et al. [32] ont utilisé le broyage à boulets jusqu'à 50 h pour activer un amidon de riz Indica à température ambiante avant d'effectuer des modifications chimiques avec OSA (35 ◦C, pH 8,5, 3 h, 15% en poids d'amidon par rapport à eau et 3% en poids d'OSA par rapport à l'amidon). Cela a considérablement perturbé la structure cristalline des granules de 17,18% vers le bas à 1,05% de cristallinité. L'efficacité de la réaction s'est avérée augmenter de 54,6% pour l'amidon natif à 90,4% pour un temps de broyage de 25 h.

La taille réduite des granules d'amidon endommagés a augmenté la surface réactive et donc efficacité de la réaction ; Comment- jamais, le prétraitement vigoureux a induit une dégradation importante des chaînes d'amidon.

I.5.3.2. Autres procédures de synthèse

Viswanathan [33] a été le premier à signaler des conditions de synthèse dans des milieux non aqueux, en utilisant de la pyridine au lieu de l'eau. Ce solvant sert à augmenter la réactivité initiale des grains d'amidon et sert également un catalyseur pour la réaction de l'amidon OSA, car il forme un intermédiaire succinyl-pyridinium beaucoup plus susceptible de réagir avec les groupes hydroxyle de l'amidon que les molécules OSA non activées (Figure I.9).

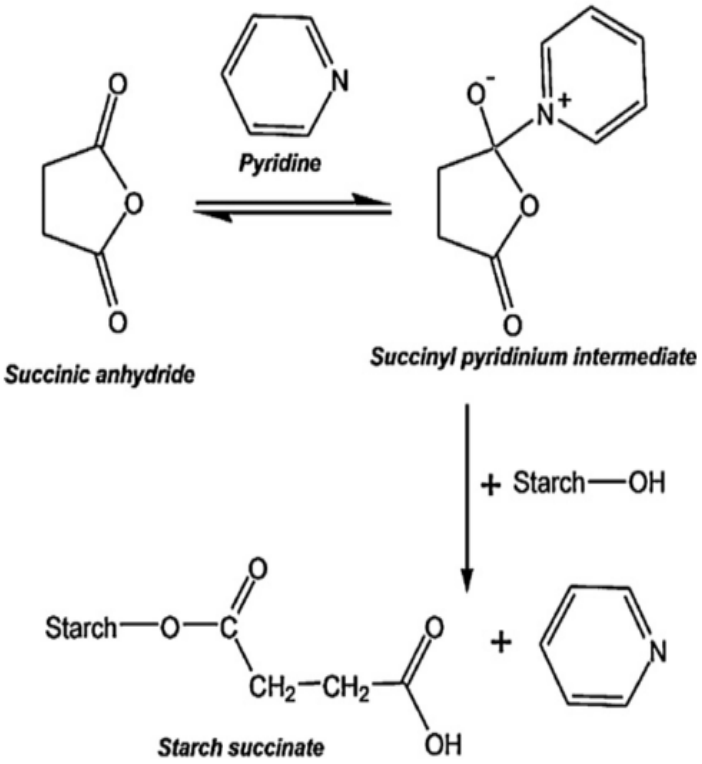


Figure I.9. Réaction d'estérification de fragments succiniques sur des chaînes d'amidon en présence de pyridine.

Une procédure de synthèse plus détaillée a été rapportée plus tard par Bhandari et Singhal [34]**.** La réaction a été effectuée en utilisant un amidon de maïs par reflux dans de la pyridine à 115°C. Cette réaction nécessite un rapport pondéral 2:1 (pyridine/amidon) afin d'éviter la carbonisation de l'amidon. Les mesures de viscosité suggèrent que les chaînes d'amidon sont néanmoins dégradées au cours de ce processus. Bien qu'elle ait un effet positif sur l'efficacité de la réaction, cette méthode ne peut pas être utilisée à l'échelle industrielle en raison de la toxicité de la pyridine.

Malgré cela, Wang et al. [35] ont récemment utilisé la méthode pour préparer des vecteurs de livraison pour des composants alimentaires bioactifs où des degrés de substitution très élevés étaient visés. Des DS de 0,2 à 1,3 ont été obtenus en utilisant des rapports pondéraux OSA/amidon jusqu'à 5/1. Les produits résultants ont ensuite été transformés en comprimés matriciels, qui pourraient fournir des composants alimentaires bioactifs au côlon, offrant une protection contre la dégradation des enzymes au cours des premiers stades de la digestion.

I.5.4. Propriétés physicochimiques des amidons OSA

I.5.4.1. Formation d'agrégats dans des milieux aqueux

La modification avec des groupes hydrophobes donne à l'amidon propriétés amphiphiles. Lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, les macromolécules migrent préférentiellement vers l'interface air/eau formant une couche limite par laquelle les groupes hydrophobes sont orientés vers l'air et l'amidon se prolongeant dans l'eau. Deux études ont montré que les amidons OSA ont une excellente capacité à abaisser la tension superficielle et interfaciale à l'interface air/eau et se sont avérés être de meilleurs candidats à cette fin que d'autres dérivés d'amidon populaires (par exemple les acétates d'amidon, les dérivés de phosphate ou les amidons oxydés) [36, 37]. Lorsque l'interface est saturée, les macromolécules amphiphiles commencent à s'agréger. Krstonosic et al. [38] ont fait référence à la concentration critique de micelles (CMC) dans leur article, mais cette terminologie peut être trompeuse étant donné la polydispersité et la grande taille des molécules d'amidon, conduisant à des agrégats non structurés et de grande taille plutôt que des micelles selon la définition IUPAC [39]**.** En tant que tel, nous préférons utiliser le terme concentration d'agrégation critique, CAC. L'étude de Krstonosic a utilisé deux échantillons commerciaux de maïs cireux modifié avec quatre techniques différentes: viscométrie, conductimétrie, tension superficielle et solubilisation du colorant. Les CAC obtenus variaient entre 0,41 et 0,88 g L^{-1} selon l'échantillon et la technique. Ces valeurs étaient bien inférieures à celles précédemment rapportées par Varona et al. [40], qui ont trouvé des valeurs entre 4,5 et 6,6 g L^{-1} pour quatre échantillons commerciaux dérivés de maïs cireux et de tapioca. Cependant, Järnström et al. [41] ont trouvé une valeur de 1,8 g L^{-1} pour un amidon de pomme de terre modifié par l'OSA (DS = 0,018). Les valeurs de cette méthode dépendent fortement du rapport entre le volume total et la surface de l'interface hydrophobe, donc les comparaisons entre les valeurs de paramètres de méthode légèrement différents doivent en tenir compte ; en outre, les études dans ce domaine gagneraient à mettre davantage l'accent sur la déclaration des propriétés structurelles.

Les amidons OSA interagissent également avec d'autres macromolécules. Les interactions avec le xanthane ont d'abord été suspectées par Ntawukulilyayo de Smedt et al. [42], puis confirmé plus tard par Krstonosic et al. [38]. Magnusson et Nilsson [43] ont étudié les interactions avec la $\alpha-\beta-$livétine, la fraction soluble dans l'eau du jaune d'oeuf. Comme prévu, les interactions entre ces deux biomacromolécules ont été observées comme étant fortement dépendantes du pH, car le pH 4 a conduit aux interactions les plus fortes. La formation de complexes $\alpha-\beta-$livétine/OSA-amidon dépendait également du

rapport massique correspondant. Les expériences de transmission de la lumière ont montré que les complexes étaient préférentiellement formés à un rapport massique de 2:1. Les interactions entre les protéines et les polysaccharides ont gagné un intérêt croissant ces dernières années [44] et d'autres recherches impliquant une interaction avec les amidons OSA peuvent être anticipées, ce qui pourrait potentiellement conduire à des progrès dans la formulation d'émulsions alimentaires. Par exemple, Scheffler, Wang, Huang, San-Martin Gonzalez et Yao [45] ont montré qu'une combinaison d'OS-phytoglycogène et de $\varepsilon-$polylysine bloque efficacement la perméation des composés proactifs, résultant en une stabilité oxydative lipidique élevée des émulsions.

I.5.4.2. Stabilisation des émulsions

Les agents d'émulsification sont des stabilisants colloïdaux, contenant à la fois des fragments hydrophiles et hydrophobes. La fraction hydrophile peut être soit ionique (par exemple, comme dans le stabilisant électrostatique commun dodécyl sulfate de sodium), non ionique [comme dans le poly (oxyde d'éthylène), nonyl phényléther], ou les deux (par exemple, certains stabilisants protéiques).

La stabilisation peut être entièrement électrostatique, entièrement stérique (qui est le mécanisme par lequel les fractions hydrosolubles non ioniques se stabilisent car il est entropiquement défavorable de comprimer ces chaînes, comme cela se produirait si deux colloïdes stabilisés stériquement devaient se réunir), ou les deux; le terme pour ce dernier est stabilisation électrostérique. Les amidons OSA peuvent fonctionner comme stabilisants électrostériques, bien qu'en raison de la taille des molécules par rapport au nombre de groupes chargés, leur fonction est principalement stérique, ce qui affecte leurs utilisations. Les amidons OSA sont utilisés dans de nombreux produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques comme émulsifiants et stabilisants [46]. Les huiles d'origines diverses sont généralement choisies comme systèmes modèles pour évaluer les propriétés de stabilisation de l'émulsion, mais certains solvants hydrophobes organiques (dichlorométhane, acétate d'éthyle et hydrocarbures) ont également été utilisés [47]**.** Des charges de surface élevées ont été signalées (adsorption sur des gouttelettes d'huile cationique, jusqu'à 40 mg m^{-2} [48]; émulsions de lavande dans l'huile essentielle, jusqu'à 370 mg m^{-2} [40], ce qui suggère qu'une couche très épaisse de macromolécules a été adsorbée à l'interface huile/eau. Un avantage particulier est que les amidons OSA sont presque incolores et insipides en solution et que, contrairement aux protéines, leurs capacités de stabilisateurs sont essentiellement indépendantes du pH et de la force ionique

du milieu [49]. En effet, la stabilisation stérique est le type dominant dans les amidons OSA [50], bien qu'il soit noté que parce que les changements de pH et de force ionique peuvent changer les conformations des chaînes en solution, on s'attend à une légère dépendance à ces paramètres. En comparant les émulsions huile-dans-eau obtenues avec une protéine de lactosérum et un amidon OSA, Charoen et al. [51] ont conclu que les particules formées avec l'amidon modifié étaient plus stables aux conditions externes (pH, sel et température). Mao et al. [52, 53] ont également signalé une meilleure stabilité dans le temps pour les émulsions fabriquées à l'aide d'un amidon OSA commercial plutôt qu'avec un isolat de protéine de lactosérum, bien que la protéine ait initialement conduit à des particules plus petites immédiatement après l'homogénéisation. Cependant, les protéines se sont révélées offrir au $\beta-$carotène une meilleure protection contre l'oxydation que les émulsions stabilisées par l'amidon OSA. Aucune donnée concernant les paramètres structuraux des dérivés de l'amidon et des protéines n'a été rapportée. Il a également été rapporté que l'amidon OSA donne des émulsions plus stables lorsqu'il est utilisé seul plutôt qu'en combinaison avec du dodécyl sulfate de sodium, qui est un surfactant efficace [54]**.**

I.5.4.3. Agents d'encapsulation

En raison de leurs excellentes propriétés stabilisantes dans les émulsions aqueuses, les amidons OSA ont été largement utilisés pour fabriquer des microcapsules solides qui contiennent des composés hydrophobes: les huiles essentielles [54], huiles de poisson [55], huiles de fruits [56] et l'huile alimentaire [57]. En règle générale, l'amidon OSA est dissous dans un milieu aqueux contenant également le produit hydrophobe à encapsuler. Le mélange est ensuite séché par pulvérisation et des capsules ont été obtenues. Les conditions opératoires peuvent être ajustées pour contrôler la taille et la morphologie des capsules, ainsi que le pourcentage de produit chimique encapsulé [58]. Fait intéressant, Li et al. [59] ont rapporté la synthèse de microcapsules d'amidon OSA réticuler issues de la réaction entre des groupes hydroxyle d'amidon et du trimétaphosphate trisodique. Les microcapsules ont été obtenues simplement par séchage à l'air après la réaction de réticulation, ce qui constitue une alternative au séchage par atomisation. Une détérioration des ingrédients sensibles a été signalée [60] à la température de séchage élevée utilisée dans le séchage par pulvérisation (souvent plus de 200°C). Ces derniers auteurs n'ont pas comparé les propriétés physico-chimiques entre les microcapsules réticulées et celles obtenues par atomisation. Cependant, une étude récente a révélé que les microcapsules de

lycopène obtenues par séchage par pulvérisation étaient relativement stables à des températures d'extrusion allant jusqu'à 187°C [61].

I.5.4.4. Propriétés de surface et d'interface

À la suite de la modification chimique avec l'OSA, l'hydrophobicité des macromolécules d'amidon modifiées est considérablement augmentée. Leur excellente capacité à abaisser la tension superficielle et interfaciale aux interfaces air / eau et toluène / eau, même aux DS inférieurs (phosphate de distarque acétylé, amidon acétylé et adipate de distarche acétylé avec DS par des groupes acétyle de 0,03, 0,06 et 0,07, respectivement). L'hydrophobicité augmente directement avec le DS, comme le sont les dérivés du manioc dans lesquels la modification avec l'OSA entraîne une diminution significative des capacités de sorption de l'eau. D'autres chercheurs ont évalué certaines applications potentielles des amidons de l'OSA en science des matériaux, pour lesquelles les interfaces jouent souvent un rôle clé dans la fin. Utiliser des propriétés. Järnström et al. [41] ont utilisé des amidons de pomme de terre modifiés comme agents de dispersion efficaces pour les particules de kaolin en milieu aqueux. Les films fabriqués avec des amidons OSA se sont révélés présenter de meilleures propriétés de barrière à l'eau que ceux fabriqués avec des amidons réticulés oxydés et acétylés [62]. Les propriétés barrière des films se sont révélées dépendre de la capacité des macromolécules d'amidon à se réorganiser. Il a été observé que les interactions entre ces substituants chimiques testés gênent ou favorisent la réorganisation. On peut conclure que les groupes octényle peuvent interagir efficacement les uns avec les autres, conduisant à des films à microporosité compacte à travers lesquels l'eau peut à peine diffuser. Cependant, une autre étude a souligné que les amidons hydroxypropylés donnaient des films avec de meilleures propriétés de barrière à l'eau que les amidons OSA [63]. Les valeurs du groupe hydroxypropyle du DS utilisées dans cette étude (0,11–0,13) étaient beaucoup plus élevées que celles de l'OS (0,02–0,04), ce qui limite la comparaison entre les deux dérivés de l'amidon. Ben Arfa et al. [64] ont utilisé de l'amidon OSA comme revêtements de papier et matrices d'inclusion de deux composés antimicrobiens: le cinnamaldéhyde et le carvacrol. Les chaînes d'amidon permettent une bonne adhérence au papier à la surface (c'est-à-dire la cellulose) et les groupes octényle donnent l'hydrophobicité nécessaire pour retenir et libérer progressivement les produits chimiques hydrophobes, bien que les isolats de protéines de soja se soient révélés être de meilleurs candidats pour cette application.

I.6. Gomme xanthane

I.6.1. Structure moléculaire

La gomme xanthane est un polysaccharide naturel et un biopolymère industriel très important. Il a été découvert dans les années 50 par les laboratoires de recherches régionales du département d'agriculture du nord des états unis (NRRL) [65]. Depuis sa découverte, ce polysaccharide a été intensivement étudié pour ses propriétés et il a été utilisé comme suppléant des autres gommes synthétiques ou naturelles et d'autres biopolymères [66].

Le xanthane est un hétéropolysaccharide produit à l'échelle industrielle par la fermentation aérobie de la bactérie *Xanthomonas campestris*. Sa structure est constituée d'une chaîne principale de β-D-glucoses liés en β(1 → 4), semblable à la cellulose. Une molécule de glucose sur deux porte une chaîne latérale trisaccharidique composée d'un α-D-mannose, d'un acide β-D-glucuronique et d'un β-D-mannose terminal (Figure I.10). Le résidu interne de mannose est généralement acétylé sur le carbone 6. Environ 30% des résidus mannose terminal portent un groupement pyruvate lié sous forme chélatée entre les carbones 4 et 6 [66, 67]. Les acides glucuroniques et les acides pyruviques chargés sont ionisables, et donc responsables de la nature anionique du xanthane (charge négative jusqu'à pH 1) [68]. Le contenu des résidus pyruvate et acétate varie selon la souche de bactérie, le procédé de fermentation, les conditions après fermentation et les étapes de purification [66]. Ces groupements peuvent être neutralisés dans les produits commerciaux avec des ions Na^+, K^+ ou Ca^{2+}. La forme neutralisée peut être convertie en forme acide par échange d'ions ou par dialyse d'une solution acide [69].

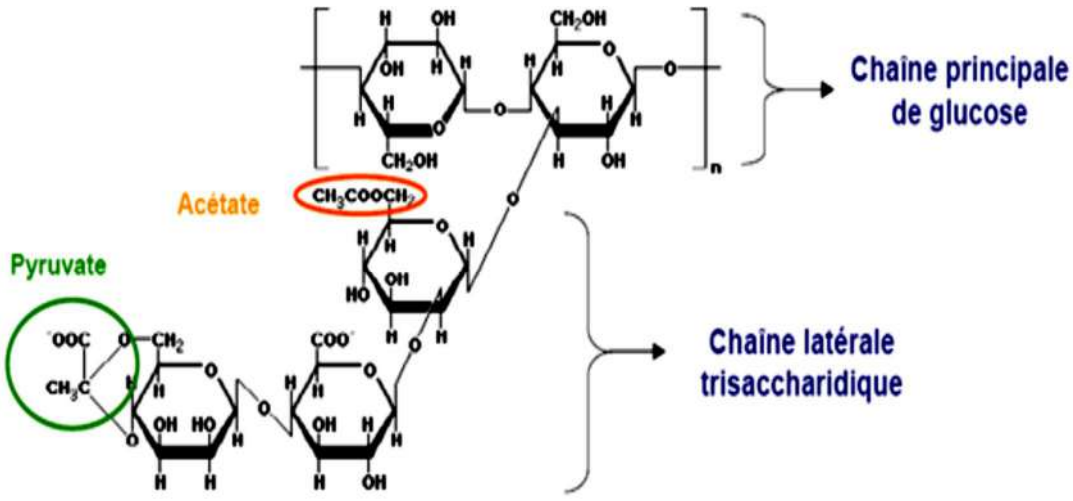


Figure I.10. Structure de la gomme xanthane

I.6.2. Propriétés de la gomme xanthane

La gomme xanthane est fortement soluble dans l'eau froide ou chaude, son comportement est relié à la nature du polyélectrolyte de la molécule de xanthane.

Les solutions de xanthane sont très visqueuses même à faible concentration. Ces propriétés sont utiles dans beaucoup d'applications industrielles, surtout dans l'industrie alimentaire où le xanthane est utilisé comme agent épaississant et stabilisant des suspensions et des émulsions.

Le pouvoir épaississant des solutions de xanthane est lié à la viscosité ; une forte viscosité résiste à l'écoulement. Les solutions de xanthane sont pseudoplastique ou rhéoépaississantes, la viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement. La viscosité dépend aussi de la température de dissolution et de la mesure, de la concentration du biopolymère, de la quantité de sel et du pH [70].

Par ailleurs, il est connu de nos jours que la conformation du xanthane peut être celle d'une hélice simple ou d'une hélice double selon la force ionique, la température, le type de solvant et la structure primaire (contenu en pyruvate et en acétate). Un autre facteur particulièrement important est l'historique thermique de l'échantillon, c'est-à-dire, les traitements subis pendant et après la fermentation (extraction par solvant, pasteurisation, séchage, dialyse, centrifugation, filtration) [71, 72].

La conformation hélicoïdale ordonnée peut subir une transition (ordre-désordre) qui résulte en une chaîne flexible et désordonnée comme le montre la Figure I.11 [68, 72]. Cette transition peut être induite à de faibles forces ioniques ($< 10^{-3}$ M NaCl) ou lors d'un chauffage au-delà d'une certaine température nommée température de transition (melting point Tm). Sous ces conditions de désordre, les répulsions électrostatiques entre les groupements carboxyliques ionisés entraînent un relâchement des chaînes latérales et en résultent une conformation désordonnée. Cette transition est accompagnée d'une importante diminution du poids moléculaire et de la viscosité des solutions [71].

La Tm se situe autour de 55°C pour une solution sans sels et avec une concentration de 1% p/p de xanthane [73]. La Tm dépend du poids moléculaire [74], du contenu en pyruvate et en acétate [75], de la force ionique et du type d'ions [72]. En fait, la Tm augmente toujours linéairement avec le logarithme de la force ionique totale [76]. Ainsi, la présence de faibles quantités d'électrolytes accentue la stabilité thermique de la molécule en réduisant la répulsion électrostatique entre les anions carboxyliques des chaînes latérales qui s'effondrent sur la chaîne principale. La température de transition passe alors de 63°C à 0.05% NaCl à plus de 100°C à 5% NaCl [77] **.**

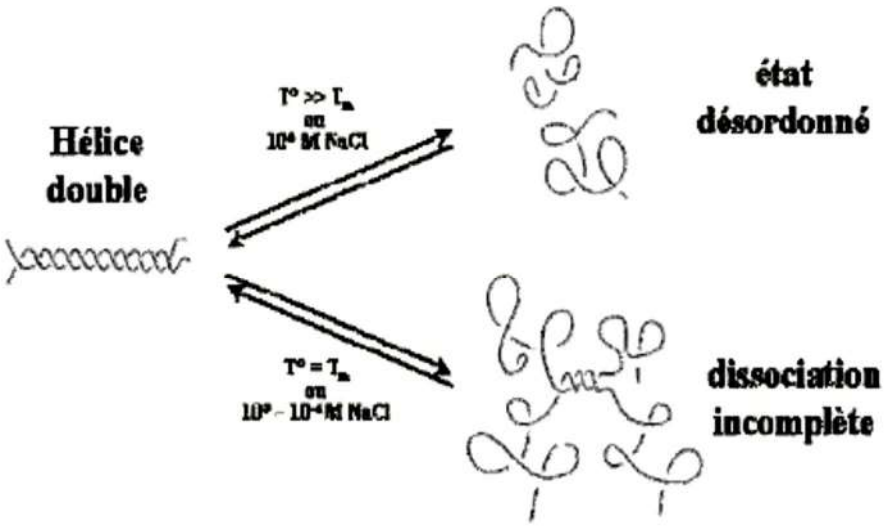


Figure I.11. Transition du xanthane de l'état ordonné à l'état désordonné.

L'explication de la transition de conformation du xanthane est reliée à sa structure moléculaire, selon qu'il s'agisse d'une structure native ou «renaturée». Si la molécule se trouve sous la forme d'une hélice en brin simple (état natif), la transition ordre - désordre est un processus intramoléculaire (hélice rigide → chaîne flexible) [72, 77]. Cette théorie est basée sur des études montrant que les changements de conformation sont dus à des arrangements intramoléculaires plutôt qu'intermoléculaires. Les chaînes latérales deviennent alors mobiles (les liens H sont brisés), avant la chaîne principale, résultant en une diminution du volume hydrodynamique et de la viscosité mais sans diminution du PM.

Si le xanthane se trouve en forme de double hélice, alors la transition implique une dissociation ordre – désordre en brins simples. Dans ce cas, il y a une diminution du PM, du volume hydrodynamique et de la viscosité [75]. En ramenant cette solution sous des conditions favorisant une structure ordonnée, les hélices simples se re-associent à nouveau pour former des hélices doubles «renaturées». Plusieurs mécanismes ont été suggérés pour la dissociation de la double hélice. Le plus répandu est celui proposé par Liu et Norisuye [74] et, Milas & Rinaudo [78] qui concerne une dissociation incomplète de l'hélice double à de hautes températures et/ou à de faibles forces ioniques. La double hélice se déferait à partir des extrémités, à cause des répulsions entre les groupements chargés de la molécule, pour donner une conformation de «brin double étendu» présentant quelques segments d'hélice double. La Figure I.12 illustre ce phénomène. Un arrangement via l'association d'hélices doubles expliquerait le comportement de gel faible [72].

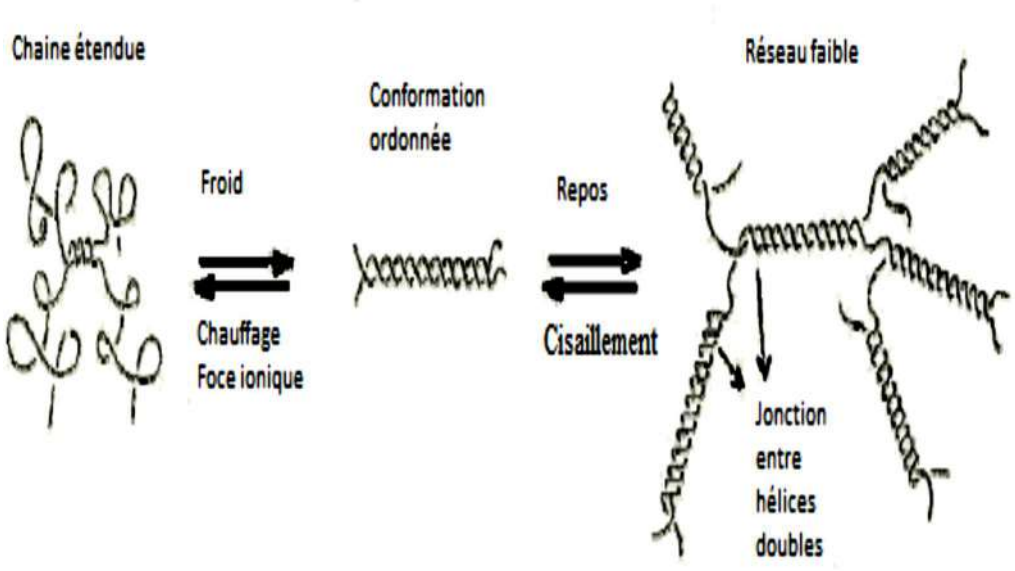


Figure I.12. Dissociation incomplète du xanthane et association d'hélices doubles.

Plusieurs études ont trouvé, qu'entre les deux conformations extrêmes, des conformations intermédiaires peuvent exister [79] et que des séquences ordonnées ou désordonnées peuvent co-exister dans la même molécule [80]. Dans ce sens, les études par microscopie électronique sont particulièrement indéniables [68].

D'autre part, Milas et Rinaudo [81] ont trouvé que le xanthane renaturé a une conformation de la chaîne principale plus étendue, présentant le même PM que le xanthane en double hélice qui n'a jamais été chauffé, mais avec une viscosité plus élevée. Milas et Rinaudo soutiennent que ceci n'est pas nécessairement lié à la formation d'hélices doubles possédant des régions discontinues ou des extrêmes non appareillés, leur permettant de s'associer entre elles, pour donner des valeurs plus élevées de PM et de viscosité, comme proposé par d'autres auteurs [77]. Ce comportement serait plutôt dû à des modifications dans le patron d'interaction entre la chaîne principale et les chaînes latérales, résultant en un volume hydrodynamique plus grand.

Il est de nos jours accepté que le xanthane possède une conformation native en hélice simple, avec un poids moléculaire de l'ordre de 2 × 106 Da, mais après les traitements subis pendant sa purification, incluant une pasteurisation et séchage, il se présente sous forme d'une hélice double. Donc, en général, les échantillons commerciaux sont considérés sous forme d'hélices doubles. En effet, plusieurs études ont trouvé que des traitements tels l'atomisation et la lyophilisation, pratiqués en industrie, induisent la formation d'agrégats

intermoléculaires [82], d'où la grande variabilité des PM rapportés en littérature pour le xanthane, qui varient entre 2×10^6 et 5×10^7 Da, soit entre 2 000 – 50 000 unités répétées. Cette variation est le résultat du phénomène d'association entre les molécules [68].

Les valeurs rapportées en littérature sur la longueur de persistance Lp (une mesure de la rigidité de la molécule) obtenues à basses températures et hautes forces ioniques, par viscosimétrie à partir des solutions diluées, ou par diffusion de la lumière du xanthane, sont de l'ordre de Lp = 110 - 150 nm [48, 60]. Ceci indique que le xanthane est autour de 10 fois plus rigide que la cellulose et comparable à la double hélice de l'ADN (Lp = 150 nm à des forces ioniques élevées), au polysaccharide schizophyllan (Lp = 150 - 200 nm) et au polypeptide collagène (Lp = 170 nm). Ces deux dernières macromolécules étant des triple-hélices, cela indique que le xanthane est un des biopolymères les plus rigides dans la nature. Toutefois, à de faibles forces ioniques, sa longueur de persistance est plus faible, soit Lp = 50 - 60 nm, ce qui est relié à une conformation désordonnée [81].

I.6.3. Gomme xanthane en solution

Par la nature anionique des chaînes latérales et les contraintes stériques qu'elles imposent, l'eau peut pénétrer plus facilement dans les espaces intramoléculaires, facilitant ainsi la solubilisation du xanthane [83]. D'autre part, toujours par contrainte stérique, les chaînes latérales limitent la formation de liens intermoléculaires évitant ainsi la gélification. Au-dessus d'une certaine concentration, les molécules rigides s'enchevêtrent pour former un réseau stabilisé par des liaisons spécifiques entre les chaînes de xanthane, notamment des liens hydrogène, mais d'autres types d'interactions non-covalentes ont aussi lieu, telles des interactions ioniques [77].

Les propriétés rhéologiques d'un tel système ressemblent plus à celle d'un gel très faible qu'à une solution gouvernée par les enchevêtrements [80]. Cette structuration est responsable du seuil d'écoulement et de la viscosité exceptionnellement haute des solutions de xanthane à de faibles forces de cisaillement. Sous une agitation plus forte, le réseau est déstructuré. Les molécules s'alignent dans le sens du cisaillement et confèrent un important caractère pseudo plastique à la solution. Lorsque l'agitation cesse, le réseau se forme à nouveau très rapidement. Ce faible réseau sera à la base de la capacité du xanthane de maintenir des particules en suspension ou de stabiliser une émulsion contre la remontée ou la fusion des gouttelettes de matière grasse pour de longues périodes de temps [72]. Il a été aussi suggéré que les propriétés originales du xanthane soient dues à la formation d'une phase nématique en solution (orientation moléculaire) [84].

Ce type de comportement est typique des polymères rigides ou semi-rigides en solution, qui forment spontanément des phases ordonnées au-dessus d'une certaine concentration critique, pour réduire au minimum le volume exclu du polymère [85]. Finalement, il a été trouvé que les échantillons avec un haut contenu en pyruvate possèdent une viscosité et un caractère pseudoplastique plus élevés car le pyruvate induit des associations intermoléculaires [86].

I.7. Colloïdes et interfaces en présence de tensioactifs et polymères

I.7.1 Interface des colloïdes avec des surfactants

Les colloïdes sont tous basés sur la taille. Ils sont constitués d'au moins deux phases et les dimensions de la phase dispersée ont traditionnellement été considérées comme étant dans la sous-région microscopique mais supérieure à la gamme de taille atomique, qui est, dans la gamme 1nm à 1 μm. «Colloïdal».

Le terme a été inventé pour «coller-comme » matières qui semblaient consister en une seule phase lorsqu'on les examine sous les microscopes de la journée. Bien sûr, nous sommes maintenant en mesure de voir des particules beaucoup plus petites que la microscopie a avancé [87].

En présence de tensioactifs, le cœur de la micelle peut être décrit comme une petite goutte d'huile avec les groupes de tête tensioactive située à la surface. Les fragments de ces derniers sont fortement hydratés et les deux ou trois premiers atomes de carbone de la queue près de la tête du groupe sont suffisamment proches pour être influencés par l'hydratation groupe de tête.

En fait, à l'échelle nanométrique de la notion d'une distinction claire entre le bord externe du noyau d'hydrocarbures et la phase aqueuse se décompose (Figure I.13). Cette capacité de tensioactifs espèces de s'autoassembler en structures différentes est extrêmement important dans un large éventail d'applications, des membranes cellulaires pour le lavage des vêtements [88].

En plus de la fourniture de la stabilité colloïdale, les tensioactifs sont également utilisés pour l'aide au mouillage et donc la dispersion des poudres dans les liquides, en plus de faciliter la rupture de gouttelettes d'huile dans les processus d'émulsification [88].

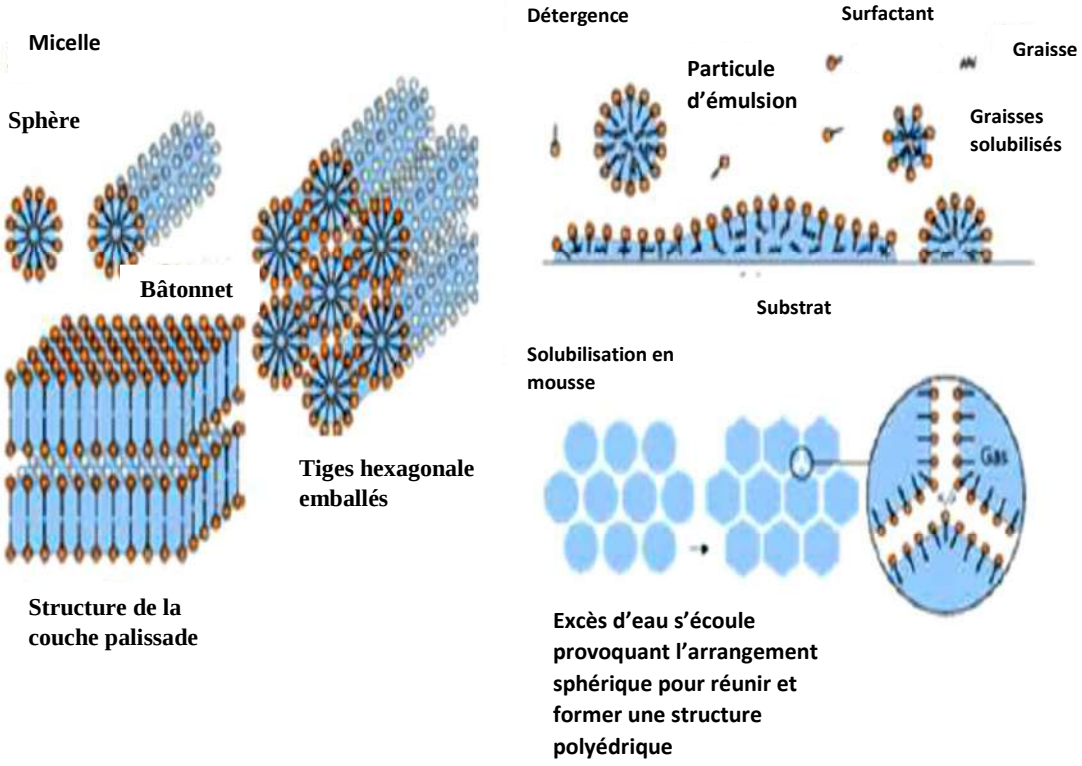


Figure I.13. Effet du tensioactif sur la formation des colloïdes.

I.7.2 Interface des colloïdes avec des polymères

Les macromolécules ou polymères, utilisés comme surfactants, sont souvent un élément clé dans les systèmes colloïdaux. La robustesse de la stabilité contre l'agrégation des colloïdes de diverses origines biologiques est due à la présence de macromolécules protéiques sur leurs surfaces. Comme exemple, nous avons à regarder plus loin que la stabilisation des gouttelettes d'acides gras du lait qui sont stabilisées par la caséine. Nous avons souvent ajouté des polymères qui sont adsorbés sur les particules. Cependant, la nature a prévu un mécanisme très efficace pour garder les particules séparées par trois composantes. Il est intéressant de noter que lorsqu'un polymère soluble est ajouté comme un modificateur de rhéologie d'une dispersion colloïdale, un effet synergique est souvent observée. C'est-à-dire que la viscosité relative de la dispersion est nettement supérieure à somme de viscosité relative trouvée pour la solution de polymère. Ce qui se passe ici est qu'une solution de polymère qui ne s'adsorbe pas à la dispersion, produit une faiblesse, ou une agrégation réversible de la phase dispersée et cette interaction accrue est considérée comme un autre changement dans le comportement rhéologique.

Les polymères possédant des groupements chargés sont considérés comme des polyélectrolytes et ils peuvent être ajoutés soit comme agents stabilisants pour les dispersions de particules ou au contraire causer une agrégation. Par exemple, le poly (acide acrylique) produit une bonne dispersion de kaolin par adsorption sur les bords portant une charge positive. Le polyacrylamide chargé positivement peut être utilisé pour éliminer les particules chargées négativement par un mécanisme de transition qui retient les particules et les rend faciles à séparer. La concentration en polymère nécessaire pour ce faire est extrêmement faible [88].

I.8. Gels de cellulose

I.8.1. Généralités sur la cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline (MCC) connue commercialement sous le nom Avicel est un ingrédient unique. Dans l'eau, avec de cisaillement, la MCC forme une matrice en trois dimensions composé de millions de microcristaux insolubles qui sont d'une grande stabilité donnant naissance à un gel thixotrope [89]. Ce gel se forme à n'importe quelle température et fournit un gel supérieur qui confère une stabilité thermique aux produits finis. Afin d'avoir la MCC, le matériau fibreux est hydrolysé (dépolymérisé) pour enlever les régions amorphes, ne laissant que les faisceaux cristallins. Le gel de cellulose qui en résulte peut être traitée par deux méthodes, soit pour produire l'Avicel poudre ou Avicel colloïdale MCC. Le Séchage des faisceaux cristallins produit des agrégats de particules très poreux, Cette porosité permet aux particules d'absorber de grandes quantités d'eau ou d'huile à leurs surfaces [89].

Les grades d'Avicel MCC en poudre sont idéals et peuvent être utilisés comme[89]:

- Sources de fibres alimentaires
- Non-caloriques
- Agents gonflants
- Opacifiants
- Transporteurs
- Anti-agglomérants
- Agents d'extrusion
- Agents de pastillage

La MCC colloïdale de type Avicel® est traitée par désintégration mécanique par voie humide (attrition) qui brise les agrégats de cellulose pour libérer les microcristaux.

Traditionnellement, les microcristaux sont alors Co-traitées avec une dispersante barrière hydrophile, afin d'éviter la réagrégation des microcristaux pendant le processus de séchage. Les dispersants utilisés sont des hydrocolloïdes solubles dans l'eau comme la gomme de carboxyméthylcellulose, l'alginate ou le xanthane [90].

I.8.2. Propriétés et fonctionnalités de l'Avicel colloïdale

Quand elle est Correctement dispersée, l'Avicel colloïdale conduit à la formation d'un réseau en trois dimensions, ce qui confère une stabilité au produit fini [89]**.** Le système est ainsi maintenu par des liaisons hydrogène faibles, comme illustré dans la Figure I.14.

La formation de ces insolubles en matrice de 3 dimensions crée un réseau physique qui affecte le mouvement de l'humidité et donne les qualités colloïdales de MCC ainsi que leurs propriétés fonctionnelles.

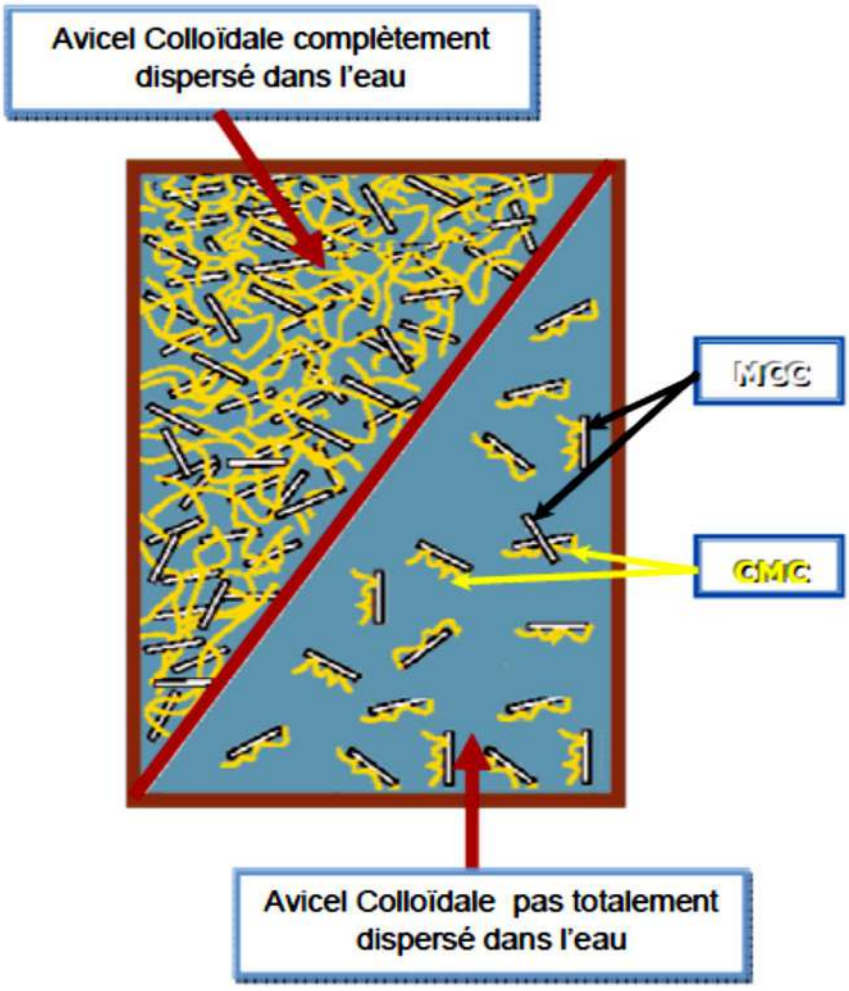


Figure I.14. Cellulose microcristalline dispersée dans l'eau [89].

I.9. Nanocomposites à matrices organiques et à bases de whiskers de cellulose

I.9.1. Définitions

Les composites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : l'une continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase : le renfort appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,....) et d'améliorer les propriétés physiques, telles que les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques [91]. Outre ces propriétés élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre [92].

Dans le monde des composites, une alternative intéressante à l'utilisation de fibres est le renfort des polymères avec des nanocharges. Ces nanocomposites sont définis comme des matériaux biphasés constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersées des particules dont au moins l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique. Au cours des vingt dernières années, des matériaux composites renforcés par des nanocharges ont conduit à des améliorations remarquables de propriétés par rapport à celles des matériaux composites présentant des charges micrométriques [92, 93]. Cet effet est attendu par la taille nanométrique des objets et de la distance entre nanoparticules (nano-objets) proche de la dimension d'une macromolécule [94].

On peut distinguer trois types de nano-objets suivant leur facteur de forme [95]:

- Les nano-objets iso dimensionnels lorsque les trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules de silice sphérique.
- Les nano-objets tubulaires lorsque deux dimensions sont nanométriques comme les nanotubes de carbone.
- Les nano-objets lamellaires lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires, ses dimensions latérales variant de 0,1 à quelques microns.

I.9.2. Propriétés attendues des nanocomposites

Par introduction des nanocharges, les propriétés avantageuses d'un nanocomposite comparées à celles d'un polymère renforcé par des charges conventionnelles ont été démontrées [96, 97]. En effet, les nanocharges présentent l'intérêt de conférer une grande surface d'échange avec la matrice pouvant atteindre une valeur de 700 m^2/g lorsque la dispersion est optimale. Par conséquent, différentes améliorations du comportement

physique des polymères peuvent être alors attendues et ceci pour de faibles taux de charges (quelques %). Tout d'abord, la dimension nanométrique des renforts étant inférieur à la longueur d'onde de la lumière visible, la transparence du polymère est maintenue si la dispersion des particules à l'échelle unitaire est obtenue.

Des nombreux travaux mentionnent l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après introduction des nanocharges [98]. Le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçante, et permet des améliorations des propriétés de traction et de dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules [96]. A titre d'exemple, les whiskers de cellulose dont le facteur de forme peut atteindre 100 présentent un seuil de percolation à 1% (v/v) [95]. Une augmentation de la tenue thermique des nanocomposites est également constatée grâce à la diminution de la mobilité des chaînes des polymères en interaction avec la surface des nanocharges. La température de déformation sous charge peut être considérablement augmentée et par conséquent les températures d'utilisation du nanocomposite sont considérablement accrues. Ainsi, L'usage du nanocomposite est tout à fait approprié pour les pièces soumises aux températures auxquelles les polymères ordinaires se ramollissent et perdent toutes leurs propriétés mécaniques [99].

Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion de gaz [100]. En effet, la dispersion des nanocharges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant. Par exemple, dans le cas d'un nanocomposite polyamide / argile, l'addition de seulement 2 % d'argile diminue de moitié le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau. La même évolution de la perméabilité à l'hélium et à l'oxygène est observée [101]. De la même façon, la perméabilité du poly (ε-caprolactame) a été réduite en introduisant 4.8% en volume de silicate [102].

I.9.3. Procédés d'élaboration des nanocomposites

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice. En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser.

Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots [103]. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace inter feuillet hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes[104]. Il est donc, la plus part du temps, nécessaire de « prétraiter » les nanocharges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit.

Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères, dont les principales sont [105]:

- Le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant)
- Le mélange dans le polymère fondu,
- La polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules,

La plupart des travaux réalisés jusqu'à présent dans le domaine du nanocomposite à base de nanofibres de cellulose consiste à mélanger la matrice polymérique, souvent sous la forme de latex ou de suspension aqueuse (pour les polymères solubles dans l'eau), avec une suspension de nanofibres de cellulose diluée. Une fois étalée en films, ces dispersions conduisent à un film homogène après évaporation de l'eau et coalescence des particules [106, 107].

Matériels et Méthodes

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des produits utilisés dans ce travail et leurs caractéristiques et, aux techniques d'analyse auxquelles on a recouru pour la caractérisation des dispersions et des formulations à base de matériaux composites préparés.

II.2. Matériels

II.2.1. Octényl Succinate d'Amidon modifié

L'amidon OSA est un amidon de maïs, modifié par une réaction d'estérification entre le groupe hydroxyle de l'amidon et le groupe anhydride octénylsuccinique [108]. Le degré de substitution pour les applications alimentaires est compris entre 0,01 et 0,03, a été obtenu auprès de National Starch and Chemicals

II.2.2. Gomme xanthane

La gomme xanthane est un biopolysaccharide anionique naturel. Elle est soluble dans l'eau mais pas dans les solvants organiques. C'est une particule colloïdale rigide qui adopte une structure double hélicoïdale cylindrique à l'état natif (température ambiante (25°C) et faible force ionique) [109]. Le produit a été fourni gracieusement par Rhodia (Orkila, Algérie).

II.2.3. Cellulose microcristalline

Pour cette matière il existe plusieurs grades utilisé dans le domaine pharmaceutique, possédant chacun des propriétés spécifiques. Le grade utilisé dans notre cas est l'Avicel PH 101 ; c'est une matière avec une taille moyenne de particules d'environ 50 µm et un contenu d'humidité de ≤5.0 (%) [110]. Le produit a été obtenu de Sigma Aldrich (Suisse).

II.2.4. Principe actif

Le principe actif utilisé lors de la présente étude expérimentale est l'acyclovir ; c'est un principe actif antiviral indiqué dans le traitement des infections causées par le virus de l'herpès. Il peut aussi bien lutter contre l'herpès Simplex de type HSV-1 et HSV-2 [111], qui sont responsables de l'herpès labial et génital, que contre l'herpès, responsable de la varicelle et du Zona**.**

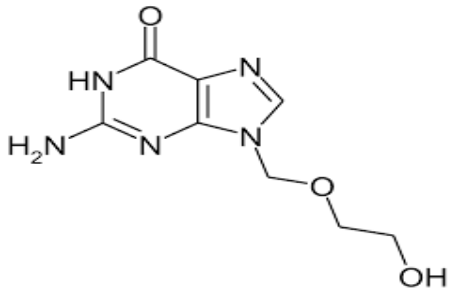


Figure II.1. Formule chimique de l'acyclovir.

II.2.5. Excipients

L'ensemble des matières premières utilisées lors des études de formulation sont des excipients de grade pharmaceutique. Les excipients ont été utilisés tels quels sans aucune purification supplémentaire.

II.2.6. Réactifs

Les réactifs utilisés lors de cette étude sont purs, de grade analytique, conservés à l'abri de la chaleur et de la lumière.

II.2.7. Appareillage

- Balance électronique pour la pesée des matières premières.
- Agitateur magnétique muni d'un thermocouple (START SCT1) pour la réalisation de réaction.
- Spectrophotomètre I-R Brukertensor II qui permet d'identifier les différents types de liaisons existantes au sein de notre produit.
- Centrifugeuse (SIGMA 3-30K) pour le lavage et la stabilité accélérée des suspensions.
- Rhéomètre (Physica MCR 302, Anton Paar, Allemagne) pour la caractérisation rhéologique des suspensions.
- Diffractomètre à rayon X (DRX) de type Diffractomètre D2 PHASER (Bruker, Allemagne).
- Microscope optique de type Micros (Autriche) pour la caractérisation morphologique des suspensions.
- Conductimètre (Martini Instruments M : 151, pH/ORP) pour la mesure de la conductivité de bain de dialyse et celle des suspensions.
- pH mètre (Martini Instruments M : 151, pH/ORP) pour le contrôle du pH.

- Homogénéisateur (Ikati Basic) pour l'homogénéisation et la dispersion.
- Verrerie courante de laboratoire.

II.3. Méthodes de caractérisation

II.3.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique consiste à déterminer la proportion des diverses classes de grosseur des particules. Il n'existe pas de méthode parfaite pour déterminer la granulométrie; l'exactitude de la méthode dépend de la nature de l'échantillon et, plus précisément, de la forme géométrique des particules.

a) Paramètres de la granulométrie

On distingue trois paramètres principaux liée à la granulométrie

- *Taille des particules :*

Elle correspond au diamètre équivalant, donc c'est le diamètre des particules étudiées vis-à-vis d'un phénomène ou d'une propriété.

- *Forme des particules*

Le diamètre d'une particule ne suffit pas toujours pour caractériser celle-ci. La rhéologie des poudres, la mécanique des suspensions, la compacité d'un lit dépendent aussi de sa forme. Faute de mieux, on se contente en général d'une appréciation qualitative (particule sphéroïdale, anguleuse, lamellaire, etc).

Pour aller plus loin, on introduit parfois la notion de *facteur de forme* tel que le *facteur de sphéricité* Φv égal au rapport de la surface de la sphère de même volume à la surface de la particule [112].

- *Distribution de la taille des particules :*

La distribution est donnée en volume ou en nombre et est découpée en cent classes réparties de façon logarithmique sur la plage de tailles disponible.

A partir de ces distributions, sont calculés les diamètres caractéristiques tels que :

- Le d(0.1), qui représente le diamètre pour lequel 10% de la population des particules ont des diamètres inférieurs à sa valeur .
- Le d(0.5), qui représente le diamètre pour lequel 50% de la population des particules ont des diamètres inférieurs à sa valeur (c'est la grandeur dont nous nous servirons dans ce travail)

- Le d(0.9), qui représente le diamètre pour lequel 90% de la population de particules ont des diamètres inférieurs à sa valeur .

b) Méthode d'analyse granulométrique

Parmi les opérations de laboratoire, l'analyse granulométrique est de loin la plus effectuée. Elle peut être réalisée selon différentes approches basées sur des principes physiques bien établis, en ce qui concerne les émulsions deux méthodes sont principalement utiliser :

- *Granulation par microscopie optique*

L'observation directe ou la photographie microscopique optique est la méthode la plus simple et la seule qui peut se considérer comme absolue ; elle permet à l'opérateur de prononcer un jugement subjectif concernant le diamètre ou la forme des gouttes. Cependant, elle devient extrêmement ennuyeuse et peut souvent produire des mesures anormales quand on veut faire des mesures objectives, comme des déterminations granulométriques.

La limite inférieure de la microscopie optique est de l'ordre d'un µm dans de bonnes conditions d'éclairage et de contraste ; cependant à cette échelle, le mouvement brownien devient problématique et il est nécessaire d'utiliser des films très sensibles avec flash pour immobiliser l'image.

- *Granulométrie par diffraction du laser*

L'analyse de la granulométrie par diffraction du laser (diffraction de Mie et de Fraunhofer) se base sur le principe que les particules d'une taille donnée diffractent le laser dans un angle qui est inversement proportionnel à leur taille. L'analyse est plus rapide comparé aux autres méthodes et les résultats sont plus précis [112].

c) Importance de la granulométrie pour les suspensions pharmaceutiques

Le diamètre moyen des particules et la distribution de la taille des particules du principe actif sont parmi les points les plus importants.

La taille des particules est un facteur déterminant de la qualité de la formulation, de la vitesse de sédimentation, de l'absence de formation de gâteaux, de la vitesse de disponibilité du principe actif, de son absorption ainsi que de sa stabilité.

La taille des particules influence aussi la viscosité ou la consistance d'une suspension si la teneur en solide est supérieure à 40%.

d) Détermination de la distribution granulométrique par DLS

Des mesures de la distribution granulométrique par diffusion de la lumière en dynamique (DLS) ont été réalisées par utilisation d'un granulomètre à laser de marque Horiba SZ-100. La méthode est basée sur la détection des fluctuations de l'intensité diffusée de la lumière qui sont liées aux fluctuations de densité et de concentration des particules en solution, sous agitation thermique [113, 114] **.** Le laser Spectra Physics émet de la lumière, polarisée verticalement, à une longueur d'onde λ = 532 nm. Les données ont été recueillies pour un angle de diffusion, θ = 90°, ce qui correspond à la diffusion du vecteur d'onde q = 2.22 × 10^{-2} nm^{-1} avec $q = (4\pi n / \lambda) \sin(\theta / 2)$, n étant l'indice de réfraction. La température est réglée à 25 °C.

Expérimentalement, c'est la fonction d'auto-corrélation d'intensité, $g_2(t)$ qui est mesurée, et qui, par la relation de Siegert [113], permet d'aboutir à la fonction d'autocorrélation du champ électrique, $g_1(t)$, qui mesure le temps, τ de relaxation des fluctuations de concentration, grâce à la relation exponentielle: $g_1(t)=e^{-\frac{t}{\tau}}$. On peut alors déduire le coefficient de diffusion transationnel (D), par la relation de Stepanek [114] $D = 1/(\tau q^2)$, où q est le vecteur d'onde. Ce coefficient de diffusion, D, est en relation avec le rayon hydrodynamique (R_h) à travers la dite relation de Stokes-Einstein: $D = KT/(6\pi\eta R_h)$. K est la constante de Boltzman et, η est la viscosité du solvant. Dans le cas d'une distribution bimodale, on considère que la phase continue de la population majoritaire est l'eau, de viscosité 0.89 mPa.s à 25°C. La phase continue de l'autre population (minoritaire), est constituée de la population majoritaire dispersée dans l'eau, de viscosité proche de celle de l'échantillon.

e) Détermination de la distribution granulométrique par IMAGEJ

La première phase consiste à introduire dans le logiciel IMAGEJ l'échelle associant la taille réelle micrométrique des particules à la taille de la photo microscopique en pixel. Pour ce faire, on utilise une lame graduée micrométrique qui a une longueur de 0,5cm et pour unité 10µm. Puis, avec le logiciel IMAGEJ, on charge la photo microscopique pour laquelle on veut déterminer la distribution granulométrique des particules dispersées.

Quatre opérations sont nécessaires pour pouvoir faire ressortir les valeurs numériques de la taille des particules détectées :

i) Transformer la qualité de l'image sous un format de 8 bit, pour ne faire apparaître que des niveaux de gris nuancés qui expriment la présence ou absence des particules ou les défauts présents dans l'image ;

ii) ii) Appliquer un filtre passe bande (bande passante, Δf constant) qui impose une limite de l'intervalle de fréquence des niveaux des gris. Cecipermetde réduire les nuances et par la même accentuer la distinction entre les objets dispersés et la phase continue. Les fréquences qui sont hors domaine seront systématiquement ramenées aux valeurs extrêmes de l'intervalle ;

iii) iii) La troisième étape du traitement consiste en un seuillage de l'image qui s'appuie sur la sélection d'une fréquence seuil au-delà de laquelle la couleur sera noire et en-deçà de laquelle la couleur est blanche. Ce traitement transformera l'image en noir blanc, monochrome, sans présence de niveau de gris. Les particules détectées par le logiciel seront de la même couleur et la phase continue prendra systématiquement l'autre couleur ;

iv) iv) Dans la dernière phase, les particules détectées seront substituées géométriquement par des ellipses pour permettre de les dénombrer et de calculer leur surface.

Pour calculer la taille de chaque particule détectée, les surface des ellipses sont à leur tour, supposées celles d'une forme circulaire, pour calculer, par la suite, la taille, D_i, des particules équivalentes à la forme circulaire pleine : $S_i = \frac{\pi {D_i}^2}{4}$, i représente le nombre associé à la ième particule. Finalement, est obtenu un tableau numérique résumant le nombre des particules détecté, ainsi que la taille de toutes les particules (en µm).

Le traitement des résultats numériques des valeurs de la taille des particules en fonction de leur nombre est réalisé par le logiciel STATISTICA, en utilisant le module '*Descriptive Statistics'*.

La méthode consiste à déterminer la distribution statistique de la fréquence des particules, exprimée en pourcentage, en fonction de la taille. Cette détermination est illustrée par un histogramme et par la boite de moustache qui permet, dans un intervalle de confiance défini à 95%, d'appréciera valeur médiane de la taille $\overline{D}$, les valeurs extrêmes

exprimées par $\overline{D} \pm SD$, où SD représente l'écart type (standartdeviation) et les valeurs exceptionnelles (très rares) pouvant être atteintes, définies par la formule : $\overline{D} \pm 1.96 \cdot SD$.

En parallèle, le pourcentage des fréquences cumulées est déterminé, duquel on fait ressortir trois paramètres caractéristiques qui sont : le D_{10}, le D_{50} et le D_{90}. Ces paramètres traduisent le pourcentage de la population (10%, 50% ou 90%) qui ont un diamètre inférieur à D_{10}, D_{50} ou D_{90} respectivement.

Sur la Figure II.2, est illustrée les quatre étapes de traitement graphique qu'offre le logiciel IMAGEJ pour accéder à la distribution granulométrique d'une suspension.

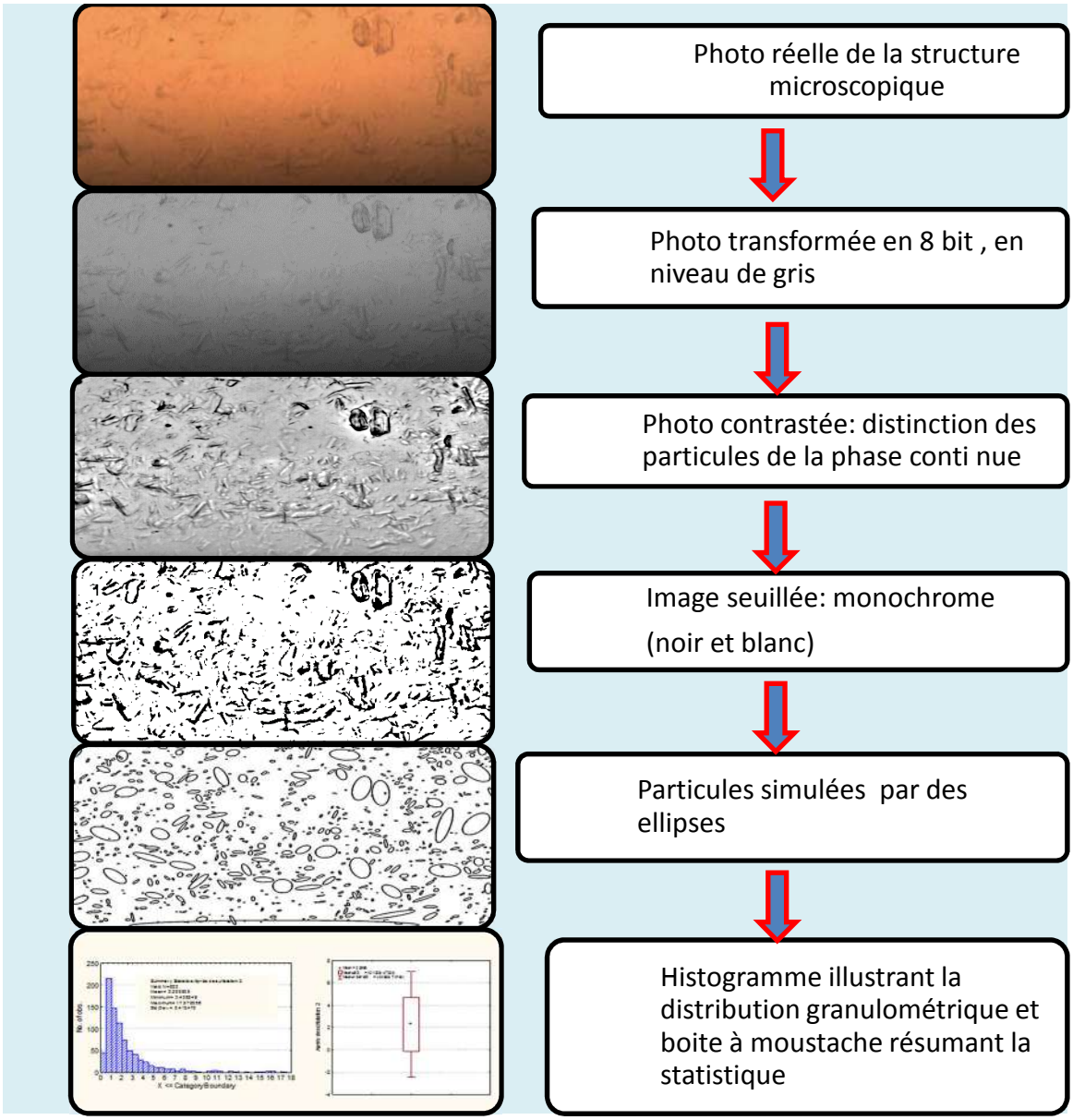


Figure II.2. Etapes de transformation et simulation de la photo microscopique pour déterminer la distribution granulométrique.

Dans la dernière partie, on représentera en mode « ligne » (courbe continue), par utilisation du logiciel SIGMATPLOT, les distributions granulométriques des différentes préparations pour pouvoir dégager un comparatif illustratif [115].

II.3.2. Mesures de la turbidité

La mesure de la turbidité du milieu correspond à la détermination de la quantité de photons « perdus » par unité de longueur lors du passage rectiligne de la lumière incidente à travers un échantillon turbide (Figure II.3).

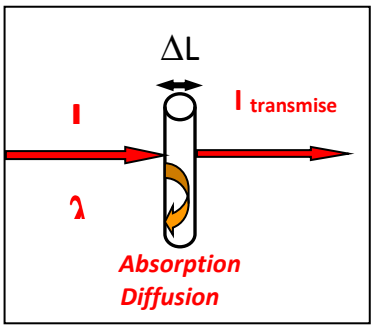


Figure II.3. Schéma explicatif de phénomène de perte linéaire de photons mesuré par la turbidité du milieu.

La turbidité est calculée indirectement à partir des valeurs de transmittance (Tr) ou d'absorbance (Abs) du milieu qui sont les paramètres directement mesurables expérimentalement avec un spectrophotomètre [116] :

$$Tr = \frac{I_{tr}}{I_0} = \frac{1}{\exp\left(Abs \cdot \ln 10\right)}$$

La « perte » linéaire de photons enregistrée dans un échantillon turbide est due :

- soit à *l'absorption des photons de l'onde incidente* par les molécules présentes dans le milieu se faisant avec transition de leur niveau énergétique et par conséquent se réalisant à des longueurs d'ondes bien.
- soit à une *déviation de leur direction incidente suite à leur diffusion* lors de la rencontre de particules dans le milieu. Cette diffusion de certains photons incidents provoque un écart à leur cheminement rectiligne initial d'un angle ce qui fait qu'ils ne seront pas récupérés dans l'intensité transmise mesurée.

Dans notre cas, la détermination de la turbidité a été réalisée dans une gamme de longueurs d'ondes λ = 700 nm.

II.3.3. Mesures rhéologiques

La rhéologie peut être définie comme la science qui s'intéresse aux lois de comportement de la matière, notamment à l'étude des phénomènes de déformation et d'écoulement de matériaux [117]. La rhéologie se décompose en plusieurs sortes d'études :

- *Rhéologie expérimentale :* Détermination expérimentale des relations de comportement (entre contraintes et déformation ou vitesse de déformation) [118].
- *Rhéologie structurale :* Explication des comportements à partir de la structure du matériau.
- *Rhéologie théorique :* Etablissement de modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique.

Ainsi, le comportement rhéologique d'une matière et liée directement à sa nature (Tableau II.1).

Tableau II.1. Comportement rhéologique des matériaux [119].

Indépendants du temps (sans hystérisis)	**Dépendants du temps (avec hystérisis)**
Newtonien : la viscosité est une constante. Rhéofluidifiant : la viscosité diminue quand le gradient de vitesse augmente. Rhéoépaississant : la viscosité augmente quand le gradient de vitesse augmente. Plastique : viscosité infinie (pas d'écoulement) en dessous d'un seuil de contrainte	*Thixotrope :* la viscosité diminue en fonction du temps sous l'effet du cisaillement et se reconstitue au repos. *Antithixotrope :* la viscosité augmente en fonction du temps sous l'effet du cisaillement et se reconstitue au repos. *Viscoélastique :* associe à un comportement visqueux un comportement élastique caractérisé par un effet mémoire

Les mesures rhéologiques ont été effectuées avec un rhéomètre à contrainte et déformation imposées (Physica MCR 302, Anton Paar) en utilisant une géométrie plan-plan (diamètre = 25 mm, épaisseur = 1 mm). La température est contrôlée par un système à effet Peltier. Pour éviter l'évaporation de l'eau, la géométrie a été mise dans des conditions d'humidité permanente, par la mise en place d'un système piège contenant de l'eau déminéralisée.

Trois types d'analyse ont été effectués :

- sous cisaillement variable pour mesurer la viscosité apparente
- sous régime oscillatoire (F = 1 Hz), en rampe croissante de déformation, pour déterminer les deux modules de conservation G' et de perte G" dans le domaine de viscoélasticité linéaire.
- sous rampes de température croissante (2°C – 85°C, avec 5°C/min) et décroissante (85°C – 2°C, avec 5°C/min), en régime oscillatoire avec F = 1Hz, et dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, pour quantifier éventuellement les températures de gélation et de fonte.

II.3.4. Spectrophotométrie Infra-rouge

Cette technique analytique permet d'identifier les différents types de liaisons et de groupements existants dans la cellulose avant et après modification ainsi pour l'Avicel et la matière préparé. Les mesures ont été effectuées avec un bruker tensor II.

II.3.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été acquise en mode réflexion en utilisant un appareil Philips PW 1800 (raie Kα du cuivre λ=1,5418Å). Les spectres des différents échantillons ont été enregistrés dans un domaine en 2θ compris entre 5°-70° avec un incrément angulaire de 0.04.

II.3.6. Tensiométrie

La mesure de la tension de surface est une autre méthode pour l'étude de la micellarisation des tensioactifs et les interactions possibles en solution. Au-dessous de la tension superficielle de la concentration micellaire critique (CMC), la tension est fortement diminuée tandis que la concentration en tensioactif augmente. Après avoir atteint la CMC, la tension de surface reste constante. Par conséquent, la CMC peut être déterminé comme

une concentration après laquelle la tension de surface ne change pas. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un Digital Tensiomètre (Gibertini TSD).

II.3.7. Mesures Conductimètriques

Cette technique a pour but la détermination du nombre de groupements sulfate après hydrolyse et après désulfatation de la cellulose microcrisatlline (MCC). Après hydrolyse, les nanocristaux ont ensuite été transformés de l'ester de sulfate protoné en sel de sodium par titrage conductimétrique avec NaOH (0.002M) et le nombre de groupements a été déterminé par la loi de conservation de la quantité de matière. Après désulfatation, l'absence de l'ester de sulfate protoné a été confirmée par titrage conductimétrique de la NCC avec 0.002M NaOH.

On a aussi utilisé cette technique pour déterminer la présence de la charge des ions dans les produits élaborés et aussi pour voir l'effet de la concentration sur l'augmentation ou la diminution de la conductivité. Les mesures ont été effectuées avec un conductimètre de type

II.3.8. Centrifugation

La stabilité de notre formulation au cours du temps et sous des conditions physiques rigoureuses est déterminée en utilisant une centrifugeuse de type SIGMA 3-30K réglée à une vitesse de 1500 tours/min pendant 5min.

II.4. Préparation des solutions d'OSA Amidon et du xanthane

Séparément, les poudres de chaque polysaccharide ont été dispersées dans de l'eau purifiée contenant 3 mM d'azoture de sodium, pour éviter les contaminations bactériennes. La concentration d'OSA d'Amidon est de 150 g/l et celle du xanthane est de 20 g/l. L'agitation, modérée et à température ambiante, a été maintenue pendant une nuit complète, pour s'assurer du gonflement des deux biopolymères.

La préparation des mélanges xanthane/OSA a été réalisée par addition des quantités appropriées des deux solutions mères pour avoir une série d'essais à 0.5 g/100 ml de xanthane, à diverses concentrations d'OSA : 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 g/100 ml.

Après homogénéisation des mixtures, les solutions sont chauffées à 65°C pendant 10 min, sous agitation, puis centrifugées à $6x10^3$g pendant 10 min pour, éventuellement, provoquer une séparation de phase, dans le cas où les deux espèces sont incompatibles. A la fin, on laisse refroidir lentement les mélanges jusqu'à atteindre la température ambiante.

Les échantillons concernés par l'analyse de diffusion de lumière en dynamique, DLS, sont obtenus par dilution au 1/10 des solutions mères de xanthane à 0.5/100ml, d'OSA à10g/100ml et de leur mixture. Ces trois solutions sont filtrées à travers des filtres à millipores à 0.45 µm.

II.5. Préparation des solutions de xanthane en présence d'un sel monovalent

Les solutions ont été préparées comme précédemment par dissolution de la poudre de Xanthane dans une solution d'azoture de sodium à 3 mM pour une concentrations (0,2%) et une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 150 mM a été préparée.

On prépare les mélanges Xanthane, NaCl en faisant des dilutions des solutions mères afin d'obtenir les concentrations proposées par le plan d'expériences.

II.6. Préparation et caractérisation de la cellulose microcrisatlline colloïdale

La préparation de la cellulose microcrisatlline (MCC) a été réalisée selon le protocole décrit dans la littérature [120] avec quelques modifications. Ce protocole consiste en une première étape d'hydrolyse à l'acide sulfurique suivie de plusieurs étapes de lavage, dialyse et une étape de désulfatation.

L'hydrolyse est effectuée avec un volume de 1000 ml de solution d'acide sulfurique à 64% massique obtenue par l'ajout goute à goute de 640 ml de l'acide concentré dans 370 ml d'eau distillée. La réaction étant très exothermique, la solution est introduite dans un ballon, qui est placé dans un bain thermostaté afin d'atteindre une température de 45°C. Une fois la température stabilisée, la quantité de cellulose microcristalline (50 g) sont introduites dans la solution acide. Le contenu du ballon est soumis à une vive agitation par bras mécanique. Apres 30 min, l'hydrolyse est arrêtée par ajout d'une quantité suffisante d'eau distillée.

Après 30 min d'hydrolyse, la suspension est centrifugée pendant 10 min à 11 000 tr/min, afin d'éliminer la plus grande quantité d'acide. Le culot obtenu est ensuite redispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 11 000 tr/min pendant10 min à l'aide de la centrifugeuse 3-30k de sigma. Cette étape est répétée 10 fois jusqu'à ce que le pH du liquide surnagent soit proche du pH de l'eau distillé. Les microcristaux constituant le culot final sont dispersés dans de l'eau distillée.

Pour l'élimination des traces d'acide, la suspension est alors placée dans une membrane à dialyse et dialysée jusqu'à ce que la conductivité des eaux de dialyse soit stable

(sensiblement égale à celle de l'eau distillée ajoutée). Cette opération dure 4 à 5 jours et il est nécessaire de changer le bain d'eau distillée trois fois par jour.

L'opération de désulfatation est effectuée avec un volume de 500 ml de suspension de MCC de concentration 9% massique avec une solution de NaOH de concentration molaire 2M ; l'opération de désulfatation est suivie de plusieurs étapes de lavage afin d'éliminer les sels en excès et une étape de dialyse.

II.7. Enrobage de la cellulose microcrisatlline colloïdale avec l'Amidon OSA

La concentration de la suspension a été déterminée par gravimétrie. On prend alors un volume bien défini de la suspension de MCC colloidale et on laisse la suspension dans l'étuve à 40°C jusqu'à séchage total. On pèse la matière sèche et on détermine la concentration de la suspension qui correspond au volume prélevé en % massique.

On mélange la suspension de MCC colloïdale avec l'OSA-amidon avec une concentration massique de 10g d'OSA-amidon pour 100 g de MCC. Le mélange doit être placée dans un bain à 40°C sous agitation pendant 10 min jusqu'à la dispersion totale des particules d'OSA-amidon dans la suspension de MCC. Le système est ensuite séché dans l'étuve à 40 °C jusqu'à séchage total.

II.8. Etude des effets du sel monovalent sur le comportement rhéologique des solutions de Xanthane en système dilué

On a choisis d'étudier l'effet du sel (NaCl) sur le comportement rhéologique des solutions de xanthane en utilisant un plan d'expériences.

Les facteurs étudiés sont les concentrations de xanthane (X1) et de NaCl (X2). Les réponses mesurées sont : le module de conservation (G'), le module de perte (G''), l'indice de cansistance (K), l'indice de comportement d'écoulement (n), la viscosité à cisaillement infini (μ_∞), et la turidité (Tur).

Les facteurs et les niveaux sont résumés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Les facteurs et les niveaux

Facteurs	Niveaux		
	-1	0	+1
X1 : concentration de Xanthane	0,01	0,055	0,1
X2 : concentration de NaCl	0	75	150

Le plan pour lequel la matrice d'expériences est illustrée dans le Tableau II.3 est de type plan factoriel à faces centrées (CCF). Il a été établi en utilisant le logiciel MODDE 6.0.

La matrice d'expériences est constituée de 11 essais. Ils sont réalisés dans un ordre aléatoire (randomisés) à l'effet de réduire l'erreur systématique que pourraient subir les mesures des réponses.

Tableau II.3. Matrice d'expériences

N° essais	Ordre aléatoire	Xanthane (%, p/p)	NaCl (mM)
1	5	0,010	0
2	8	0,100	0
3	3	0,010	150
4	4	0,100	150
5	9	0,010	75
6	10	0,100	75
7	11	0,055	0
8	7	0,055	150
9	6	0,055	75
10	1	0,055	75
11	2	0,055	75

II.9. Formulation des émulsions à base d'OSA-Cel

II.9.1. Etude d'orientation

On a adopté la formation des émulsions sur la rhéologie afin de déterminer la mise au point appropriée pour la préparation des solutions de l'OSA-Cel.

On a préparé plusieurs solutions d'OSA-Cel à différentes concentrations (10, 8, 6, 3, 1.5 et 1%) et pour l'Avicel, on a également préparés plusieurs solutions à différentes concentrations (0.4, 0.55, 0.6, 0.65, 1 et 1.2%).

On suit l'apparition de la contrainte pour chaque concentration. Elle a une valeur importante à 10% et elle diminue avec la diminution de la concentration jusqu'elle devienne nulle ; on revient donc à la concentration strictement supérieure dans laquelle le

réseau se forme, et ce point est considéré comme un point de transition entre le domaine concentré et le domaine dilué de la solution OSA-Cel.

Suivant cette méthode, on a conclu que le les concentrations optimales pour l'OSA-Cel et l'Avicel sont 1.5% et 0.55%, respectivement.

II.9.2. Etude de formulation

La phase aqueuse est préparée en mélangeant l'Avicel RC 591 ou l'OSA-Cel. L'Avicel RC 591 est dissoute dans l'eau chaude à 60°C en présence du conservateur (NaN_3) sous agitation à l'aide d'un Ultra-turax ; on chauffe la phase aqueuse et la phase huileuse à 40°C, après on mélange les 2 phases avec l'ultra-turax pendant 10 min à une vitesse de 600 trs/min.

II.10. Formulation des suspensions pharmaceutiques

II.10.1. Etude d'orientation

Dans cette étape, on s'est fixé comme objectif l'évaluation de la stabilité d'une suspension pharmaceutique par l'utilisation de deux produits, l'un commercial, la cellulose gel Avicel RC 591, utilisée comme agent viscosifiant et le produit élaboré OSA-Cel. Ceci a été réalisé par l'investigation de méthodes physicochimiques telles que la rhéologie, l'aspect macroscopique et la stabilité par vieillissement accéléré. La mesure de la viscosité des essais des suspensions nous a orientés sur le comportement structurel en termes de stabilité, de consistance et de fluidité.

Dans notre étude, on a pris comme produit de référence le produit ZOVIRAX (suspension orale 40mg/ml des laboratoires Galaxosmith kline) dont la composition qualitative selon Vidal 2009 [121] est comme suit : Acyclovir, Avicel RC 591, Glycérol, Sorbitol, Methylparaben (nipagine sodé), Propylparaben (Nipasol sodé) et eau purifiée.

Le domaine de variation des quantités d'excipients pour chaque essai a été identifié par rapport à l'effet optimal de chaque ingrédient de la formule.

Le Tableau II.4 regroupe les excipients et le domaine de variation dans la composition de la suspension à base d'Acyclovir.

Tableau II.4. Composition de la suspension pharmaceutique [122]**.**

Excipient	Marge d'utilisation (%w)
Acyclovir	2
Avicel RC 591	[0,5-2]
OSA-Cel	[1,4-3]
Glycérol	15
Sorbitol	45
Nipagine	0,1
Nipasol	0,02
Eau purifiée	q.s.p à 100g

II.10.2. Etude de formulation

Une fois qu'on a tracé et défini le chemin de formulation à partir de l'étude d'orientation, on va aborder l'étape expérimentale de notre travail décrite dans l'organigramme de la Figure II.4, regroupant les différentes étapes de préparation de la suspension à base d'acyclovir.

.

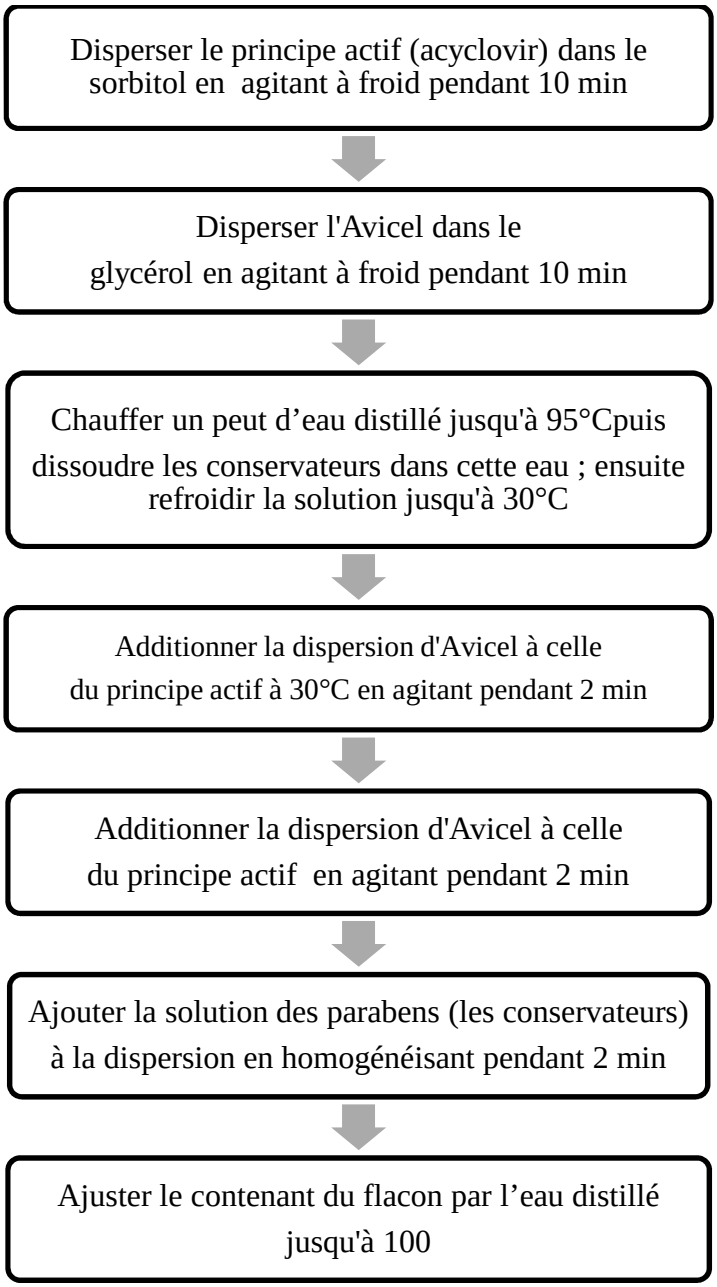


Figure II.4. Organigramme représentatif des étapes de la formulation d'une suspension médicamenteuse [122].

Diffusion de Lumière en Dynamique et Rhéologie du Mélange OSA d'Amidon-Xanthane en Solution

III.1. Introduction

Dans la nature, l'amidon existe sous forme de granules avec une taille variable (~ 1-100 µm de diamètre) présentant des distributions monomodale et bimodale. Sa forme, liée à son origine botanique [123, 124], peut être sphérique, lenticulaire, polyédriques ou irrégulière. Diverses modifications physiques ou chimiques ont été adoptées pour améliorer sa fluidité et son hydrophobie, notamment, par traitement avec des réactifs tels que l'octényle anhydride succinique (OSA) [125-128]. Différents types d'amidons modifiés, dépendant du ratio amylose/amylopectine et de la distribution granulométrique ont été obtenus par réaction avec l'OSA. Les produits résultants ont été testés pour leur activité de surface [129]. Suite à cette modification, l'amidon obtenu présentait des propriétés émulsifiantes efficaces, en raison de l'addition de groupements bifonctionnels qui sont à la fois hydrophile et hydrophobe [123, 130]. Les propriétés surfaciques conjugués au prix bas de l'amidon d'OSA ont fait de lui un tensioactif de choix rentrant dans la composition des émulsions alimentaires comme la sauce de salade ou la mayonnaise [131], ou pour substituer partiellement les protéines de caséinate de sodium, excessivement chères, dans la composition des produits laitiers (yaourt crémeux, fromages, préparation fromagère,..).

Aussi, il est important de s'intéresser à l'association de l'amidon OSA aux polysaccharides, vu leurs propriétés fonctionnelles complémentaires, à savoir, d'activité de surface et de gélification, en fonction de l'environnement physicochimique et de la température, des mélanges des biopolymères amphiphiles et des polysaccharides qui sont connus pour développer soit des interactions synergiques [132], ou ségrégatives, menant le système à des séparations de phase [133]. Dans cette partie du travail, on s'est intéressé à l'association de l'amidon OSA au xanthane en solution.

Plusieurs chercheurs ont choisi d'associer l'amidon OSA au xanthane, notamment, pour stabiliser des émulsions par des interactions stériques [134] et électrostatique [135]. Ntawukulilyayo et al. [136] ont stabilisé des suspensions pharmaceutiques de paracétamol, en augmentant le module d'élasticité, après augmentation de l'amidon OSA de 4 g/100 ml à 6 g/100 ml en présence d'une concentration constante de xanthane. Krstonošić et al. [137] ont rapporté, qu'en présence d'une quantité constante de xanthane, et aux faibles concentrations

d'amidon OSA, la viscosité du mélange diminue et atteint une valeur minimale à la CMC. Plus récemment, les mêmes auteurs [138] ont confirmé que l'augmentation de la concentration du xanthane, en présence de l'amidon OSA, conduit à l'augmentation de l'indice de consistance K, à la diminution de l'indice de comportement d'écoulement *n* et à l'amélioration des propriétés viscoélastiques des émulsions huile-dans-eau.

L'objectif de cette investigation est de tenter de mettre au clair les interactions entre l'amidon OSA et le xanthane en solution, en déterminant les caractéristiques physicochimiques du mélange aqueux (distribution granulométrique par DLS et turbidité), ainsi que les propriétés rhéologiques sous cisaillement variable, en régime oscillatoire et en fonction de la température.

III.2. Propriétés physico-chimique du mélange Amidon OSA/Xanthane

III.2.1. Mesures des tailles de particules

La Figure III.1 montre l'évolution de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée $g_2(t)$ des deux solutions individuelles (xanthane et amidon OSA) et de leur mixture. Les valeurs de l'intensité diffusée de cette dernière sont vraisemblablement plus grandes, dues soit à l'augmentation du nombre des macromolécules des deux espèces ou à la formation éventuelle de complexes. Les trois courbes exhibent deux relaxations, se traduisant par deux inflexions, d'où l'existence de deux modes.

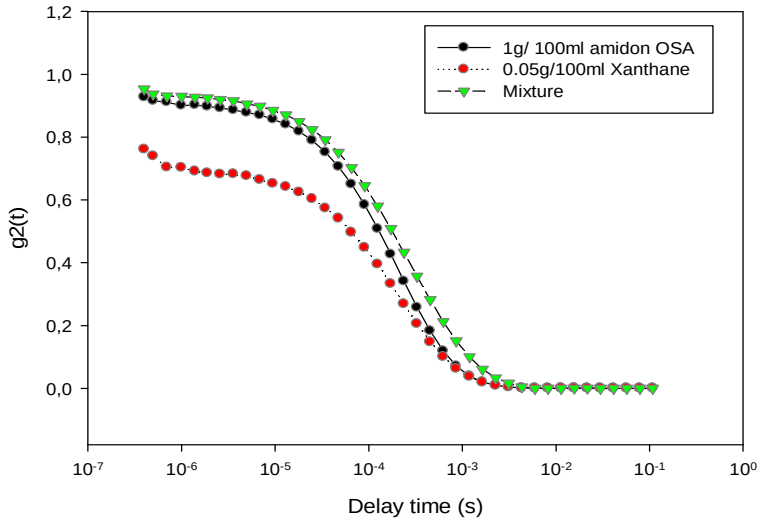


Figure III.1. Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée $g_2(t)$ des solutions d'amidon OSA à 1g/100ml, du xanthane à 0.05g/100ml et de leur mélange (xanthane 0.05g/100ml, amidon OSA 1g/100ml, T=25°C

La Figure III.2 confirme clairement que toutes les distributions granulométriques sont bimodales constituées d'un mode rapide et d'un mode lent. Dans le cas de la solution du xanthane à 0.05g/100ml sans sel, les deux modes relaxent respectivement à 2,9 10^{-4} s et à 1,9 10^{-3}s. Ces valeurs semblent être du même ordre de grandeur que celles trouvées par Nash et al. [139] qui ont travaillé avec C_{xan} = 0.06g/100ml et C_{sel} = 0.1 M. Ces auteurs ont trouvé des temps de relaxation de 6,25 10^{-4} s et 6,25 10^{-3} s qui paraissent plus grands, par le fait de la présence du sel qui, par effet écrant, en régime semi-dilué, favorise l'attraction intermacromoléculaire. Le régime semi-dilué prend naissance à partir de C^*_{xan} = 0.005g/100ml [140]. En absence de sel, Cao and Zhang [141] ont trouvé une distribution bimodale pour C_{xan} = 0.01g/100ml. Ces auteurs ont remarqué que le mode rapide disparait lorsque l'angle de diffusion > 53.398°, et donc pour 90°, ils ont trouvé un seul temps de relaxation de 4,0 10^{-4} s correspondant au mode lent. Dans le cas de la solution d'amidon OSA à 1g/100ml sans sel, deux temps de relaxation ont été identifiés, le premier à 3,6 10^{-4}s (mode rapide) et le deuxième à 2,0 10^{-3}s (mode lent). Dans les mêmes conditions, Zhu et al. [142] ont travaillé sur trois grades différents d'amidon OSA. Pour une concentration de 1g/100ml, ces auteurs n'ont trouvé qu'une seule population dont la valeur du rayon hydrodynamique apparent oscille entre 13 et 25 nm pour un angle de diffusion de 173°.

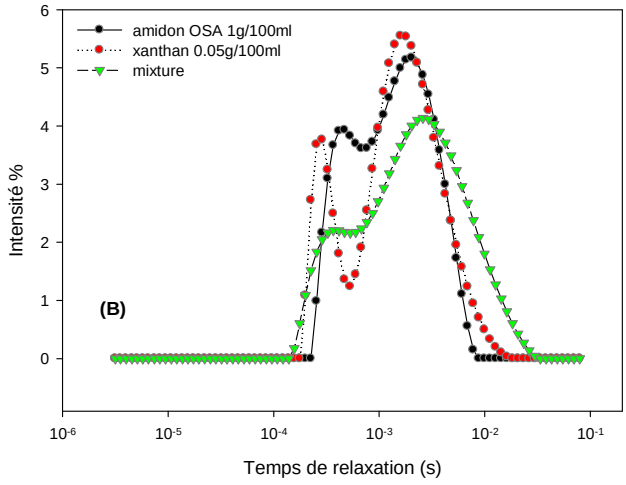


Figure III.2. Distribution granulométrique des trois solutions d'amidon OSA à 1g/100ml, de xanthane à 0.05g/100ml, et de leur mélange à 0.05g/100ml de xanthane et à 1g/100ml d'amidon OSA. T = 25°C

Les résultats ainsi obtenus imposent la présence concomitante de macromolécules individuelles d'amidon OSA qui correspondent au mode rapide et des micelles associées au mode lent. On peut remarquer que la première population rapide de rayon R_{h1}, diffuse une intensité de lumière I_1 et que la deuxième population lente de rayon R_{h2}, diffuse une intensité I_2. Le rapport des deux intensités I_1/I_2 permet d'évaluer le rapport des nombres de ces deux populations et d'en déduire celle qui est la plus importante. S'appuyant sur l'hypothèse d'une morphologie sphérique [142], l'intensité diffusée est proportionnelle au volume effectif total de la population. Soit : $I_1 \sim n_1 \frac{4}{3}\pi R_{h1}^3$ et $I_2 \sim n_2 \frac{4}{3}\pi R_{h2}^3$, n_1 et n_2 représentent respectivement le nombre des macromolécules d'OSA individuelles et des micelles. Le rapport des deux intensités donne l'expression suivante : $\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \left(\frac{R_{h1}^3}{R_{h2}^3}\right)$ qui permet d'aboutir au rapport des deux nombres: $\frac{n_2}{n_1} = \frac{I_2}{I_1} \cdot \left(\frac{R_{h1}^3}{R_{h2}^3}\right)$. Par utilisation conjuguée de la relation de Stokes-Einstein: $D = KT/(6\pi\eta R_h)$ et de la relation Stepanek, $D = 1/(\tau q^2)$, on trouve R_{h1} = 50nm, R_{h2} = 218 nm. et $\frac{n_2}{n_1} = 0.007$ qui suggère que pour mille macromolécules individuelles d'amidon OSA, à 1g/100ml en solution, on y trouve seulement sept micelles. Chaque micelle est constituée de n macromolécules $= \frac{Volume\ d'une micelle}{Volume\ d'une macromolécule} = \left(\frac{R_{h2}^3}{R_{h1}^3}\right) \sim 83$ unités.

Le mélange en solution d'amidon OSA à 1g/100ml et du xanthane à 0.05g/100ml a donné des valeurs des temps de relaxation de 3,4 10^{-4}s et 2,6 10^{-3}s. Ces valeurs sont vraisemblablement du même ordre de grandeur que celles du xanthane ou de l'amidon OSA, ce qui laisse supposer l'absence de formation de complexes qui devraient produire une élévation relativement importante du temps de relaxation. Cet état de fait peut être justifié par le caractère anionique (absence totale de groupements cationiques) des deux espèces de biopolymère qui génère des interactions électrostatiques répulsives [131, 143].

III.2.2. Turbidité du mélange xanthane – amidon OSA en solution

La Figure III.3 montre la variation de la turbidité du mélange constitué de 0.5g/100ml de xanthane à diverses concentration d'amidon OSA (de 0g/100ml à 10g/100ml). Initialement, elle augmente avec l'augmentation de C_{OSA}, puis diminue jusqu'à atteindre un palier aux alentours de 7g/100ml. Cette même variation, non monotone, a été obtenue dans le cas du mélange gélatine-amidon OSA en solution [132] auquel cas, ces auteurs l'ont attribué à la formation de complexes par des interactions d'attraction électrostatique.

Dans l'intervalle où C_{OSA} < 4mg/100ml et vu le caractère anionique des deux espèces [131], l'augmentation de la turbidité ne peut être justifiée que par l'accroissement de la concentration d'amidon OSA qui met en jeu plus des micelles anioniques et donc, plus de polyélectrolytes, ce qui va aggraver la réduction de leur taille, par effet de la compression de la double couche électrique, comme ça a été expliqué dans le cadre des travaux de Zhu et al. [142]. Ces micelles ayant une morphologie quasi-sphérique [142], la relation à géométrie simple suivante, $C_{OSA\,eff} = C_{OSA}\left[1 + \frac{\varepsilon h}{R}\right]^3$ montre clairement que c'est la concentration effective d'amidon OSA ($C_{OSA\,eff}$) qui doit être prise comme facteur influant de la turbidité, du fait qu'elle tient compte de la couche hydrodynamique εh. Cette concentration effective dépend aussi de la concentration réelle (C_{OSA}) et de la taille des micelles (R). La réduction de la taille des micelles, impose une diminution de R, et donc $C_{OSA\,eff}$ > C_{OSA} $\left(\lim_{R\to 0} C_{eff} = \infty\right)$. Dans ce cas, la turbidité ne peut qu'augmenter. A contrario, la formation de complexes, induit un grossissement de la taille qui fait réduire C_{eff}, $(\lim_{R\to\infty} C_{eff} = C)$, ce qui n'est pas le cas .

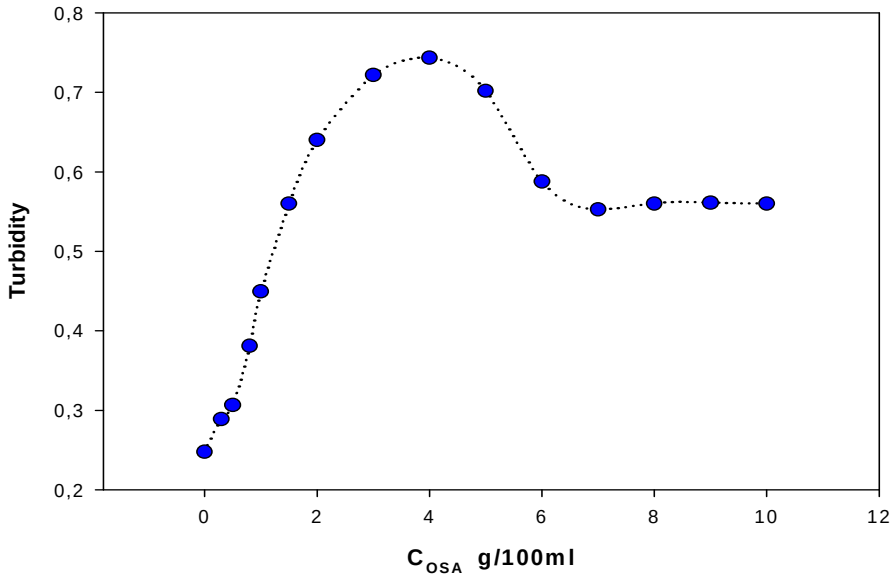


Figure III.3. Sensibilité de la turbidité du mélange en solution à la variation de C_{OSA}, T = 25°C.

Dans le trançon, 4g/100ml < C_{OSA}< 7g/100ml, l'augmentation importante de C_{OSA} a provoqué une diminution de la turbidité. On peut penser à un auto-assemblage des micelles d'amidon OSA, comme ça a été proposé par Zhu et al. [142], suite à des interactions

d'attraction de Van Der Waals, vu l'effet drastique de la compression de la doucle électrique [142]. Ce mécanisme génère une augmentation du rayon des agrégats et par la même à une chute de la concentration effective de $C_{OSA\,eff}$.

Dans le dernier domaine de variation d'amidon OSA, C_{OSA} > 7g/100ml, la turbidité ne varie plus, ce qui correspond à un effet de compensation entre une diminution modérée de $C_{OSA\,eff}$, par le fait de la saturation du mécanisme d'auto-assemblage des micelles et à l'augmentation de C_{OSA}.

III.2.3. Rhéologie des mélanges xanthane – amidon OSA en solution

III.2.3.1.Propriétés à l'écoulement sous cisaillement variable

La Figure.III.4 montre l'évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement à diverses concentrations d'amidon OSA. A première vue, les courbes d'écoulement paraissent obéir à un comportement de type structural. À très faible cisaillement, on enregistre un plateau se traduisant par un comportement newtonien de viscosité η_0 (shear zero viscosity), auquel cas les forces antagonistes de répulsion électrostatiques et d'attraction de Van Der Waals s'annulent, menant le système à un équilibre dynamique. Ce comportement qui n'est pas plastique impose l'absence de la contrainte seuil τ_0, et donc une certaine aisance d'écoulement des gels aux très faibles cisaillements.

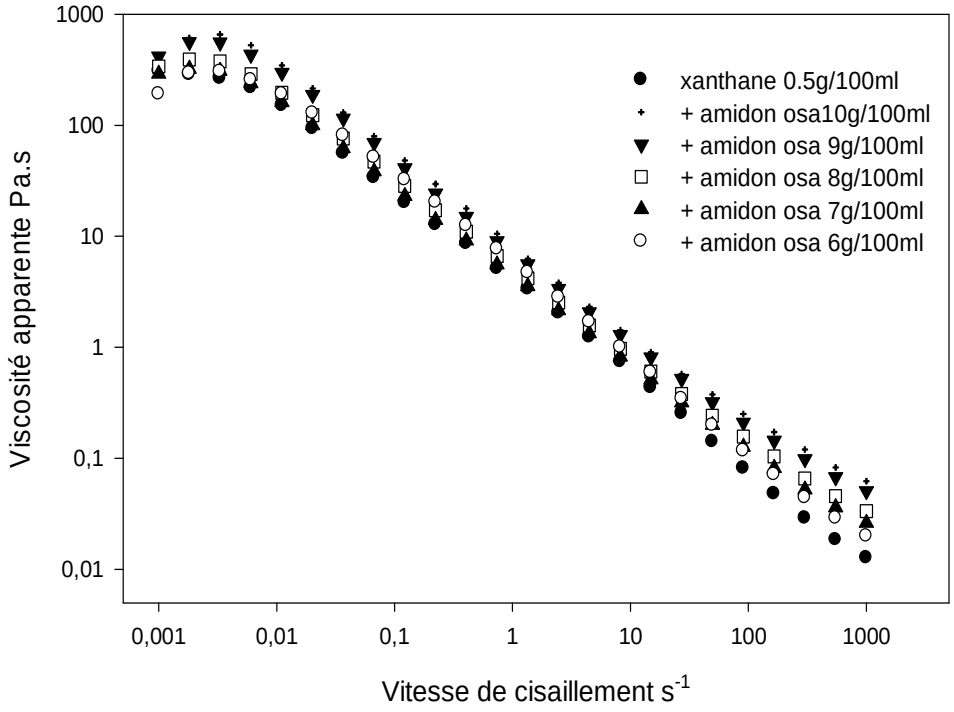


Figure III.4. Courbes d'écoulement de viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement, à diverses concentration d'amidon OSA-, T=20°C

Au-delà du plateau newtonien, on enregistre un début de déstructuration du système, sous certain cisaillement critique ($\dot{\gamma}_c$) se traduisant par la chute de la viscosité apparente. Le comportement est alors rhéofluidifiant. La deuxième région newtonienne, aux très forts cisaillements n'apparaît pas, nécessitant probablement un nombre de points de mesure plus grand. Aussi, on s'abstient quant-à la quantification du paramètre caractéristique de cette région qui est la viscosité à cisaillement infini (η_∞).

Pour mieux appréhender la sensibilité du comportement rhéologique des essais, sous cisaillement variable, on se propose d'ajuster les courbes d'écoulement par le modèle de Cross qui parait être assez représentatif, donnant des valeurs du coefficient de détermination, R^2, proche de 1. L'équation de modèle de Cross [144] est donnée par la relation suivante, $\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1+\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^n}$, où η est la viscosité apparente à une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, η_0 est la viscosité à cisaillement nul, η_∞est la viscosité à cisaillement infinie supposée nulle, par absence de la deuxième région newtonnienne, $\dot{\gamma}_c$ représente la valeur du cisaillement critique au-delà de laquelle la déstructuration débute et *n* est un paramètre adimensionnel, mesurant la rapidité de la décroissance de la viscosité dans la zone de fluidification. Lorsque *n* prend la valeur zéro, le comportement est Newtonien.

La Figure III.5.A exhibe la variation de η_0 des solutions contenant 0.5g/100ml de xanthane et diverses Concentrations d'amidon OSA. D'emblée, cette viscosité, au cisaillement nul, affiche une augmentation de 20%, suite à l'addition d'une petite quantité de 0.3g/100ml d'OSA. Cette quantité qui est supérieure au CAC (0.05g/100ml) et même au PSP d'amidon OSA (0.2g/100ml). Krstonošić et al. [137] justifie cette élévation, suite au mécanisme de formation de micelles dans la mixture. Juste après ce saut, η_0 semble augmenter progressivement puis s'élever rapidement, pour atteindre un accroissement, d'environ 150%. Cette élévation progressive peut être expliquée, comme ça été suggéré dans le cas de l'analyse de la turbidité, par l'augmentation des micelles qui génèrent des interactions de la double couche électrique d'attraction de plus en plus intenses imposant leur auto-assemblage. Finalement, une nouvelle stabilité de η_0 au-delà de 7g/100ml d'amidon OSA, à l'image de la turbidité, illustrant la saturation du processus d'auto-assemblage d'amidon OSA.

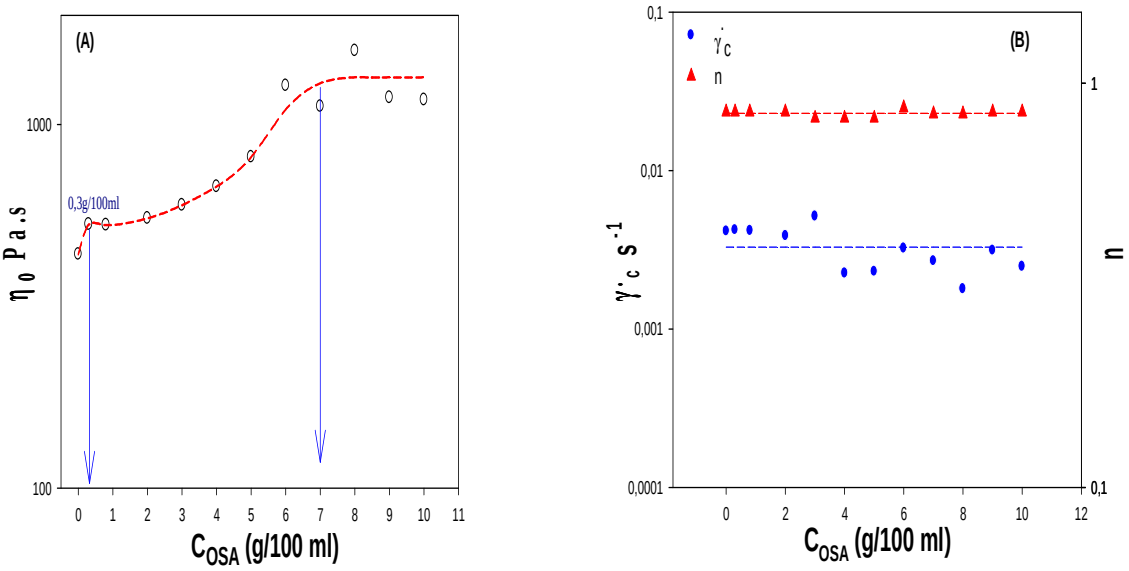


Figure III.5. Sensibilité des paramètres caractéristiques du modèle de Cross en fonction à variation de la concentration d'amidon OSA, T = 20°C.

La Figure III.5.B illustre la variation des deux paramètres rhéologiques ($\dot{\gamma}_c$ et n), du modèle de Cross, pour des mélanges contenant 0.5g/100ml de xanthane et diverses concentrations d'amidon OSA. Les deux grandeurs caractéristiques semblent ne pas être impactés par la présence d'amidon OSA et de ses mécanismes de formation de micelle et d'auto-assemblage. Ceci démontre que les macromolécules du xanthane ont gardé leur propre organisation structurale et cela en dépit de la présence de l'amidon OSA. Sur la Figure III.6 est représenté les différents mécanismes observés en fonction de C_{OSA}.

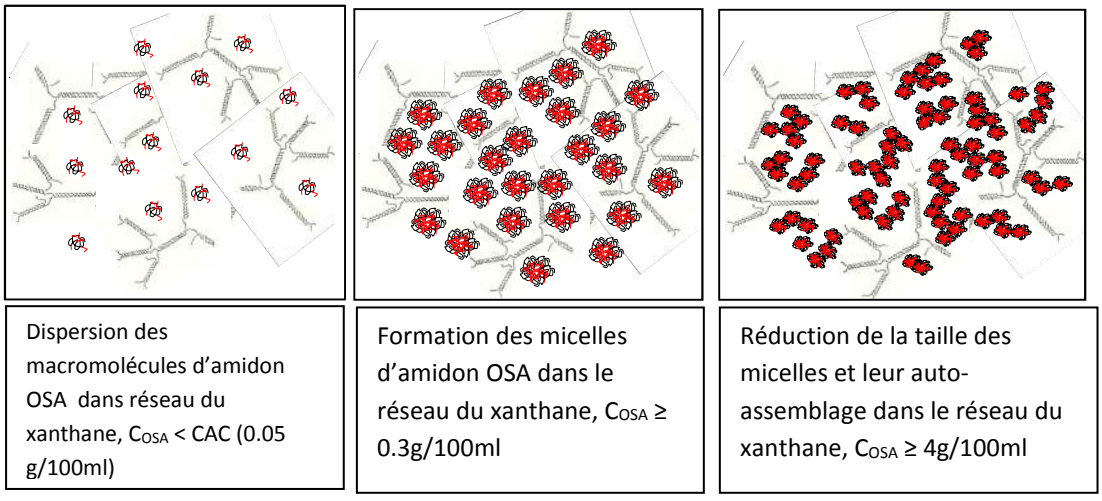


Figure III.6. Caractéristiques des solutions d'un mélange amidon OSA/xanthane en fonction du domaine de variation la concentration d'amidon OSA.

III.2.3.2. Propriétés viscoélastiques en régime oscillatoire

La Figure III.7 exhibe la variation des deux modules de conservation en fonction de l'addition de l'amidon OSA à diverses concentrations dans une solution contenant 0.5 g/100ml de xanthane. Ces deux modules ont été obtenus des régions du domaine de viscoélasticité linéaire pour une fréquence d'oscillation de 1Hz. A première vue, G' > G", ce qui démontre le caractère solide viscoélastique des gels. Ce résultat n'est pas en contradiction avec le caractère pseudoplastique, obtenu dans le cadre des courbes d'écoulement en régime continu, du fait que ce dernier est associé à une fréquence nulle d'oscillation. Ici, l'effet de l'amidon OSA n'a d'impact, qu'à partir d'une concentration de 7g/100ml, faisant augmenter le module élastique de 100%. Vraisemblablement, c'est le mécanisme d'auto-assemblage des micelles d'amidon OSA qui est responsable de cet accroissement. Quant-au module de perte, G", celui-ci augmente au fur et à mesure avec C_{OSA}, traduisant l'augmentation de la dissipation, par la présence des micelles et leur agrégat qui développent des interactions hydrodynamiques oscillatoires, au sein du réseau formé par les macromolécules du xanthane.

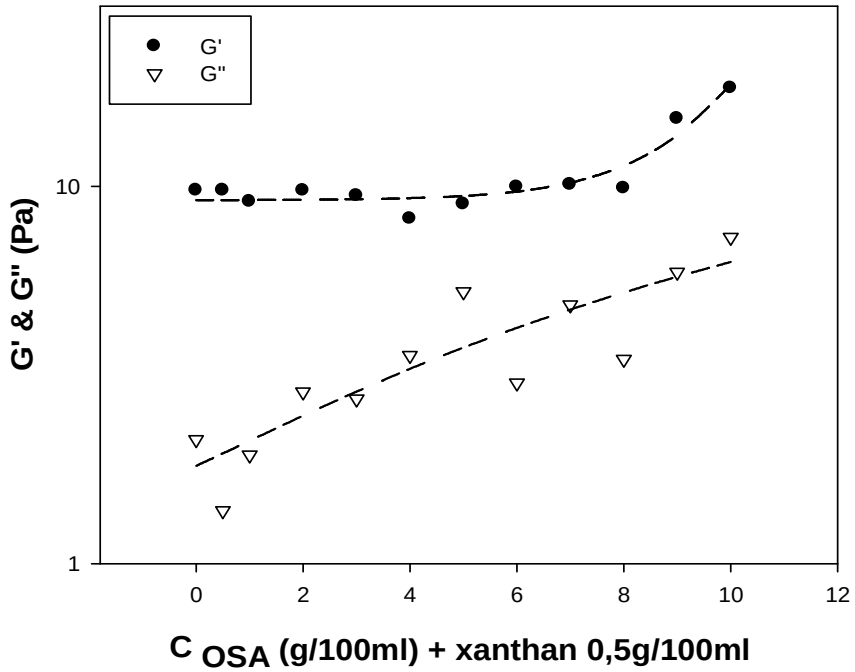


Figure III.7. Dépendance des modules de conservation G' et de perte G" des mélanges en solution à la variation de la concentration d'amidon OSA.

III.2.3.3. Propriétés thermiques en régime oscillatoire

La Figure III.8 montre l'évolution du module de conservation, G', des deux solutions préparées séparément, l'une contenant du xanthane à 0.5g/100ml et l'autre de l'amidon OSA à 10g/100ml. Il apparaît clairement que la dépendance des deux modules à la température, est complètement distincte.

Par application d'une rampe croissante de la température, de 2 à 85°C, le xanthane en solution affiche une fonte au voisinage de la température médiane de 70°C. Cette dernière correspond à la température de transition de conformation hélice-pelote de ses macromolécules. Cette température a été déjà déterminée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur des gels de xanthane en absence et en présence de 40 mM de sel [145] et par CD (Circular dichroism) [146]. Ces auteurs [145] ont trouvé des températures de transition de 51 et de 84°C, respectivement. A l'inverse, le module G' de l'amidon OSA à 10g/100ml en solution, n'affiche aucune modification par effet de chauffe et garde des valeurs relativement basses dans la décade des unités (en Pascal).

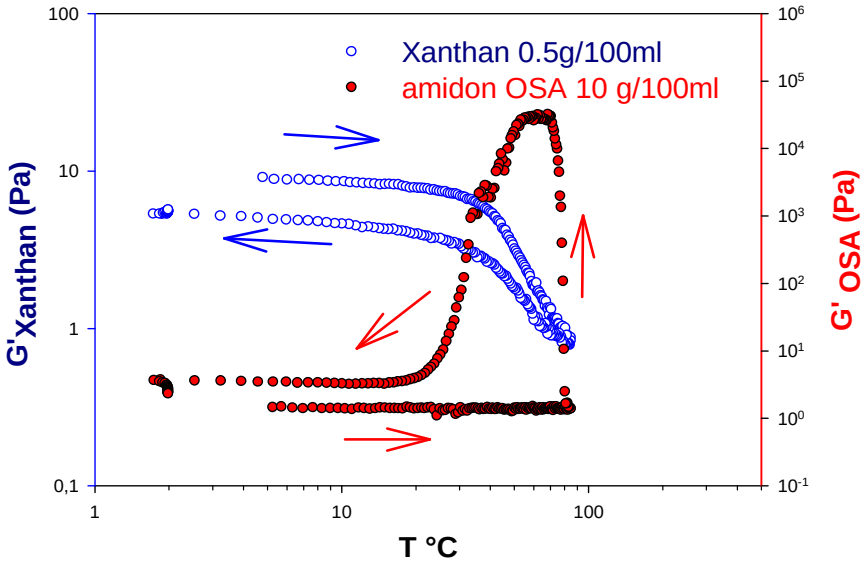


Figure III.8. Variation du module de conservation G' des solutions de xanthane à 0.5 g/100ml et d'amidon OSA à 10g/100ml en fonction des rampes croissante et décroissante en température.

L'application d'une rampe décroissante de la température, de 85 à 2°C, a permis au xanthane en solution de récupérer son caractère gel, ce qui permet de déduire que son comportement est thermoréversible. Cependant l'amidon OSA en solution, son module de conservation marque un saut spectaculaire, en enregistrant un pic, aux alentours de 70°C,

d'une amplitude 10^4 fois plus grande. Cette forte gélation peut être attribuée à une restructuration des macromolécules amphiphiles d'amidon OSA, générant une connexion globale par l'intermédiare de ses groupements hydrophobes, menant le système à une percolation. Par diminution de la température, cette gélation n'est pas maintenue, et on assiste à une fonte progressive, entre 70 et 20°C, rejoignant des modules relativement petits, de l'ordre de 10^0 Pa. Cette fonte est due certainement à la reformation des micelles et à leur auto-association, qui provoque la déstructuration de la percolation.

Aussi, est-il intéressant de savoir comment se comportent les mélanges à partir de ces deux biopolymères aux comportements thermiques dissemblables.

La Figure III.9 regroupe différentes courbes illustrant l'évolution du module élastique en fonction de la rampe de température pour des solutions mixtes, à base de 0.5g/100ml de xanthane et à diverses concentrations d'amidon OSA. Clairement, deux familles aux comportements opposés s'illustrent. La première classe, ayant un comportement thermoréversible similaire à la solution du xanthane, auquel cas la concentration d'amidon OSA n'excède pas 4g/100ml. Dans ces systèmes, la concentration d'amidon OSA est insuffisante pour générer une percolation à une température donnée et donc toutes les interactions qui peuvent avoir lieu entre micelles n'impactent pas le mécanisme de transition de conformation hélice-pelote du xanthane. La deuxième classe au comportement similaire à la solution d'amidon OSA seule à 10g/100ml, prend naissance pour C_{OSA}>5g/100ml. Vraisemblablement, cette quantité est suffisante, pour générer un pic du module G'. quant-à la température de percolation, cette dernière semble ne pas se déplacer en fonction de C_{OSA} dont la valeur oscille entre 70 et 80°C.

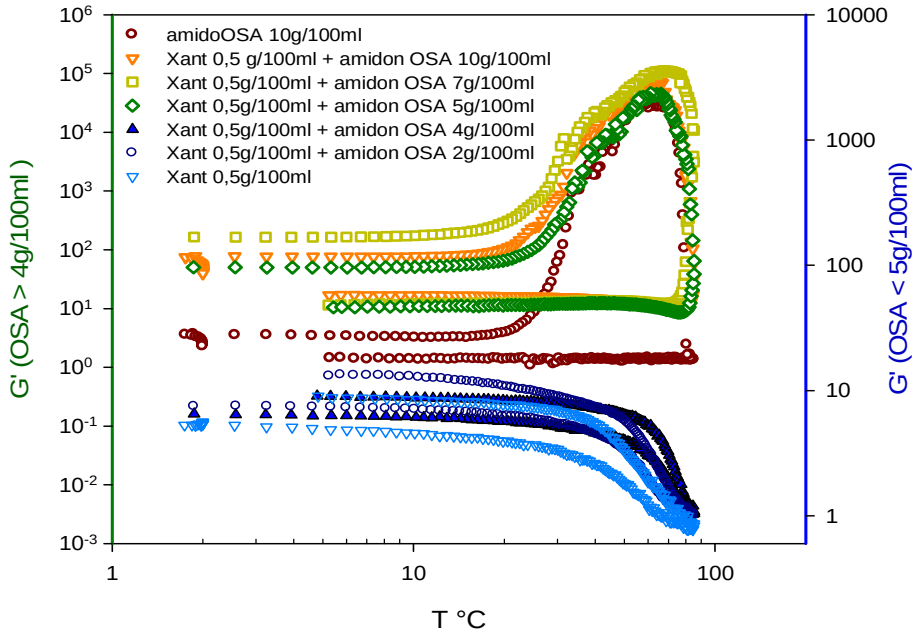


Figure III.9. Variation du module de conservation G' des mélanges en solution contenant 0.5 g/100ml de xanthane et diverses concentration d'amidon OSA, en fonction des rampes croissante et décroissante en température.

III.3. Effet de sel monovalent sur le comportement du xanthane en système dilué

III.3.1. Introduction

Les utilisations de xanthane sont très variées dans le domaine alimentaire et pharmaceutique. Le xanthane a connu et connait encore un grand développement. Le xanthane n'est pas seul dans les différentes formulations et il pourrait s'interagir avec les autres ingrédients et donc il faut connaitre ces interactions pour pouvoir les contourner. Parmi les ingrédients qui sont souvent présents et qui ont un rôle aussi bien structural que nutritif nous avons le sel, et dans notre étude on a utilisé un sel monovalent NaCl. Il a déjà été trouvé, dans des travaux antérieurs [147], que le sel s'adsorbe aux sites anioniques du xanthane, causant ainsi une modification dans sa conformation, mais ceci dans le domaine semi dilué est concentré en xanthane. L'objectif général de ce travail est d'étudié l'effet de sel sur la structure du polymère par son comportement rhéologique dans le domaine dilué. Pour répondre à notre objectif, la méthodologie des plans d'expérience a été adoptée.

III.3.2. Etude rhéologique

Pour l'obtention des courbes d'écoulement, on fait varier la vitesse de cisaillement par pas logarithmique de 0,001 à 1000 s^{-1}, avec un nombre de point de mesure de 50 et un temps de mesure pour deux points successifs égale à 5 s, auquel la viscosité enregistre un palier.

Les courbes d'écoulement issues de ce test sont ensuite modélisées par des modèles mathématiques qui représentent le comportement rhéologique des solutions xanthane-NaCl à différentes concentrations à l'aide d'un logiciel STATISTICA, qui offre une multitude de technique de méthodes d'optimisation non linéaires se basant sur un calcul itératifs.

Le modèle de Sisko semble être le modèle qui convient le mieux au comportement des échantillons analysés ; il s'écrit comme suit [148]:

$$\mu = \mu_{\infty} + K\,\dot{\gamma}^{n-1}$$

Où μ_∞ est la viscosité à cisaillement infini, *K* est l'indice de consistance d'un fluide, et *n* est l'indice de structure.

Après l'ajustement par le logiciel STATISTIKA, les valeurs des paramètres rhéologiques sont représentées dans la matrice d'expériences (Tableau III.1).

Par ailleurs, l'étude de la viscosité nous a permis de déterminer la rigidité des solutions et de déduire les valeurs de G' et G" dans la région linéaire où le fluide est au repos. Au fait les courbes obtenues, qui sont présentées dans la figure sont difficile à exploité. Nos solutions sont tellement diluées qu'il est difficile au système de mesure utilisé qui est le plan plan de capter des mesures. Les résultats sont élucidés dans le Tableau III.1.

III.3.3. Turbidité des solutions

Les valeurs de la turbidité de tous les échantillons analysés ont été calculées à partir de l'absorbance des solutions déduites de la caractérisation par UV. Les résultats obtenus sont résumés dans la matrice d'expériences (Tableau III.1).

Tableau III.1. Matrice de réponse retenue.

Essai	Ordre aléatoire	G' (Pa)	G" (Pa)	μ_∞ (Pa.s)	K	n	Tur (Cm^{-1})
1	5	5 ,36	5,28	0,00113	0,04202	0,22357	0,051
2	8	6,38	1,71	0,002422	0,17483	0,138987	0,099
3	3	/	0,64	0,003189	0,063638	0,107273	0,057
4	4	8,78	0,65	0,001281	0,212696	0,36134	0,092
5	9	5,95	0,48	0,002582	0,152488	0,089469	0,058
6	10	/	35,6	0,00334	0,211925	0,305768	0,099
7	11	17,8	8,6	0,002208	0,03535	0,467631	0,075
8	7	19,55	16,4	0,002422	0,1991186	0,16376	0,073
9	6	0,66	5,84	0,003883	0,068909	0,310499	0,075
10	1	0,65	0,27	0,003052	0,066953	0,323145	0,075
11	2	0,67	0,54	0,003052	0,059183	0,31962	0,076

III.3.4. Modélisation en surface de réponses

A partir des valeurs des réponses, une modélisation mathématique par un polynôme quadratique avec interaction, a été effectué liant les réponses aux facteurs centrés réduits (X1 et X2), et qui sont associés respectivement aux concentrations du xanthane et du NaCl. La résolution du système d'équations s'est fait par la méthode PLS (partial least square). Suite à cela, les effets propres de chaque facteur de contrôle sur les réponses sont déduits.

La qualité représentative de ces modèles (à quel point les modèles représentent les points expérimentaux), et vérifié par des valeurs du coefficient de corrélation R^2 proche de 1 et des valeurs de prédiction Q^2 supérieures à 0,5. Les histogrammes illustrés dans la Figure III.10 présentent les valeurs de R^2 et Q^2 en fonction des réponses étudiées.

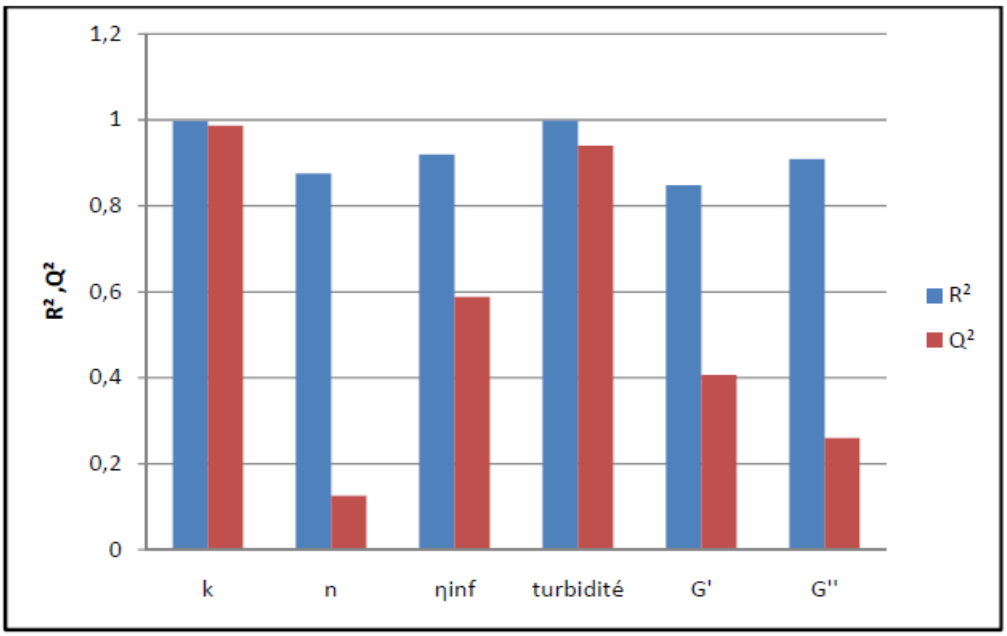


Figure III.10. Histogramme des coefficients R^2 et Q^2 des différentes réponses.

Ces histogrammes montrent que les modèles de la turbidité et les modèles des paramètres rhéologiques sous écoulement déduit du modèle de sisko, sont les plus représentatifs.

Le modèle mathématique quadratique avec interaction proposé, s'écrit comme suit :

$$y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{12}X_1X_2$$

Où y_i représente la i[ème] réponse, X_j représente le j[ème] facteur centré réduit et a_i représente les coefficients du modèle.

Comme chaque réponse retenue obéit à son propre modèle mathématique, on aura les modèles suivants :

- Turbidité :

$$y = 0{,}0755936 + 0{,}0145245X_1 + 0{,}000173718X_2 + 0{,}000878904X_1^2 - 0{,}00121267X_2^2 - 0{,}00202971X_1X_2$$

$$R^2 = 0{,}99 \quad et \quad Q^2 = 0{,}40$$

- Indice de consistance :

$$y = 0{,}0572661 + 0{,}00362648X_1 + 0{,}0580562X_2 + 0{,}040296X_1^2 + 0{,}030231X_2^2 - 0{,}03755864X_1X_2$$

$$R^2 = 0{,}99 \quad et \quad Q^2 = 0{,}98$$

- Viscosité infinie :

$$y = 0{,}00329082 + 0{,}000103694X_1 + 0{,}000199603X_2 - 0{,}00028909X_1^2 - 0{,}0005865581X_2^2 - 0{,}000320633X_1X_2$$

$R^2 = 0{,}91 \quad et \quad Q^2 = 0{,}58$

- Module de conservation G'

$$y = 1{,}50265 - 3{,}22525X_1 + 0{,}690967X_2 - 2{,}15652X_1^2 + 9{,}28516X_2^2 - 2{,}6273X_1X_2$$

$R^2 = 0{,}84 \quad et \quad Q^2 = 0{,}40$

- Module de perte G"

$$y = 1{,}79717 - 3{,}44904X_1 + 0{,}767838X_2 - 3{,}15297X_1^2 + 6{,}55608X_2^2 - 2{,}00621X_1X_2$$

$R^2 = 0{,}90 \quad et \quad Q^2 = 0{,}25$

III.3.5. Effets des facteurs sur les propriétés des mélanges

a/ Sur la Turbidité

La Figure III.11 montre que l'augmentation de la concentration du xanthane fait augmenter la turbidité. Sachant que la turbidité mesure la quantité de photons perdus lors du passage rectiligne de la lumière dans l'échantillon. Alors l'augmentation de ce paramètre explique la présence d'objets, qui sont dans ce cas les macromolécules du xanthane dans la solution.

Le sel par contre n'a presque pas d'effet sur les valeurs de la turbidité, à noter qu'à faible concentration de xanthane, les solutions dépourvues de sel sont les moins turbides, par contre à 0,1% de xanthane ce sont les solutions contenant 150 mM de NaCl qui deviennent les moins turbides.

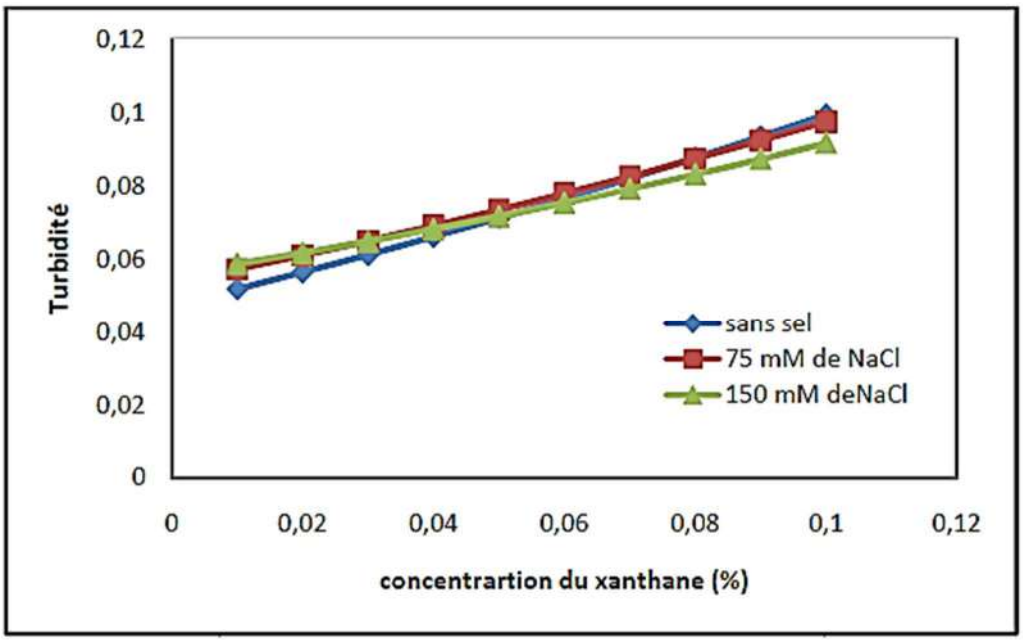


Figure III.11. Effet de la concentration du xanthane sur la turbidité des solutions à différentes concentrations de NaCl.

b/ Sur l'indice de consistance et la viscosité infinie

Les effets des paramètres rhéologiques issus de la modélisation des courbes d'écoulement par le modèle de Sisko sont illustrés sur les Figures III.12 et III.13 en fonction de la concentration du xanthane à différentes concentrations de NaCl.

En absence de sel, la consistance de la solution, exprimée par l'indice K demeure constante à faibles concentration de xanthane puis elle augmente petit à petit à partir de 0,05% avec l'augmentation de la concentration en xanthane ; par contre, en présence de 150 mM de NaCl, l'effet du xanthane s'inverse et l'indice de consistance diminue. Et à 75Mm de NaCl, l'effet de la concentration du xanthane est non monotone sur l'indice de consistance, il diminue à de faibles concentrations après il augmente, ceci peut être expliqué par la présence de deux phénomènes. Les mêmes effets ont été aussi observés sur la viscosité à l'infini.

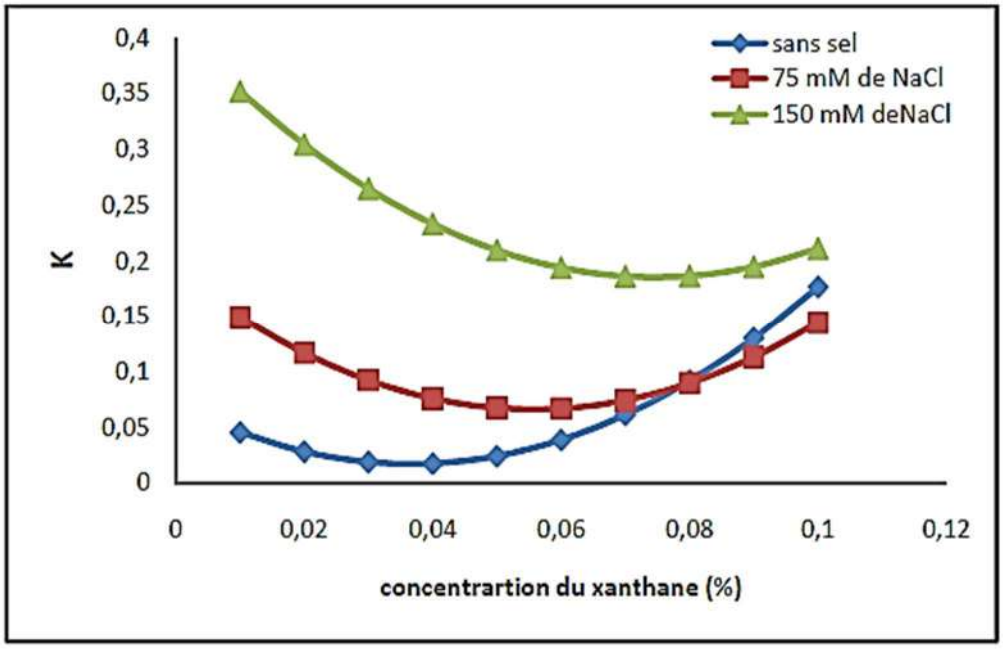


Figure III.12. Effet de la concentration du xanthane sur l'indice de consistance K. des solutions à différentes concentrations de NaCl.

La viscosité η_∞ est déduite par extrapolation du dernier palier newtonien vers un cisaillement extrêmement grand. A ce moment-là, les macromolécules sont complètement dispersées et suivant le sens de l'écoulement. La variation de cette viscosité en fonction des concentrations du xanthane et du sel est présentée sur la Figure III.13. Il semble que l'effet des deux facteurs est non monotone et la présence d'interaction est bien visible. En absence de sel, la viscosité des solutions augmente considérablement avec l'augmentation de la

concentration en xanthane. En présence de 150 mM de NaCl par contre, l'effet du xanthane s'inverse et la viscosité chute pratiquement de moitié. Cette interaction peut être expliquée par un changement dans la structure ou la conformation de la gomme xanthane. Rappelons que le xanthane est constitué d'une chaine principale d'unité de glucose sur laquelle il y a des ramifications chargé négativement. Ces charges négatives sont responsables des interactions électrostatiques répulsives au sein de la macromolécule. Le sel rajouté va occuper les sites anioniques sur lesquelles il va s'adsorber donc il va contribuer à la diminution des répulsions électrostatiques, ce qui va mener au repliement de la chaine sur elle-même. De ce fait, les macromolécules vont occuper moins d'espace et d'où la diminution de la viscosité des solutions.

Ces constations ont déjà été observées, dans des travaux antérieurs [149, 150] mais dans le domaine semi dilué et concentré (à des concentrations de xanthane supérieures à 0,1%).

A 75mM de NaCl, l'effet du xanthane n'apparait pas, ceci peut être expliqué par la présence des deux phénomènes, c.à.d que cette quantité de sel n'est pas suffisante pour s'adsorber sur tous les sites anioniques du xanthane.

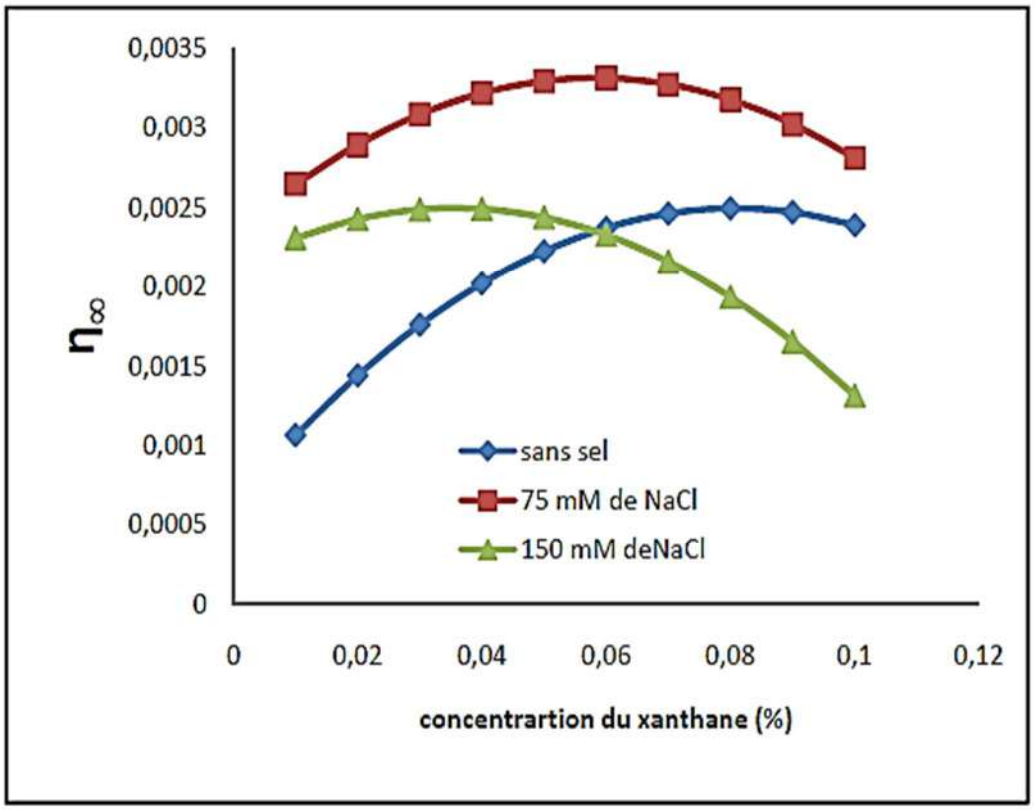


Figure III.13. Effet de la concentration du xanthane sur la viscosité infinie des solutions à différentes concentrations de NaCl.

c/ Sur les modules viscoélastiques

Les effets des paramètres rhéologiques issus de la modélisation de test de la viscoélasticité sont présentés respectivement sur les Figures III.14 et III.15 et ce en fonction de la concentration du xanthane et celle de NaCl.

On remarque qu'en présence de 150 mM de NaCl, les modules G' et G'' diminuent avec l'augmentation du xanthane tout en ayant des valeurs plus élevées qu'en présence de 75 mM et carrément en absence de sel. Ceci peut être attribué au même phénomène déjà décrit, relatif à l'adsorption du sel sur les sites anioniques de biopolymère causant ses changements conformationnelles.

En absence de sel, l'effet viscosifiant du xanthane n'apparait pas, et la rigidité des solutions demeure insensible à l'augmentation de la concentration. De même qu'en présence de 75 mM de sel. On est dans le régime dilué, et la quantité de xanthane mise en solution est insuffisante pour augmenter la rigidité.

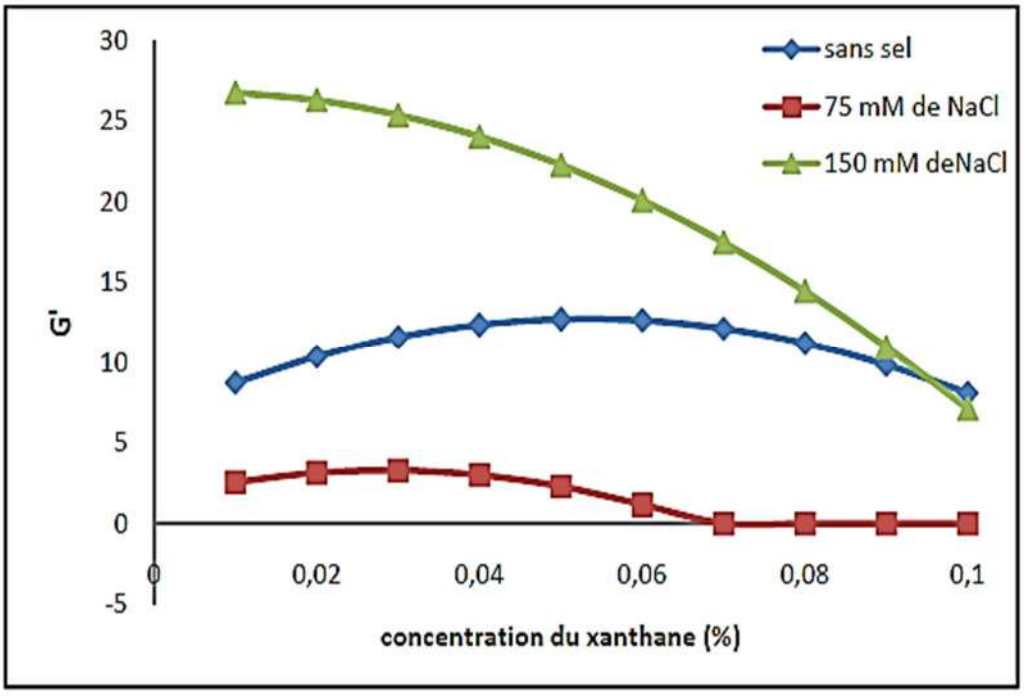


Figure III.14. Effet de la concentration du xanthane sur le module de conservation G' des solutions à différentes concentrations de NaCl.

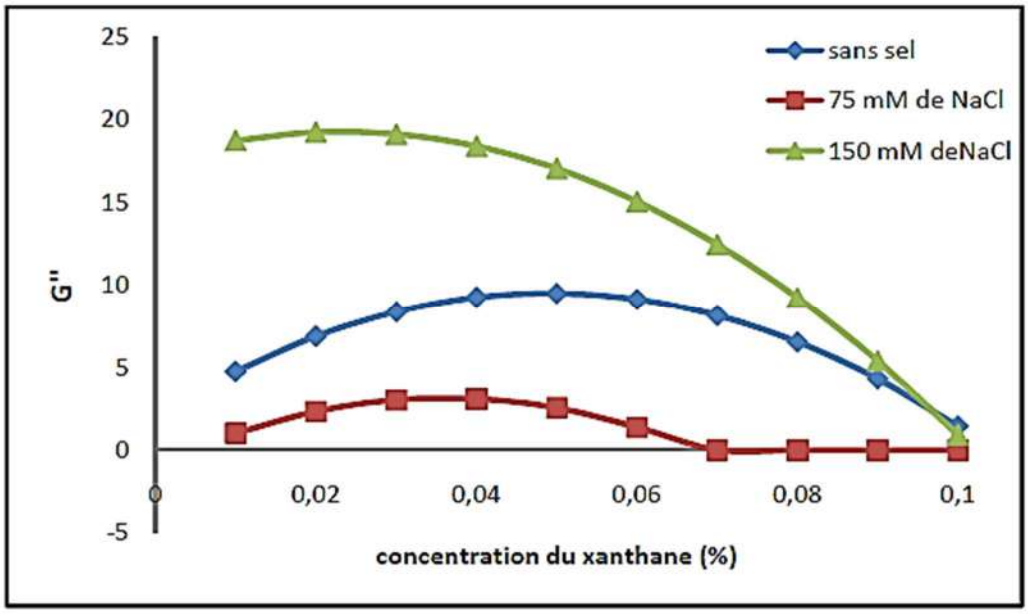


Figure III.15. Effet de la concentration du xanthane sur le module de perte G'' des solutions à différentes concentration de NaCl.

III.4. Conclusion

Des mélanges en solution contenant de l'OSA Amidon et du xanthane ont été caractérisés. L'analyse par diffusion de lumière en dynamique de l'OSA seule à 1g/100ml a révélé une distribution granulométrique bimodale : un mode rapide de R_{h1} = 50nm qui correspond aux macromolécules individuelles d'OSA et un mode de lent de R_{h2} = 218 nm associé aux micelles qui sont vraisemblablement très rares avec un ratio de 7‰, constituées approximativement de 87 unités. Le xanthane à 0.05g/100ml, en solution, présente également une distribution bimodale avec deux modes rapide et lent associés à des temps de relaxation 2.910^{-4} s et de 1.910^{-3}s. La DLS appliquée au mélange des deux biopolymères, en solution, n'a pas généré une augmentation apparente des temps de relaxation ce qui a permis de déduire l'absence de formation de complexe.

L'analyse de la turbidité des mélanges à diverses concentrations d'OSA amidon et en présence de 0.5g/100ml de xanthane, en solution, a conforté l'hypothèse d'absence de formation de complexe et a permis d'appuyer la supposition de l'accroissement du nombre de micelles qui a fait augmenter la turbidité et de leur auto-association qui a généré, par effet inverse, une diminution de la turbidité. Tous ces mécanismes ont eu lieu au sein même du réseau formé par les doubles hélices des macromolécules du xanthane à la température ambiante.

L'étude rhéologique, sous cisaillements variables, a permis de mettre en exergue les propriétés pseudoplastiques en écoulement des mélanges ainsi que leur comportement structural obéissant au modèle rhéologique de Cross. L'étude de la variation du paramètre caractéristique de la viscosité au taux de cisaillement nul (η_0), a dévoilé l'impact de l'augmentation du nombre de micelles et de leur auto-assemblage à l'intérieur des mailles du xanthane qui a fait croitre initialement η_0 de 20% puis après de 150%.

L'étude des propriétés viscoélastiques, en régime oscillatoire, a montré que le module de conservation (G') était insensible à l'augmentation du nombre des micelles d'OSA mais est devenu assez subtile lorsque ces micelles s'auto-associent. Quant-au module de perte (G''), son accroissement avec C_{OSA} a mis en évidence le caractère hydrodynamique dissipatif des micelles et des agrégats à l'intérieur du réseau des macromolécules du xanthane.

Enfin, l'analyse des propriétés thermiques, en régime oscillatoire, a permis de distinguer les deux comportements principaux de l'OSA amidon et du xanthane en fonction de la température et du sens de sa variation. Ces deux comportements, très dissemblables, ont fortement conditionné les propriétés thermo-rhéologique de leur mélange, en solution, selon la quantité mise en jeu de l'OSA. C'est ainsi que pour $C_{OSA} \leq 4$ g/100 ml, le comportement des mélanges en solution est thermoréversible à l'image du xanthane en solution, avec la présence d'une température de fonte lors de la chauffe et d'une température de gélation lors du refroidissement. A l'opposé, pour $C_{OSA} \geq 5$g/100ml, le comportement des mélanges en solution est celui de l'OSA seul en solution dont le comportement rhéologique était complètement indifférent à l'accroissement de la température mais qui a marqué, lors du début de refroidissement au voisinage de 70°C, une élévation spectaculaire des valeurs de G', de 10^4 fois plus grand. Ce pic peut être attribué à une percolation des macromolécules de l'OSA au cours de leur restructuration. Avec la baisse de la température, cette percolation s'est estompée progressivement et a cédé sa place aux mécanismes de reformation des micelles et des agrégats.

Pour étudier l'effet de sel sur la structure du xanthane, une méthodologie de planification expérimentale a été adoptée, les résultats de la modélisation obtenus été assez satisfaisants, au regard des coefficients de corrélation R^2 qui étaient supérieurs à 80% pour toutes les réponses et le paramètre de prédiction Q^2 qui était supérieur à 50% pour la turbidité, pour l'indice de consistance K et pour la viscosité infinie η_∞ et, inférieur à 50% pour les modules viscoélastiques (G' et G'') et pour l'indice d'écoulement (n).

A l'issue des résultats des courbes d'efftes, il a été trouvé que le sel est responsable du changement conformationnel de la structure du xanthane, en s'adsorbant sur les sites

anioniques de ce dernier. Ceci s'est fait sentir par la diminution des paramètres rhéologiques en fonction de la concentration du xanthane. Ce même phénomène a déjà été mis en évidence pour des concentrations supérieures à 0,1%.

Il serait intéressant de confronter ces résultats à la taille des macromolécules en faisant une mesure par DLS.

Elaboration et caractérisation d'un matériau composite naturel à base de particules colloïdales de cellulose microcristalline et d'amidon OSA

IV.1. Introduction

L'utilisation de nanomatériaux comme phase de renforcement dans des matrices polymères pour former des nanocomposites a attiré l'attention des utilisateurs en raison du fait qu'ils améliorent les propriétés mécaniques de tels systèmes [151]. Par conséquent, les matériaux biosourcés ont fait l'objet d'un immense intérêt de recherche ces dernières années en raison de leur grande aptitude à produire une variété de produits biocompatibles [152-154].

La cellulose microcristalline (MCC) est un produit de la granulation humide de la cellulose qui a été partiellement dépolymérisée par hydrolyse dans de l'acide chlorhydrique [155]. Le processus permet d'éliminer les régions désordonnées de la cellulose, seules les régions hautement ordonnées subsistent [156].

La nature et l'implication de sa cristallinité dans le processus de liaison hydrogène contribuent de manière significative aux propriétés chimiques et physiques du MCC, dans une variété d'environnements [157]. En outre, le développement du MCC colloïdal a rendu disponible des formes de particules beaucoup plus fines de cellulose cristalline hautement purifiée et des suspensions aqueuses plus importantes [154].

Le MCC est utilisé dans l'industrie pharmaceutique en raison de sa nature de comportement interactif et de sa biodégradabilité [155] ; il est largement utilisé pour la stabilisation de diverses boissons [158]. Dans les aliments, le MCC est utilisé en raison de sa stabilité à la chaleur, de sa capacité à épaissir et de son contrôle du débit [159]. Cependant, la nature hydrophile de la cellulose et sa tendance à s'agglomérer sont des problèmes majeurs qui empêchent sa dispersion uniforme en solution [160]. Pour éviter ces limitations, une modification de surface a été proposée pour une meilleure dispersion des fibres cellulosiques dans la matrice composite [152, 161].

De plus, la fonctionnalisation de surface du MCC a été utilisée pour réduire l'agrégation de la cellulose à l'échelle microscopique dans les matrices hydrophobes [162, 163]. Une autre pratique courante pour éviter de modifier la stabilité et les propriétés rhéologiques des suspensions colloïdales est l'ajout de polymères dans les suspensions. Cependant, la présence de deux polymères dans la même solution peut générer des interactions [164]; ils

peuvent provoquer deux types d'interactions stériques entre les particules (soit par adsorption de polymère sur les surfaces des particules, soit par déplétion par des polymères non adsorbants). Les deux peuvent entraîner une floculation qui forme des gels et supporte des contraintes [165].

Des produits MCC redispersables contenant de la carboxyméthylcellulose (CMC) comme auxiliaire de dispersion sont disponibles dans le commerce [166].

De plus, le revêtement de microfibrilles de cellulose avec des additifs polymères anioniques tels que le CMC et le polyacrylate s'est révélé former un film interfacial soluble dans l'eau autour des microfibrilles de cellulose pendant le séchage, ce qui permet la récupération des propriétés rhéologiques après redispersion des échantillons séchés [166-168].

Une approche appropriée a été développée dans cette étude pour la prévention de l'agglomération de la cellulose pendant la dispersion en couvrant partiellement ou complètement le MCC par l'OSA amidon. Cette stratégie est basée sur une technique de revêtement simple avec un traitement physique modeste, pratique et facilement disponible.

L'amidon OSA est un amidon de maïs, modifié par une réaction d'estérification entre le groupe hydroxyle de l'amidon et le groupe anhydride octényl succinique [169]. De plus, l'utilisation de l'amidon OSA est autorisée par l'administration des aliments et des médicaments [170]. Sa modification avec des groupes hydrophobes confère à l'amidon des propriétés amphiphiles [171].

Les objectifs de ce travail étaient de développer un nouveau matériau à base de MCC sous forme de suspension colloïdale, obtenue par hydrolyse à l'acide sulfurique. La deuxième phase consiste à mélanger les particules colloïdales obtenues avec l'amidon OSA afin de préparer un matériau composite biosourcé nommé OSA-Cel et, pouvant être utilisé comme stabilisant dans la formulation de systèmes dispersés ou comme charges renforçantes dans une matrice polymérique. Le produit obtenu a été caractérisé en termes de structure chimique, de morphologie, d'aspects de surface et de rhéologie.

IV.2. Structure chimique de la cellulose et de ses dérivés:

La Figure IV.1 représente respectivement les spectres FT-IR du MCC colloïdal après désulfatation (MCC-Col), de l'OSA-Cel et de l'OSA-amidon. A partir des spectres obtenus, il a été trouvé que le spectre du MCC colloïdal contient les bandes de vibration de la liaison -OH libre ou liée (liaison hydrogène) à 3334,56 cm^{-1}, et la vibration de la liaison CH et CH_2 à 2901,65 cm^{-1}. Pour des pics entre 1000 et 1080 cm^{-1}, ils correspondent aux

vibrations de la liaison COH d'un alcool primaire et C = O d'un ester. Après l'opération de revêtement, les chaines de cellulose chevauchent partiellement les chaines d'amidon OSA mais sont encore bien distinguées. Cela prouve que l'épaisseur du revêtement de fibres de cellulose avec de l'amidon OSA est supérieure à la profondeur de pénétration du rayonnement IR dans l'échantillon (quelques µm). Le degré de substitution de l'amidon OSA est faible, de l'ordre de 0,02 [172]. Cela ne permet pas l'apparition de pics supplémentaires d'amidon par modification à 1723 et 1563 cm^{-1} d'un ester.

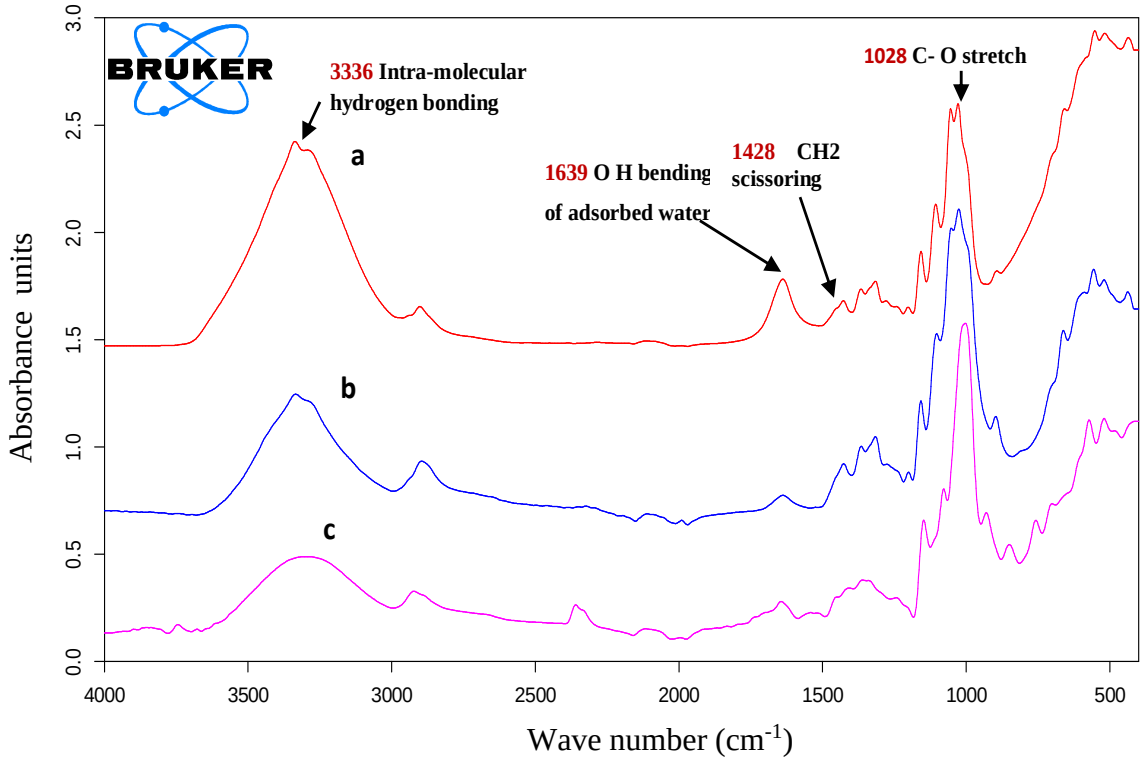


Figure IV.1. Spectres FTIR: (a) OSA-Cel; (b) MCC après désulfatation (MCC colloïdal); (c) OSA-amidon

De plus, les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des trois matériaux étudiés sont illustrés sur la Figure IV.2.

L'analyse par diffractogramme montre cinq pics de diffraction à 15,13°, 20,62°, 22,17°, 34,01° et 18,69° pour l'amidon OSA; les quatre premiers pics sont attribués à la phase cristalline du MCC. Les intensités maximales de l'OSA-Cel sont plus faibles que celles du MCC, mais la largeur de pic des deux échantillons est la même.

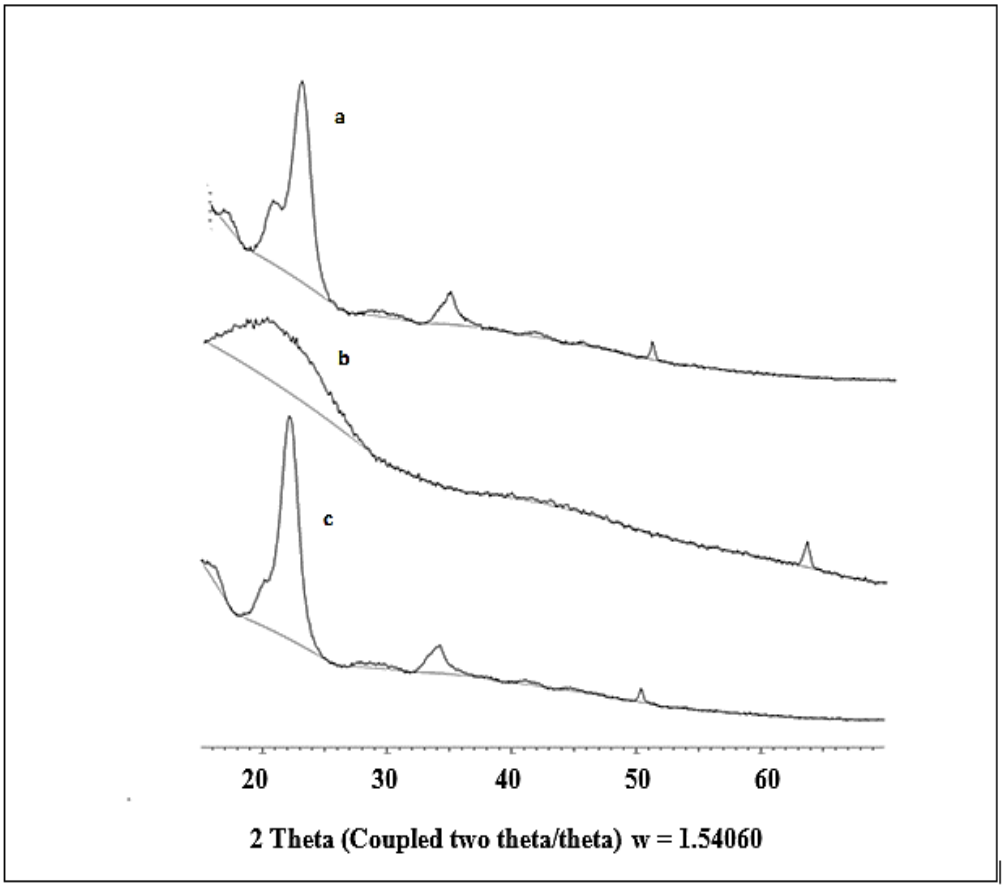


Figure IV.2. Diagrammes de diffraction des rayons X de:
(a) OSA-Cel; (b) OSA-amidon; (c) MCC

La comparaison des diffractogrammes DRX du MCC et de la cellulose après modification de taille et de surface (OSA-Cel) permet de mettre en évidence cette modification. En ce qui concerne l'amidon OSA, le spectre XRD a montré un faible degré de cristallinité avec le DS par rapport à l'amidon natif qui montre une cristallinité morphologique typique d'un type de structure à double hélice [173, 174]. Les valeurs d'indice de cristallinité obtenues sont de 0,76 pour MCC et de 0,68 pour OSA-Cel.

IV.3. Mesures conductimétriques avant et après désulfatation de la MCC

Les courbes du titrage conductimétrique après hydrolyse montre l'existence d'un point d'inflexion qui représente la présence des groupements sulfate protonné, pour déterminer le nombre de ces groupements on a utilisé le NaOH comme réactif titrant. On a fait varier le volume et on a mesuré la conductivité pour chaque millilitre de la solution, le point d'équivalence a été déterminé à V (NaOH) = 3 ml

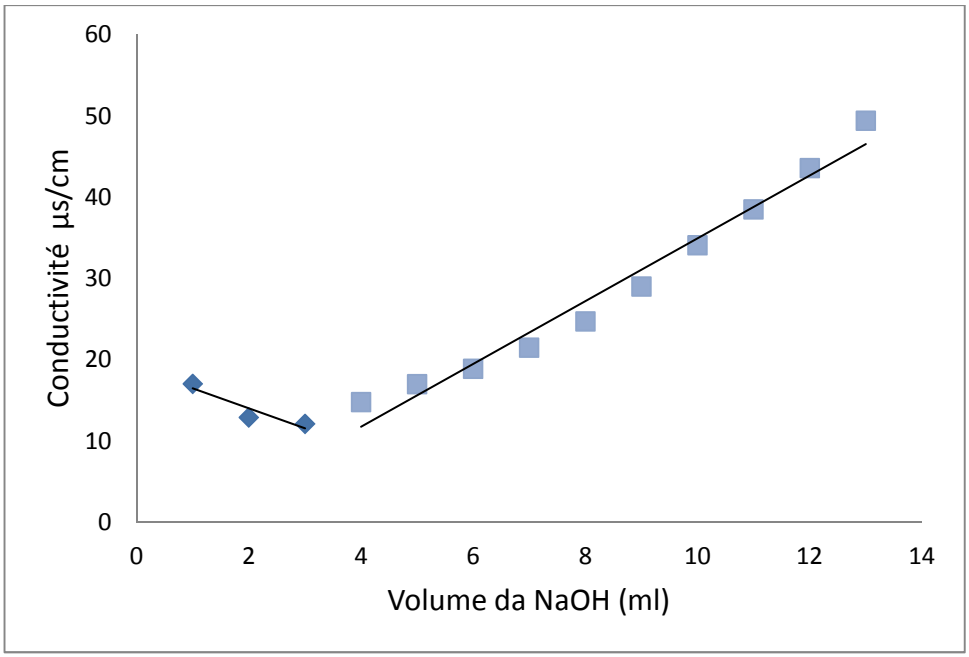


Figure.IV.3. Courbe de titrage conductimétrique après hydrolyse.

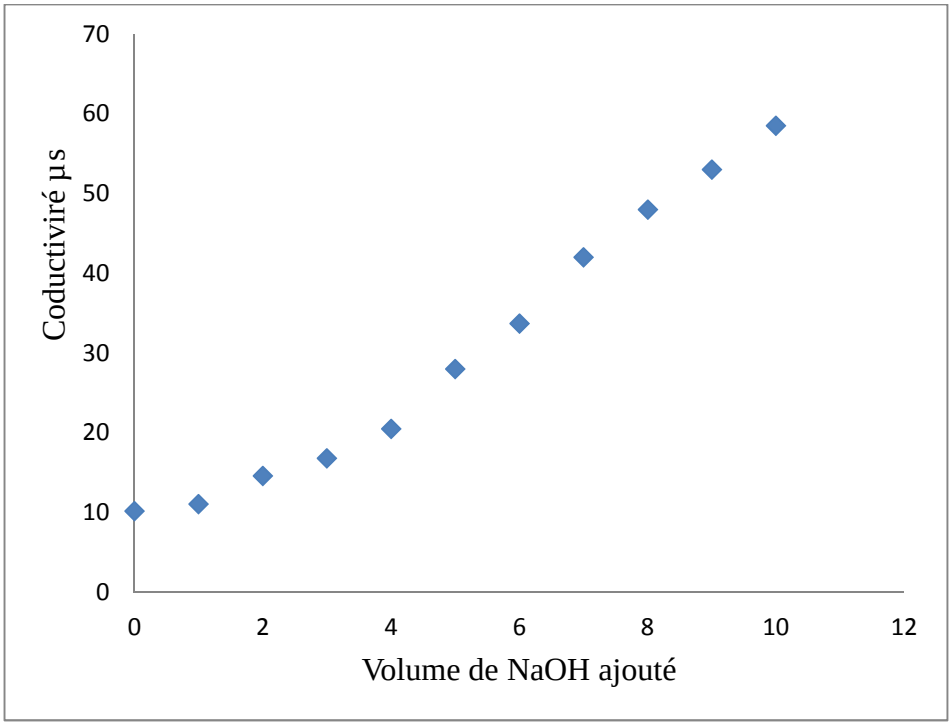


Figure.IV.4. Courbe de titrage conductimétrique après désulfatation.

Pour la Figure IV.4 du titrage conductimétrique après désulfatation, on remarque que la conductivité augmente et on note l'absence du point d'inflexion, ce qui signifie l'absence des groupements sulfate et donc on a la cellulose nanocrystalline neutre.

IV.4. Propriétés physicochimiques

Les interactions entre polymères et tensioactifs sous forme de dispersions ont été étudiées. Les aspects de surface des systèmes tensioactif/polymère ont été analysés par des mesures de conductivité, de turbidité et de tension de surface.

La modification des propriétés physiques a été quantifiée par la mesure de la viscosité. Les résultats obtenus ont révélé de grandes différences dans le comportement des polymères en présence de tensioactifs. Il a été démontré d'une part que la cellulose est responsable de la désorption des tensioactifs de l'interface et, d'autre part, que les tensioactifs ioniques interagissent notablement avec les polymères. Ceci a été attribué aux fortes interactions entre les micelles du surfactant et les particules polymères.

Après désulfatation de la MCC après hydrolyse, on remarque que la conductivité augmente et l'absence de point d'inflexion (Figure IV.4), ce qui signifie l'absence des groupements sulfate et donc l'obtention de la cellulose nanocrystalline neutre.

Par ailleurs, on remarque que la conductivité du polymère OSA-Cel ajouté à différentes concentrations présente trois régions. Le premier point de rupture, à la fin de la première région, est lié au début de l'association du polymère et il s'appelle concentration d'agrégation critique (CAC) qui est de l'ordre de 0.8%. Le deuxième point de rupture, après la deuxième région, est le point d'accumulation structurelle (PSP) à une concentration de 1.8% [175].

Les points de rupture CAC et PSP du tensioactif et du polymère de même charge sont moins significatifs que pour le surfactant chargé/polymère non chargé [176, 177], ainsi que pour le tensioactif et le polymère chargé de façon opposée.

Pour le graphe de conductivité de l'OSA-amidon (Figure IV.5), on remarque la même chose, une augmentation de la valeur de la conductivité en fonction de la concentration à cause de la présence des groupements ($-COO^-$, Na^+) sur l'amidon modifié (OSA-amidon). Le point de rupture a été noté a une concentration environ 2.4% ; ces résultats ont été confirmés par étude tensiométrique qui nous indique sur le point d'agrégation de la suspension enrobé par le tensioactif, et par comparaison avec l'amidon-OSA les points critiques sont un peu plus élevé que celle de l'OSA-Cel à cause des bâtonnets de cellulose qui favorise l'agrégation rapidement.

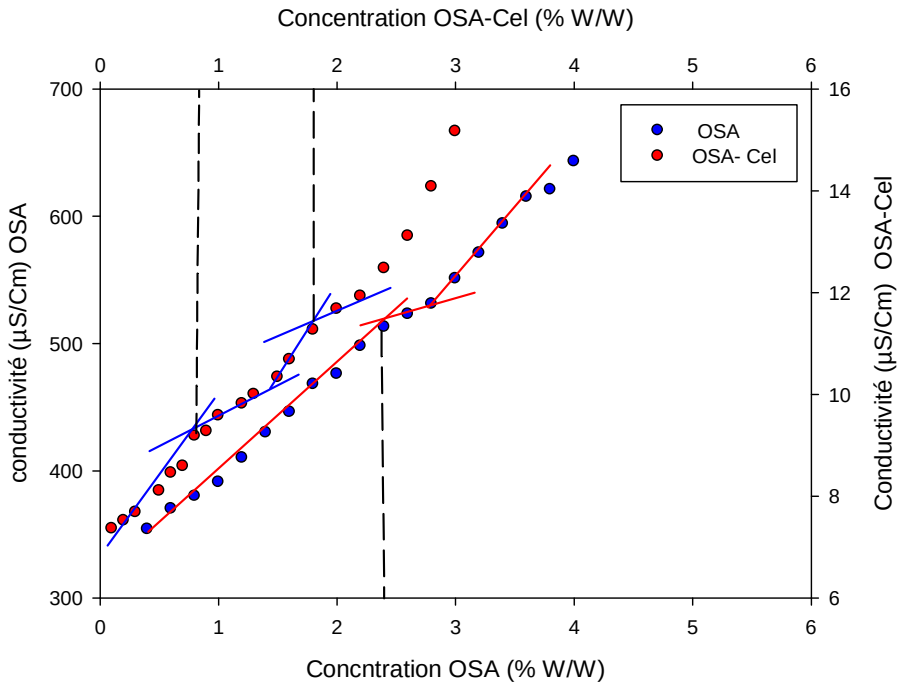


Figure IV.5. Courbe de conductivité en fonction de concentration de l'OSA-Cel et l'amidon-OSA.

Les aspects de surface de l'amidon OSA et de l'OSA-Cel ont été analysés par des mesures de tension superficielle. Les valeurs de tension superficielle ont été trouvées plus faibles pour l'amidon OSA, ce qui confirme son caractère tensioactif. Certains auteurs comme Onesippe et Lagerge [178] ont signalé une réduction de la tension superficielle après l'ajout de polyélectrolyte à la solution de surfactant en raison de leur effet synergique ; cependant, les résultats obtenus ont montré un effet opposé. L'addition de MCC augmente la tension superficielle due à la désulfatation et à l'élimination des groupes anioniques.

Des travaux antérieurs [179, 180] ont montré que la cellulose n'a pas d'effet notable sur l'activité de surface, ce qui explique l'augmentation de la tension superficielle lors de l'ajout de MCC. Cependant, les valeurs de la concentration d'agrégation critique (CAC) mesurées étaient respectivement de 2,4% pour l'amidon OSA et de 0,8% pour OSA-Cel. Cela est dû au processus de revêtement du MCC-Col avec l'amidon modifié ; les bâtonnets obtenus rapprochent les chaînes polymères de l'amidon OSA et donc diminuent la valeur du CAC.

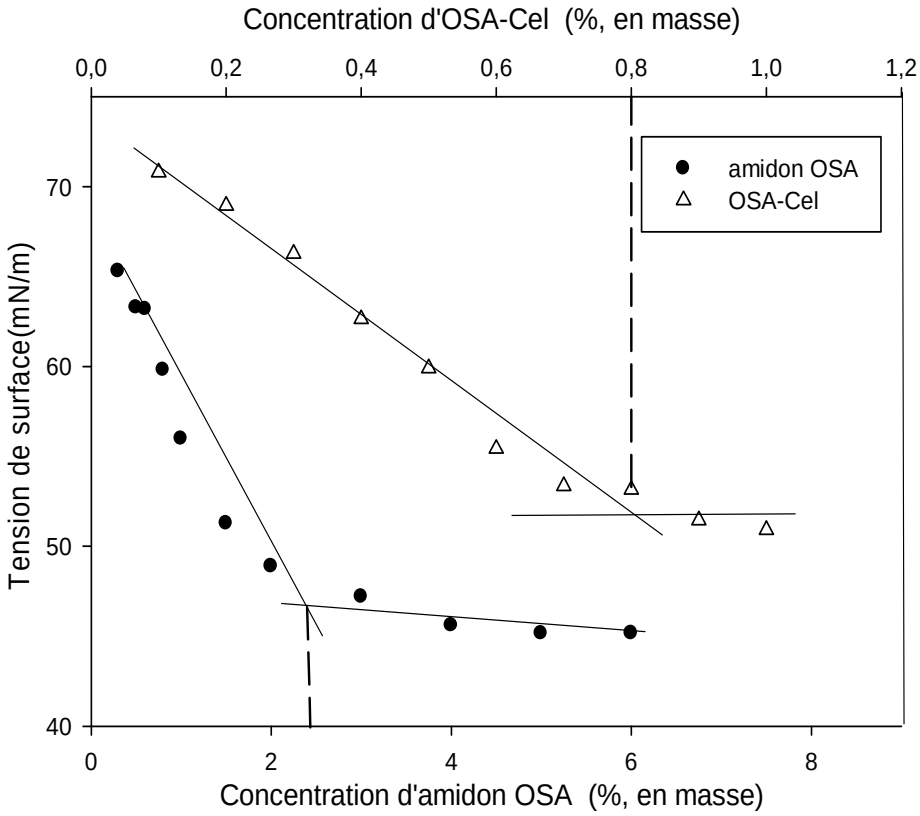


Figure IV.6. Tensions de surface par rapport aux concentrations de l'OSA-Cel et de l'OSA-amidon

Les résultats obtenus ont révélé de grandes différences dans le comportement du MCC en présence d'amidon OSA agissant comme tensioactif. Il a été démontré d'une part que la cellulose est responsable de la désorption du surfactant à l'interface et, d'autre part, que le surfactant interagit significativement avec le polymère. Cela a été attribué aux fortes interactions entre les micelles de surfactant et les particules de polymère [181].

IV.5. Morphologie et distribution granulométrique

La Figure IV.7 montre des images microscopiques (avec un grossissement x40) du MCC avant et après l'hydrolyse et la désulfatation, ainsi que celle du produit développé. À partir des images observées, il a été noté que le MCC a des particules de très grande taille par rapport au MCC après hydrolyse, ce qui confirme l'hypothèse d'un traitement acide.

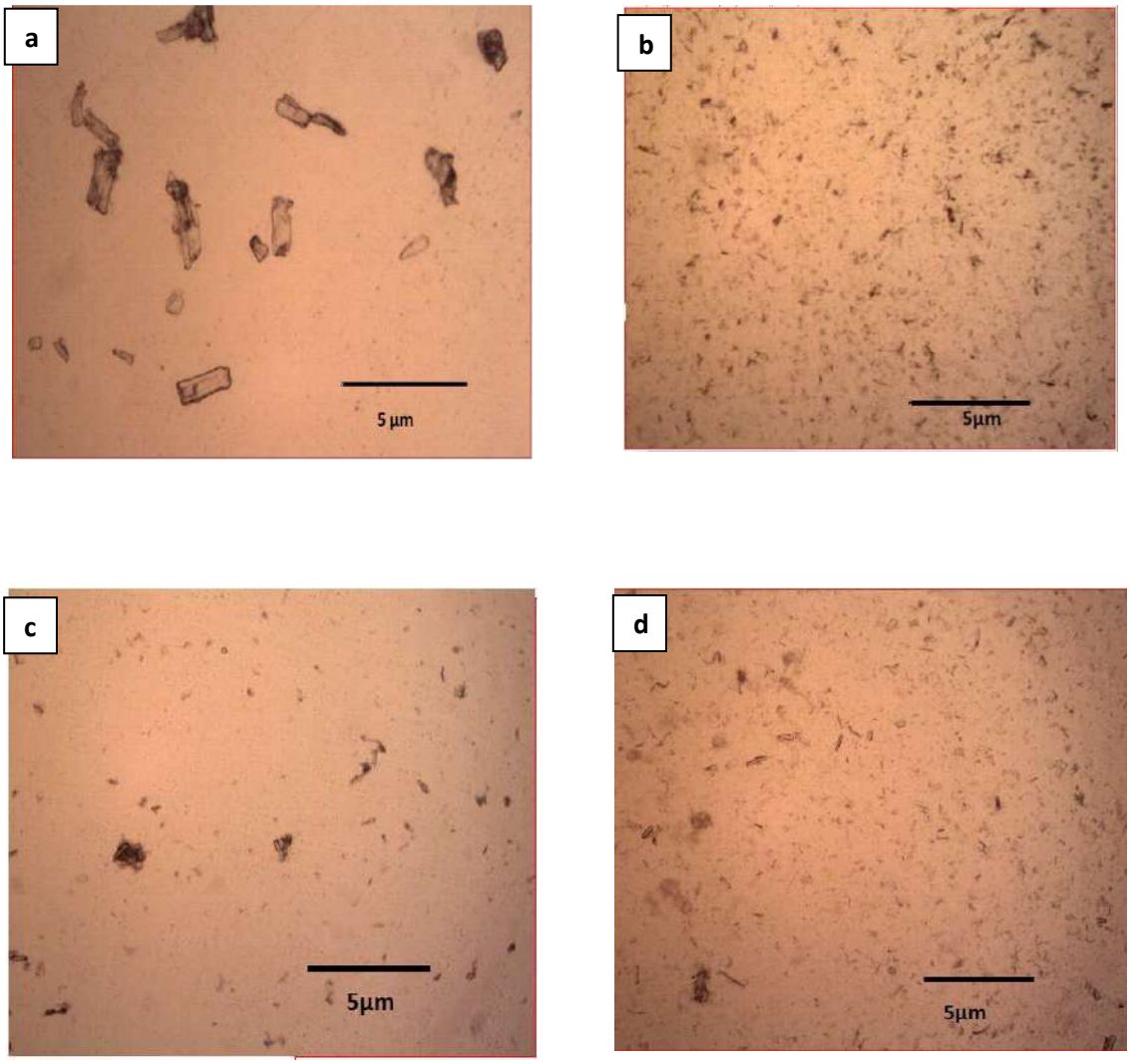


Figure IV.7. Images microscopiques du MCC brut (a), MCC après hydrolyse (b), MCC après désulfation (c) et celle de suspension OSA-Cel (d)

La Figure IV.8 illustre la distribution granulométrique du MCC brut en suspension. Cette distribution a été déterminée en exploitant le logiciel ImageJ. La poudre n'a fait l'objet d'aucun traitement chimique ou physico-chimique. Le profil de cette distribution semble être de type bimodal, avec un premier mode autour de 2,5 µm qui représente 80% de la population et un second mode, représentant une petite population, proche de la valeur de 17 µm.

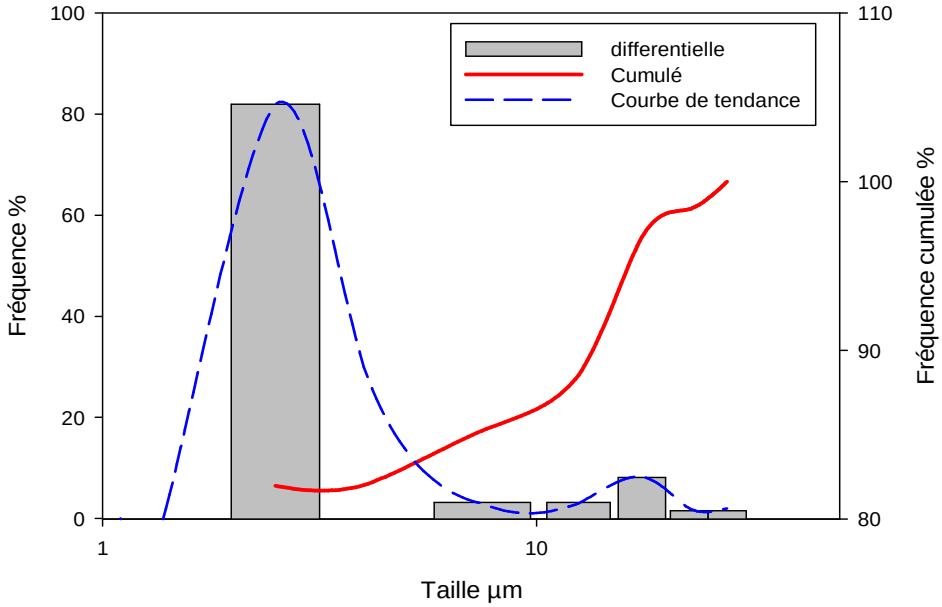


Figure IV.8. Distribution granulométriquedes particules de la cellulose microcristalline brute (sans traitement).

Il a également été constaté sur la courbe de fréquence cumulée que le D10 et le D50 ne sont pas présents. En revanche, la valeur de D90 est égale à 13,5 µm. En d'autres termes, 90% de la population a un diamètre inférieur à 13,5 µm, ce qui implique que la qualité de cet ingrédient est micronisée mais pas colloïdale.

Concernant le MCC après hydrolyse et après désulfatation, il est clair que la distribution est monomodale mais plus étendue à côté des grosses particules. La valeur moyenne du diamètre de cette distribution est égale à 3,75 µm; elle fluctue, dans un intervalle de confiance défini à 95%, entre 0,76 et 5,7 µm. Les valeurs de taille de particules extrêmes qui sont exceptionnellement présentes sont inférieures à 0,1 µm et supérieures à 7,6 µm.

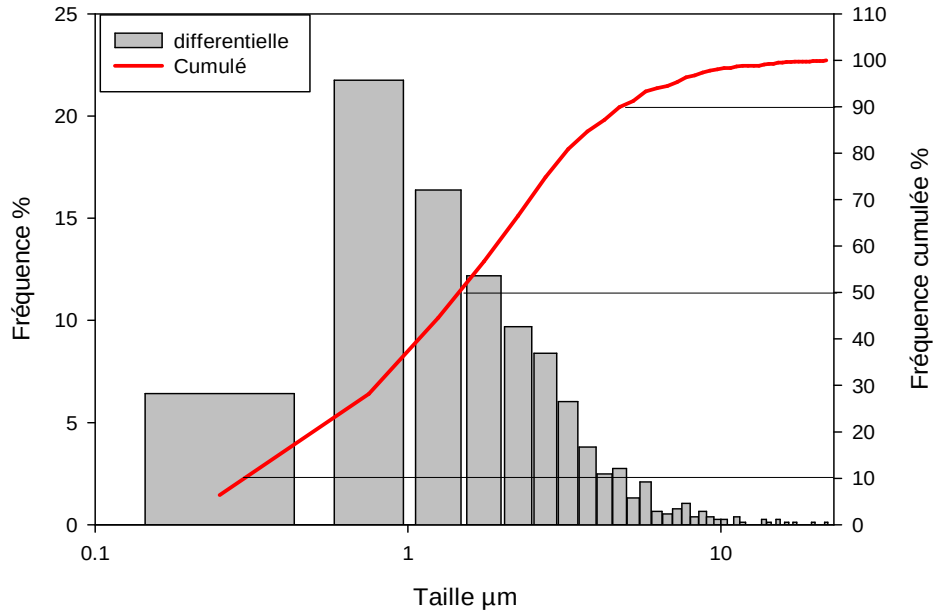


Figure IV.9. Distribution granulométrique de la suspension contenant des particules de la MCC aprèshydrolyse.

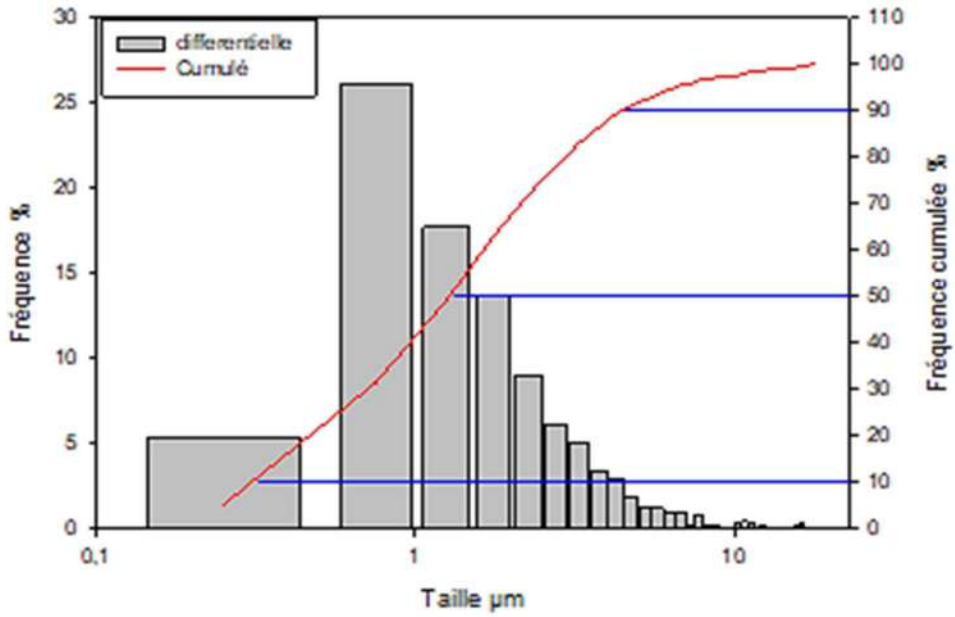


Figure IV.10. Distribution granulométrique des particules de la cellulose microcristalline après désulfatation.

De la courbe cumulée en fréquence, on trouve les résultats suivants:

- D_{10} = 2.2µm (10% de la population ont un diamètre inférieur à 2.2µm)

- D_{50}=3µm (50% de la population ont un diamètre inférieur à 3µm)
- D_{90}=6.5µm (90% de la population ont un diamètre inférieur à 6.5µm)

Ceci permet de déduire que la majorité de la population a un diamètre inférieur 6.5µm et donc après le processus de la désulfatation de la MCC, nous obtenons une poudre de MCC qui présente un grade micronisé (la taille < 10 µm).

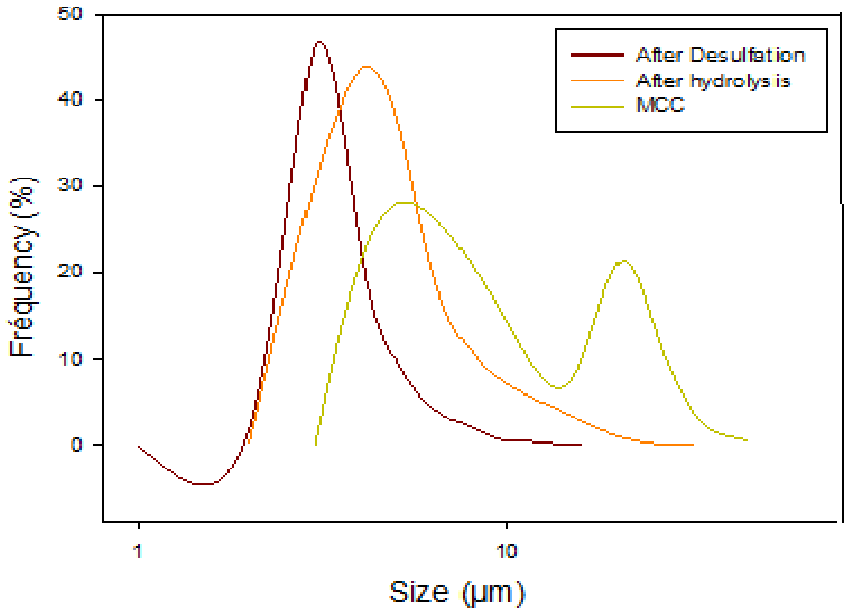


Figure IV.11. Courbes de fréquence cumulées de différents échantillons de MCC.

IV.6. Propriétés rhéologiques

Les courbes d'écoulement exprimant la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de la suspension de MCC avant et après hydrolyse sont illustrées sur la Figure IV.12. Le comportement rhéologique de la suspension de MCC-Col à une concentration de 3% (en poids) est significativement influencé par les propriétés physicochimiques des particules, où trois régions bien définies sont observées. À faible taux de cisaillement, la viscosité est élevée, puis diminue avec le taux de cisaillement. Ce comportement d'amincissement par cisaillement montre l'alignement des tiges de cellulose sous écoulement. À un taux de cisaillement intermédiaire (1-10 s^{-1}), la diminution de la viscosité est plus faible. Cela est dû à un niveau élevé d'ordre des bâtonnets de cellulose en raison des interactions entre les particules. Cependant à des taux de cisaillement plus élevés (> 10 s^{-1}), cette structure ordonnée se décompose et les tiges deviennent

individualisées. Le comportement rhéologique est typique des polymères cristallins liquides. Ureña-Benavides et al**.** [182] ont rapporté que les propriétés rhéologiques et le comportement de phase de ces matériaux sont principalement liés à la concentration et à la température. Il a également été observé que la viscosité du MCC brut après broyage par ultrax turrax est bien inférieure à celle du MCC-Col après hydrolyse.

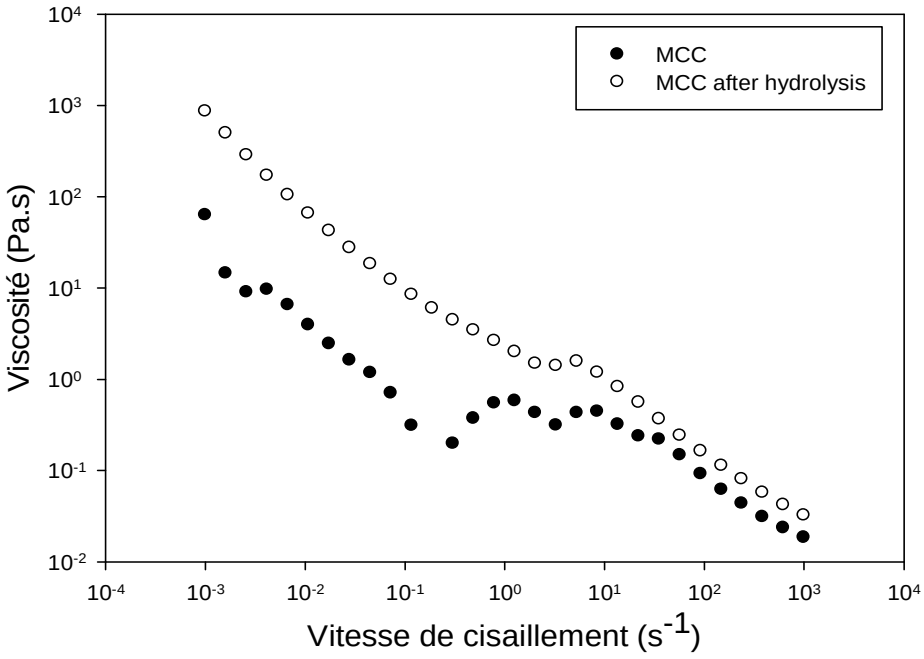


Figure IV.12. Variation de viscosité du MCC brut et après hydrolyse en fonction du taux de cisaillement à une concentration de 3% (en poids)

Sur la Figure IV.13, les courbes d'écoulement de l'OSA-Cel à différentes concentrations sont présentées. On a remarqué que le comportement rhéologique de l'OSA-Cel est identique à celui du MCC colloïdal. Ces deux matériaux présentent un comportement d'amincissement par cisaillement. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Shafiei-Sabet et al. [183]. De plus, les courbes d'écoulement dans les deux cas ont trois régions. Dans la région I avec un taux de cisaillement très faible, un comportement d'amincissement par cisaillement est observé en absence de plateau newtonien. Dans la deuxième région (à des taux de cisaillement intermédiaires), un court plateau pseudo-newtonien est observé, suivi par la troisième région décrivant à nouveau la manifestation d'un comportement d'amincissement par cisaillement.

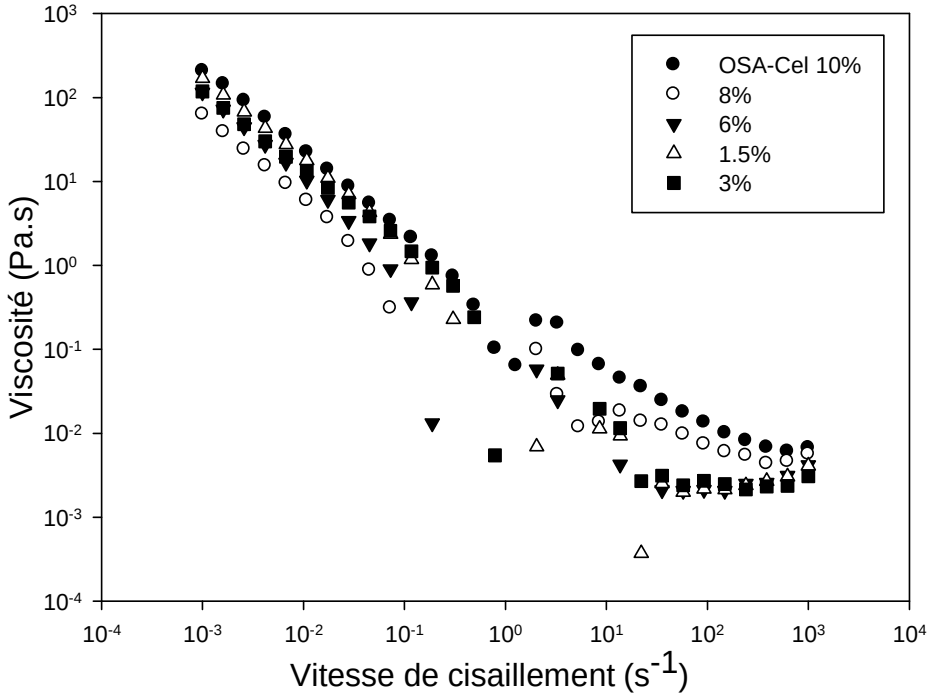


Figure IV.13. Courbes d'écoulement des suspensions OSA-Cel à différentes concentrations en fonction du taux de cisaillement.

Ces résultats peuvent s'expliquer de deux manières. La première explication possible est la présence de deux populations différentes de particules MCC-Col et OSA-Cel de taille moyenne et moins agrégées que la deuxième population formée par les fractions résiduelles de particules MCC où la région I est attribuée au flux de particules plus petites et les régions II et III correspondent au flux de particules MCC. La deuxième hypothèse est la présence de composés intermoléculaires faibles et d'associations hydrophobes intramoléculaires dues à la présence de -CH2- sur le groupe carboxyméthyle (-CH_2-COO-). La première région décrit le flux résultant du phénomène de destructuration initié par la rupture des liaisons intermoléculaires où le mode d'interaction prédominant est intramoléculaire [184], tandis que la deuxième région correspond à la rupture des liaisons intramoléculaires avec une certaine résistance, exprimée ici par la présence du plateau d'équilibre de transition.

Le comportement rhéologique de l'OSA-Cel peut être décrit par le modèle de Herschel-Bulkley pour la région I et le modèle de Carreau pour la région II et III respectivement :

$$\mu = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K * (\dot{\gamma})^{(n-1)}$$

$$\frac{\mu-\mu_\infty}{\mu_0-\mu_\infty} = \frac{1}{(1+(K\dot{\gamma})^2)^n}$$

Où μ_0 est la viscosité de cisaillement initiale, μ_∞ est la viscosité de cisaillement infinie, K est l'indice de consistance du fluide et n est l'indice structurel.

Après avoir effectué les ajustements avec le logiciel STATISTIKA, les valeurs des paramètres rhéologiques sont résumées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Paramètres rhéologiques du modèle de Herschel-Bulkley région I et Carreau région II

Herschel-Bulkley région I

OSA-Cel (%, in wt.)	τ0 ± SD	K± SD	*n*± SD	R^2
1.5	0.107999±0.00141[a]	0.09112±0,00274[a]	0.046188±0,0027[a]	0.99
3	0.005674±0.000231[b]	0.210183±0,014[b]	0.095034±0,00356[b]	0.99
8	0.029347±0.000462[c]	0.03139±0,00326[c]	0.029853±0,00364[a]	0.98
10	0.136053±0.00986[d]	0.114622±0,0038[a]	0.030608±0,00664[a]	0.99

Carreau région II et III

OSA-Cel (%, in wt.)	$\boldsymbol{\mu_0}$ ± SD	$\boldsymbol{\mu_\infty}$ ± SD	K ± SD	*n* ± SD	R^2
1.5	0.669568±0,00738[a]	0.002137±0,000257[a]	1.51941±0,0146[a]	0.833±0,0219[a]	0.99
3	0.637125±0,0091[a]	0.00213±0,000262[a]	1.43963±0,0285[a]	0.833±0,012[a]	0.99
8	0.69279±0,0051[a]	0.002321±0,00048[a]	1.71814±0,0225[b]	0.9797±0,0564[a]	0.99
10	0.7073±0,00898[a]	0.00493±0,0000495[b]	1.7357±0,0101[b]	0.439917±0,00713[b]	0.97

Les valeurs sont la moyenne ± SD de trois répétitions (n = 3). Les moyennes suivies de la même lettre (a,b,c) dans la colonne ne sont pas significativement différentes (p>0.05)

.

Il a également été constaté que l'OSA-Cel présente principalement trois régions, RI et RII-III, avec des comportements différents. Les résultats présentés dans le Tableau IV.1 montrent que la première région est adaptée par le modèle de Herschel-Bulkley; avec des coefficients de corrélation plus élevés, ce qui indique que la première région présentait une contrainte seuil d'écoulement. Le profil de la deuxième région est similaire à celui de

l'amidon-OSA; le comportement dans cette région est bien ajusté par le modèle de Carreau. Ces observations sont en accord avec celles obtenues par Ezzeroug et al. [172], qui ont constaté que les courbes d'écoulement rhéologique des solutions de l'amidon-OSA obéissaient au modèle de Carreau.

IV.7. Conclusion

Le but principal de ce travail était d'explorer de nouvelles matières premières facilement disponibles et à un coût relativement faible. La cellulose microcristalline (MCC) et l'amidon OSA ont été sélectionnés car ils possèdent des propriétés fonctionnelles intéressantes. L'idée était de développer une combinaison de MCC de qualité colloïdale (MCC-Col) avec de l'amidon OSA pour produire un matériau composite (OSA-Cel) pouvant être utilisé comme agent de suspension dans le domaine des systèmes dispersés (suspensions et émulsions).

Le MCC colloïdal a été préparé par traitement chimique du MCC brut. La répartition des particules de la suspension obtenue a été trouvée de type monomodal où la majorité de la population avait un diamètre de 6 µm. Il a également été constaté que le produit développé (OSA-Cel) possède un pouvoir tensioactif grâce à sa composition avec l'amidon OSA. L'analyse rhéologique a révélé la formation de réseaux tridimensionnels. A partir des courbes d'écoulement, il a été constaté l'existence de différentes populations de particules, responsables des différents comportements rhéologiques observés.

En conclusion, le produit développé semble avoir de meilleures caractéristiques du point de vue de la taille des particules, de la stabilité ainsi que des propriétés rhéologiques et de surface, en plus de son coût très économique.

Valorisation du matériau composite OSA-Cel dans la formulation des émulsions et de suspensions. Comparaison avec un produit commercial Avicel RC 591

V.1. Introduction

Dans le domaine de recherche sur les matériaux, l'élaboration de nano composites polymères se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Ces matériaux, où les dimensions des particules sont dans le domaine du nanomètre, ont en général des performances supérieures à celle des matériaux composites traditionnels, notamment en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques et leur tenue thermique en raison de la dispersion homogène des particules de taille nanométrique

L'Avicel qui se trouve sur le marché sous le nom d'Avicel RC 591, un agent suspendant et stabilisant rentrant dans la formulation pharmaceutique des suspensions et émulsions, et il est très utilisé en Algérie. Cet ingrédient est composé de la cellulose microcristalline de taille nanométrique qui est enrobée par le carboxyleméthylcellulose sodique (CMC).

Dans cette partie du travail, on s'est intéressé à la comparaison des propriétés du produit commercial Avicel RC591 avec celles du produit élaboré (OSA-Cel). Dans ce produit, on a procédé à une substitution de la carboxymethylcellulose sodique avec l'OSA-amidon). Cette substitution a permis d'abaisser la tension de surface et d'augmenter la viscosité de la phase continue et de lui conférer un comportement rhéologique plastique, afin d'assurer la stabilité du système dispersé. Des formulations des émulsions et des suspensions ont été réalisées dans le but de valoriser ces matériaux composites.

V.2. Elaboration des émulsions simples (huile/eau) à base de tournesol

V.2.1.Analyse granulométrique des gouttelettes d'huile

a) Etude Microscopique

L'examen microscopique des émulsions huile-dans-eau (H/E) a été effectué directement après le procédé d'émulsification. Pour une meilleure dispersion de gouttelettes, l'échantillon est placé entre une lame et une lamelle. Les Figures V.1 et V.2 représentent les images microscopiques des émulsions préparées par l'Avicel à concentration 0.55% et l'OSA-Cel à une concentration de 1.5% avec un agrandissement (x40).



Figure V.1. Photo microscopique de l'émulsion à base de l'Avicel (0.55%)

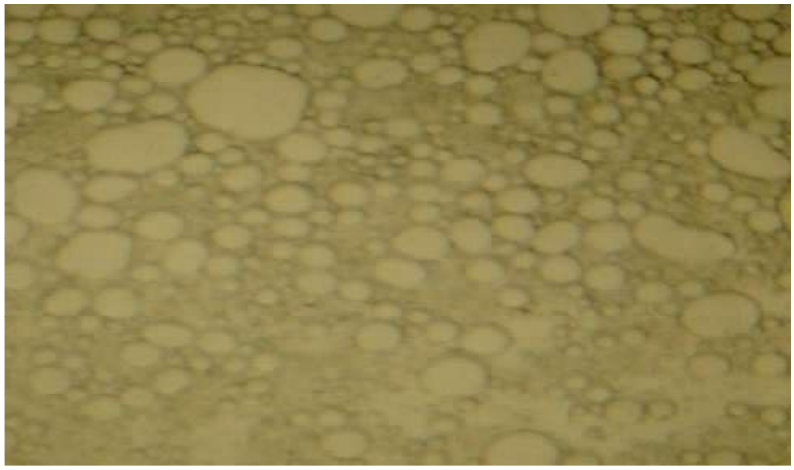


Figure V.2. Photo microscopique de l'émulsion à base de l'OSA-Cel (1.5%)

Les émulsions préparées avec l'Avicel à 0.55% et l'OSA-Cel à 1.5% sont caractérisées par des distributions de tailles des gouttelettes sphériques plus au moins homogènes très similaires. Les photos montrent clairement l'existence des deux populations caractérisées par de grosses et de petites gouttelettes. Aussi une bonne dispersion des particules dans la phase continue. Cependant, on note une meilleure homogénéité dans les émulsions à base d'Avicel.

V.2.2. Analyse rhéologique

La Figure V.5 montre la variation de la contrainte de cisaillement de l'émulsion de l'OSA-Cel (1.5%) en fonction de la vitesse de cisaillement, respectivement. On peut remarquer dans les deux cas la présence de deux zones :

- Aux très faibles cisaillements, la viscosité enregistre un plateau qui suggère un comportement liquide newtonien. La viscosité de ce palier est dite viscosité au taux de cisaillement nul (zero shear viscosity).
- Au-delà d'une certaine valeur de cisaillement critique, on remarque que la viscosité commence à chuter progressivement, ce qui correspond au comportement d'un fluide rhéofluidifiant. Le paramètre caractéristique de cette zone est la vitesse de cisaillement critique

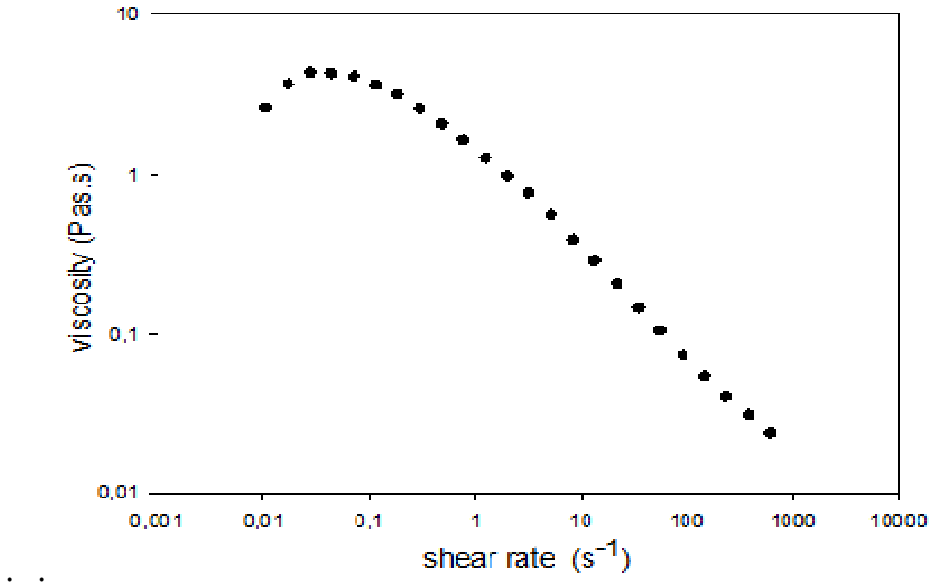


Figure V.5. Courbe d'écoulement pour l'émulsion OSA-Cel 1,5%

La modélisation par Cross a donné les paramètres suivants :

$$\frac{\mu-\mu_\infty}{\mu_0-\mu_\infty} = \frac{1}{1+(K\dot{\gamma})^n}$$

Où K est le temps caractéristique nécessaire pour obtenir un début de déstructuration et donc un comportement rhéofluidifiant de l'émulsion. Nous préférons substituer ce paramètre par son inverse, qui a la dimension d'une vitesse de cisaillement, défini comme étant la vitesse de cisaillement critique, nécessaire pour avoir un début de déstructuration de la dispersion ; est la viscosité du palier newtonien à faible taux de cisaillement, est la viscosité du deuxième plateau newtonien à taux de cisaillement élevé et n est l'indice de

loi de puissance. Dans le Tableau V.2., sont rassemblés les résultats des paramètres rhéologiques caractéristiques déduits du modèle de Carreau.

Tableau V.2. Représentation des paramètres de l'émulsion OSA-Cel

μ_0	μ_∞	K	n	R^2
3,773373	0.012073	1.62406	0.82	0.96

V.3. Elaboration des suspensions pharmaceutiques contenant de l'acyclovir

V.3.1. Caractérisation morphologique des suspensions préparées

Les suspensions ont été préparées à base d'Avicel et d'OSA-Cel comme agent suspendant et Acyclovir comme principe actif, et sorbitol comme agent densifiant.

L'acyclovir est un principe actif qui présente une valeur de potentiel zêta de -56,9 mV et un diamètre moyen de 14025,2 nm.

D'après les Figures V.6 et V.7, on remarque clairement la bonne dispersion des particules du principe actif et l'agent suspendant. On peut observer également, que les fines sont très nombreuses par rapport aux grosses.

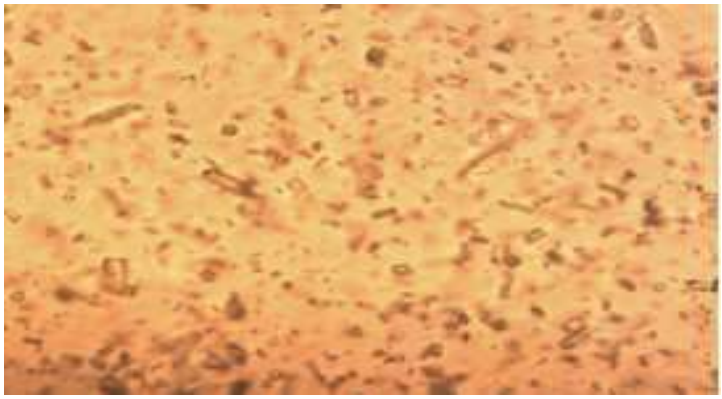


Figure.V.6. Observation microscopique de suspension à base d'Avicel.

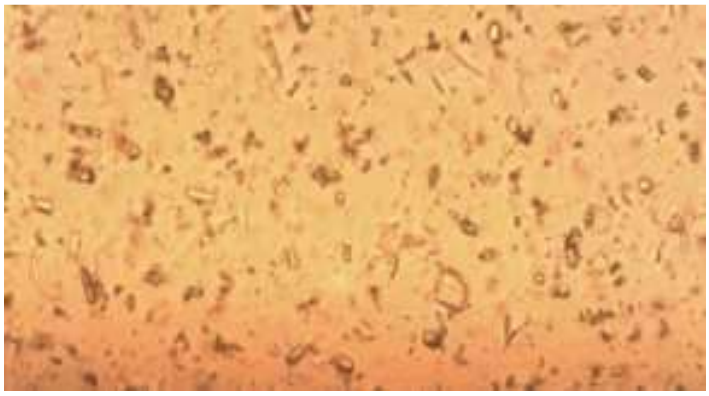


Figure.V.7. Observation microscopique de suspension à base d'OSA-Cel.

V.3.2. Caractérisation rhéologique

A) Tests d'écoulement

Les courbes d'écoulement exprimant la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'une des formulations sont illustrées respectivement dans les Figures V.8 et V.9.

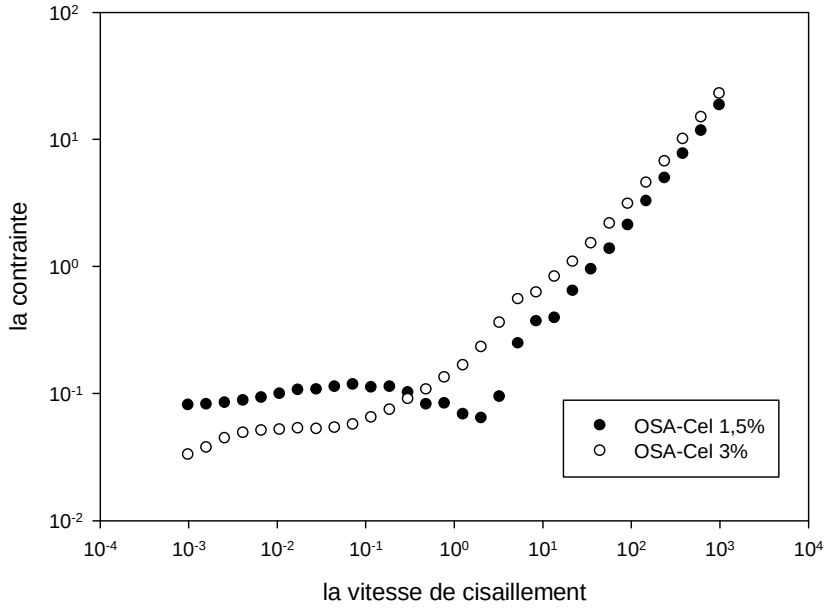


Figure V.8. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la suspension d'OSA-Cel.

La représentation est donnée en double échelle log-log. On remarque un comportement asymptotique tendant vers une contrainte différente de zéro, lorsque $\dot{\gamma} \to 0$, ceci implique la présence d'une contrainte seuil. Egalement, on remarque un comportement linéaire lorsque $\dot{\gamma} \longrightarrow \infty$, ce qui impose que les essais se comportent comme des fluides Newtoniens à l'infini de viscosité.

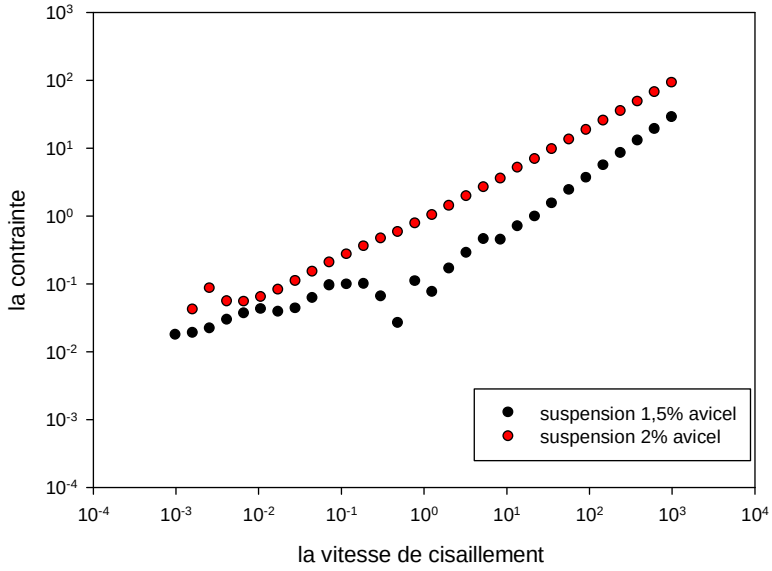


Figure V.9. Variation de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la suspension d'Avicel.

Afin de faire ressortir ces deux grandeurs caractéristiques, nous avons ajusté les courbes d'écoulements par le modèle de Casson d'écriture :

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta c * \dot{\gamma})^{1/2}$$

Où τ_0 est la contrainte seuil (Pa), η_c est la viscosité limite de casson associée à $\dot{\gamma} \to \infty$ (pa.s)

Tableau V.3. Paramètres de modèle de casson à déférentes concentration d'Avicel et d'OSA-Cel dans la formulation.

	Concentrations %	τ_0 (pa)	η_c (pa.s)
Suspension à base d'avicel	0,5	0,0038	0,0279
	1,5	0,0328	0,0040
	2	0,0230	0,0584
Suspension à base d'osa-cel	1,4	0,0407	0,0086
	1,5	0,0612	0,0192
	3	0,0438	0,0091

B) Tests de viscoélasticité

L'évolution des deux modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la déformation de cisaillement est illustrée dans la Figure V.14. Aux faibles déformations, on remarque bien que les deux modules sont constants, ce qui correspond au domaine de la viscoélasticité linéaire (LVE range). Dans ce domaine, le comportement du gel est viscoélastique et les déformations enregistrées sont récupérables. Si on refait la même expérience, on obtient les même valeurs de G' et de G''. Lorsque la déformation dépasse une certaine valeur, on remarque que G' diminue et intercepte G'' au point de gel. A ce stade le comportement s'inverse et devient celui d'un liquide plastique, auquel cas, les déformations ne sont plus réversible, autrement dit : si on réalise l'expérience de nouveau on n'obtient pas les même valeurs. Pour ce point de gel est associé une valeur de la contrainte seuil τ_0, en deçà de laquelle le comportement est élastique et au-delà de laquelle le comportement est plastique.

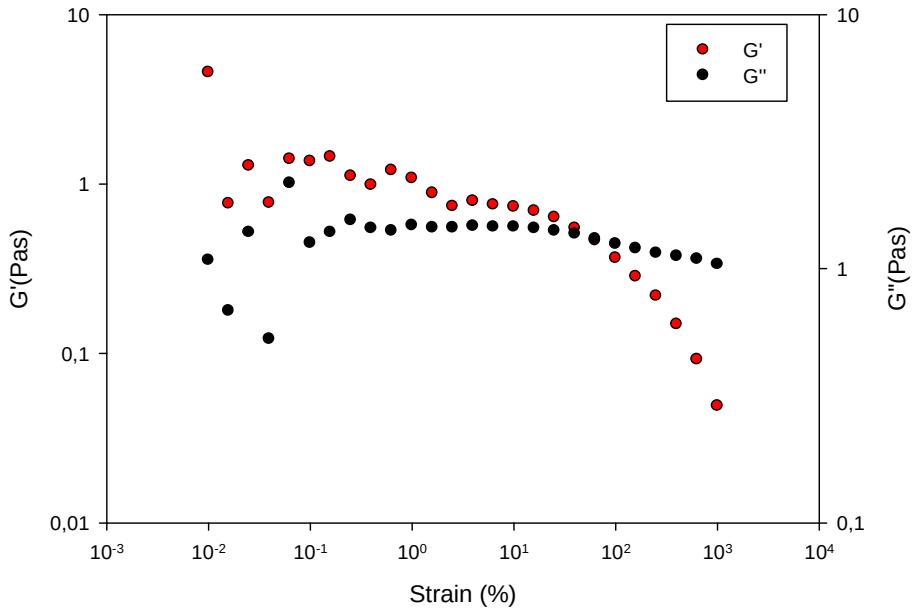


Figure V.10. Comportement viscoélastique d'une suspension formulée.

Les valeurs des paramètres rhéologiques dans le domaine linéaire et au point gel sont résumées dans le Tableau V.5.

Tableau V.4. Paramètres rhéologiques viscoélastique d'une suspension d'OSA-Cel

G'(Pa)	G''(Pa)	Contrainte seuil τ_0, Pa
0,75	1,46	0,586

V.3.3. Tests de centrifugation

Les suspensions formulées contenant le principe acyclovir ont subi une centrifugation à une vitesse de 1500 tr/mn pendant 5 minutes. Ce test, comme son nom l'indique, permet d'accélérer le vieillissement des échantillons et voir s'ils vont rester stables ou pas dans le temps.

D'après les résultats de la centrifugation, nos suspensions présentaient une bonne stabilité, la séparation de phase qu'on a enregistrée au niveau de quelques suspensions formulées ne traduit que la forte contrainte qu'on a appliqué sur le produit.

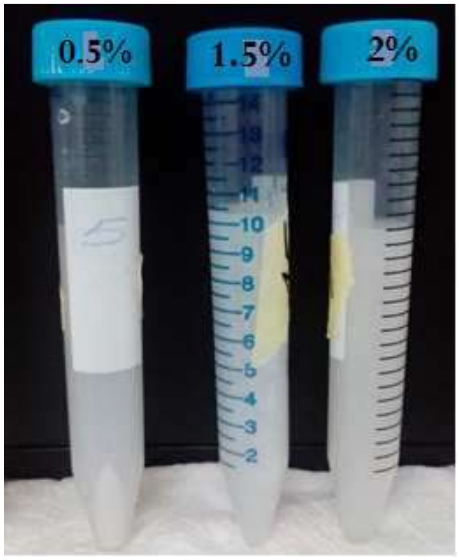


Figure.V11. suspension d'Avicel Centrifugée.



Figure.V.12. suspension d'OSA-Cel Centrifugée.

V.4. Conclusion

Les émulsions formulées à base d'Avicel et d'OSA-Cel ont été caractérisées par des tests macroscopiques, microscopiques, rhéologiques et granulométriques par voie liquide à l'aide d'un logiciel ImageJ.

Les résultats obtenus ont montré que les procédés utilisés ont été couronnées de succès ; la rhéologie a permis d'identifier les concentrations optimales pour stabiliser les émulsions,

la granulométrie par voie liquide a également montré que les gouttelettes d'OSA-Cel sont plus grandes que celles obtenues avec l'Avicel.

Nous avons réalisé aussi des essais de formulation des suspensions d'acyclovir comme principe actif avec les deux produits à savoir: l'Avicel et l'OSA-Cel. Ces suspensions ont été caractérisées en termes de rhéologie, structure, et stabilité par vieillissement accéléré, afin d'apprécier le rôle de ces deux produits sur la stabilisation des suspensions d'acyclovir.

A priori, le produit élaboré semble présenter de meilleures caractéristiques du point de vue granulométrie, stabilité, propriétés rhéologiques, ainsi que le coût.

Conclusion Générale

Malgré de nombreuses études portant sur la gomme xanthane et son comportement en solution, il est encore difficile de prédire correctement ses propriétés en solution, puisqu'elles varient significativement selon les autres substances présentes dans son environnement.

Pour cela, on s'est attaché, dans ce présent travail, à étudier l'influence de la concentration d'un amidon modifié par l'anhydride octénylsuccinique (Amidon OSA) sur l'état structurel du xanthane ainsi que l'effet de la température sur le comportement des mélanges. Dans le but de comprendre les interactions qui entrent en jeu et en même temps suivre l'évolution de la viscosité du système, des caractérisations spectrales et rhéologiques ont été réalisées.

Dans une première partie de ce manuscrit, une analyse granulométrique par DLS a été réalisé sur des solutions diluées du Xanthane (0.05%), amidon-OSA (1%) et de leur mélange. Pour la solution de l'amidon-OSA seule on a trouvé une distribution bimodale avec un mode rapide de R_{h1} = 50 nm qui correspond aux macromolécules individuelles d'OSA et un mode de lent de R_{h2} = 218 nm associé aux micelles qui sont vraisemblablement très rares avec un ratio de 7‰, constituées approximativement de 87 unités. Concernant la solution de xanthane, on a également une distribution bimodale avec deux modes rapide et lent associés à des temps de relaxation 2.910^{-4} s et de 1.910^{-3}s.

L'analyse par DLS a aussi montré que le mélange de ces deux biopolymères en solution n'a pas généré une augmentation apparente des temps de relaxation ce qui a permis de déduire l'absence de formation de complexes.

D'autre part, une étude sur l'évolution de la turbidité des mélanges à différentes concentrations d'amidon-OSA et pour 0.5% de xanthane en solution a montré une augmentation de la turbidité jusqu'à une concentration de 4% d'amidon-OSA. Cela est dû à l'accroissement du nombre de micelles dans le réseau du xanthane formé à base des doubles hélices de ses macromolécules.

Dans l'intervalle de concentration variant entre 4 et 7%, une diminution de la turbidité a été observée, à cause de l'auto-association des micelles et l'augmentation de leur diamètre qui fait diminuer la concentration effectif d'amidon-OSA et donc la diminution de la turbidité.

Pour des concentrations supérieures à 7%, la turbidité ne variait pas, impliquant un début du phénomène de saturation du mécanisme d'auto- assemblage des micelles (saturation du xanthane par l'amidon OSA). Et donc, on a un excès des macromolécules d'OSA-amidon et

par conséquent, on a un phénomène de compensation entre la concentration de l'OSA-amidon et la concentration effective.

Pour pouvoir compléter et vérifier les informations structurales fournies par les méthodes spectrales utilisées dans cette étude, la viscosité des échantillons a été mesurée sous cisaillement variable dans un premier temps. Les propriétés pseudoplastiques en écoulement des mélanges ainsi que leur comportement structural ont été trouvées obéissant au modèle rhéologique de Cross. La variation de la viscosité à cisaillement nulle a montré l'impact de l'augmentation du nombre de micelles et de leur auto-assemblage à l'intérieur des mailles du xanthane qui a fait croitre initialement la viscosité nulle de 20% puis après de 150%.

Dans un second temps, une étude sur l'évolution du caractère élastique et le caractère visqueux des mélanges en mode dynamique non destructif et d'oscillation de faible amplitude a montré que l'énergie emmagasinée dans le mélange est insensible à l'augmentation du nombre des micelles d'OSA mais est devenu assez subtile lorsque ces micelles s'auto-associent. D'autre part, l'énergie dissipée s'accroit avec $C_{OSA,}$ ce qui a mis en évidence le caractère hydrodynamique dissipatif des micelles et des agrégats à l'intérieur du réseau des macromolécules du xanthane.

Enfin, l'analyse des propriétés thermiques, en régime oscillatoire, a permis de distinguer les deux comportements principaux de l'OSA et du xanthane en fonction de la température et du sens de sa variation. Ces deux comportements, très dissemblables, ont fortement conditionné les propriétés thermo-rhéologique de leur mélange, en solution, selon la quantité mise en jeu de l'OSA. C'est ainsi que pour $C_{OSA} \leq 4g/100ml$, le comportement des mélanges en solution est thermoréversible à l'image du xanthane en solution, avec la présence d'une température de fonte lors de la chauffe et d'une température de gélation lors du refroidissement. A l'opposé, pour $C_{OSA} \geq 5g/100ml$, le comportement des mélanges en solution est celui de l'OSA seul en solution dont le comportement rhéologique était complètement indifférent à l'accroissement de la température mais qui a marqué, lors du début de refroidissement au voisinage de 70°C, une élévation spectaculaire des valeurs de G', de 10^4 fois plus grand. Ce pic peut être attribué à une percolation des macromolécules de l'OSA au cours de leur restructuration. Avec la baisse de la température, cette percolation s'est estompée progressivement et a cédé sa place aux mécanismes de reformation des micelles et des agrégats.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, on a utilisé une combinaison de la cellulose microcrystalline (MCC) de qualité colloïdale (MCC-Col) avec de l'amidon OSA pour le développement d'un nouveau matériau composite (OSA-Cel) pouvant être utilisé comme

agent de suspension dans le domaine des systèmes dispersés (suspensions et émulsions). La MCC colloïdal a été préparée par un traitement chimique du MCC brut afin d'avoir des particules colloïdales neutres. Les particules ainsi obtenues ont été enrobées avec l'amidon-OSA dans le but de les doter de propriétés amphiphiles.

L'analyse par FTIR a montré l'absence des groupements sulfate dans la cellulose colloïdale. Le titrage conductimétrique a montré que l'enrobage avec l'amidon n'a donné aucun nouveau pic, ce qui montre l'absence de liaison covalente entre ces matériaux. Les liaisons hydrogène sont présentes dans le matériau composite.

Ces résultats ont conforté l'idée la réaction a eu lieu par adsorption de l'amidon sur la surface de la cellulose par des liaisons hydrogène très fortes. D'autre part, la DRX a donné un taux de cristallinité du matériau composite faible par rapport à la MCC. Ceci est dû au traitement chimique effectué et, aussi à la faible concentration de l'amidon OSA dans le matériau composite.

L'analyse physicochimique par conductimétrie et par tensiométrie a permis de déterminer la concentration d'agrégation critique (CAC) du matériau composite et de l'amidon OSA ainsi que le point de saturation du polymère par le tensioactif (PSP). Les résultats obtenus ont montré que l'amidon-OSA commence à former des micelles à une concentration de 2,4%. A cette concentration, on peut solubiliser des matières organiques dans une phase aqueuse. Par contre, la CAC du matériau composite a été trouvée de l'ordre de 0,8% à cause de la présence des bâtonnets de cellulose qui font rapprocher rapidement les macromolécules d'amidon-OSA. L'augmentation de la concentration d'amidon-OSA n'a pas conduit à l'apparition de nouveaux points d'inflexion. Cependant pour l'OSA-Cel, on a remarqué un autre point d'inflexion à une concentration de 1,8% ; ceci pet être expliqué par la saturation de la cellulose par l'amidon-OSA.

D'autre part, l'analyse granulométrique par imageJ de la MCC brute a donné une distribution bimodale où 90% de la population possède un diamètre inférieur à 13,5 µm. Ceci implique que la qualité de cet ingrédient est micronisée mais pas colloïdale. Concernant la MCC après hydrolyse et après désulfatation, on a déduit que la majorité de la population a un diamètre inférieur 6.5 µm.

L'analyse rhéologique a révélé la formation de réseaux tridimensionnels. A partir des courbes d'écoulement, il a été constaté l'existence de différentes populations de particules, responsables des différents comportements rhéologiques observés.

Dans le but de valoriser le matériau composite, des formulations des émulsions et des suspensions ont été réalisées par comparaison avec un produit de référence Avicel RC 591.

Les émulsions préparées ont été trouvées stables sans aucune séparation de phase et les gouttelettes des émulsions à base d'OSA-Cel ont un diamètre un peu plus grand par rapport à celles formulées avec l'Avicel RC 591. Ainsi, la rhéologie a montré que les émulsions ont un comportement rhéofluidifiant et obéissent au modèle de Cross.

Comme autre application, on a procédé à la formulation de suspensions pharmaceutiques antivirales à base d'acyclovir en utilisant l'OSA-Cel et l'Avicel RC 591 comme agents suspendant. La rhéologie a montré que les suspensions préparées sont des fluides à contrainte seuil à faible cisaillement et des fluides Newtoniens à cisaillement infini. Le test de viscoélasticité des suspensions a montré la présence d'une contrainte seuil de l'ordre de 0,586 Pa, en deçà de laquelle le comportement est élastique et au-delà de laquelle le comportement est plastique.

Le test de stabilité par centrifugation a montré que les suspensions formulées présentaient une bonne stabilité ; la séparation de phase qu'on a enregistrée au niveau de quelques suspensions formulées ne traduit que la forte contrainte qu'on a appliqué sur le produit.

Il faut noter que ce travail est loin d'être achevé. Il serait intéressant d'optimiser les émulsions et les suspensions préparées en utilisant un plan d'expériences. Il serait également intéressant de trouver de nouvelles applications au matériau composite obtenu en médecine et aussi dans le domaine environnemental.

Références bibliographiques

1. Rodríguez, R., Alvarez-Lorenzo, C., & Concheiro, A. (2003). Cationic cellulose hydrogels: kinetics of the cross-linking process and characterization as pH-/ion-sensitive drug delivery systems. *Journal of Controlled Release*, *86*(2-3), 253-265.
2. Mi, F. L., Sung, H. W., & Shyu, S. S. (2002). Drug release from chitosan–alginate complex beads reinforced by a naturally occurring cross-linking agent. *Carbohydrate Polymers*, *48*(1), 61-72.
3. Gay, D. (1997). Matériaux composites, 4 e édition revue et augmentée. *Chapitre3, Hermès-Paris*.
4. Nicolai, T., Colombani, O., & Chassenieux, C. (2010). Dynamic polymeric micelles versus frozen nanoparticles formed by block copolymers. *Soft Matter*, *6*(14), 3111-3118.
5. Lafleche, F., Durand, D., & Nicolai, T. (2003). Association of adhesive spheres formed by hydrophobically end-capped PEO. 1. Influence of the presence of single end-capped PEO. *Macromolecules*, *36*(4), 1331-1340.
6. Pham, Q. T., Russel, W. B., Thibeault, J. C., & Lau, W. (1999). Micellar solutions of associative triblock copolymers: Entropic attraction and gas− liquid transition. *Macromolecules*, *32*(9), 2996-3005.
7. Chassenieux, C., Nicolai, T., & Benyahia, L. (2011). Rheology of associative polymer solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *16*(1), 18-26.
8. Carvalho, A. J., & Curvelo, A. A. (2003). Effect of sulfonation level on solubility and viscosity behavior of low to medium charged sulfonated polystyrenes. *Macromolecules*, *36*(14), 5304-5310..
9. Odijk, T. (1979). On the ionic-strength dependence of the intrinsic viscosity of DNA. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, *18*(12), 3111-3113.
10. Tricot, M. (1984). Comparison of experimental and theoretical persistence length of some polyelectrolytes at various ionic strengths. *Macromolecules*, *17*(9), 1698-1704.
11. De Gennes, P. G., & Gennes, P. G. (1979). *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press.
12. Fontanille, M., & Gnanou, Y. (2002). Chimie et physico-chimie des polymères, édition Dunod.
13. Candau, S. J., Hirsch, E., & Zana, R. (1985). Light scattering investigations of the behavior of semidilute aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide: analogy with semidilute polymer solutions. *Journal of colloid and interface science*, *105*(2), 521-528.
14. Spiteri, M. N. (1997). *Conformation et corrélations spatiales dans les solutions de polyélectrolytes: étude par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles* (Doctoral dissertation, Ph. D, Orsay, 1997 and Spiteri, MN).
15. Ohshima, H. (1995). Electrophoresis of soft particles. *Advances in colloid and interface science*, *62*(2-3), 189-235.
16. Duval, J. F., & Ohshima, H. (2006). Electrophoresis of diffuse soft particles. *Langmuir*, *22*(8), 3533-3546..

17. Hermans, J. J. (1955). Sedimentation and electrophoresis of porous spheres. *Journal of Polymer Science*, *18*(90), 527-534.
18. Hermans, J. J. (1955). Electrophoresis of charged polymer molecules with partial free drainage. In *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.* (Vol. 58, pp. 182-187).
19. Duval, J. F. (2007). Electrophoresis of soft colloids: basic principles and applications. *IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, *10*, 315.
20. Baviere, R. (2005). *Etude de l'Hydrodynamique et des Transferts de Chaleur dans des Microcanaux* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
21. Helmholtz, H. V. (1879). Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, *243*(7), 337-382.
22. Gouy, G. (1917). Sur la fonction électrocapillaire. *AnPh*, *9*(7), 129-184..
23. Chapman, D. L. (1913). LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science*, *25*(148), 475-481.
24. Stern, O. (1924). Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, *30*(21-22), 508-516.
25. Škvarla, J. (2007). Hard versus soft particle electrokinetics of silica colloids. *Langmuir*, *23*(10), 5305-5314.
26. Ohshima, H. (1995). Electrophoretic mobility of soft particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *103*(3), 249-255.
27. Caldwell, C. G., & Wurzburg, O. B. (1953). *U.S. Patent No. 2,661,349*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
28. Sweedman, M. C., Tizzotti, M. J., Schäfer, C., & Gilbert, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate polymers*, *92*(1), 905-920.
29. Zhou, J., Ren, L., Tong, J., & Ma, Y. (2009). Effect of surface esterification with octenyl succinic anhydride on hydrophilicity of corn starch films. *Journal of applied polymer science*, *114*(2), 940-947.
30. Ren, L., Jiang, M., Tong, J., Bai, X., Dong, X., & Zhou, J. (2010). Influence of surface esterification with alkenyl succinic anhydrides on mechanical properties of corn starch films. *Carbohydrate polymers*, *82*(3), 1010-1013.
31. Xu, J., Zhou, C. W., Wang, R. Z., Yang, L., Du, S. S., Wang, F. P., ... & He, G. Q. (2012). Lipase-coupling esterification of starch with octenyl succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, *87*(3), 2137-2144.
32. Zhang, Z., Zhao, S., & Xiong, S. (2010). Synthesis of octenyl succinic derivative of mechanically activated indica rice starch. *Starch‐Stärke*, *62*(2), 78-85.
33. Viswanathan, A. (1999). Effect of degree of substitution of octenyl succinate starch on the emulsification activity on different oil phases. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, *7*(4), 191-196.
34. Bhandari, P. N., & Singhal, R. S. (2002). Effect of succinylation on the corn and amaranth starch pastes. *Carbohydrate Polymers*, *48*(3), 233-240.

35. Wang, X., Li, X., Chen, L., Xie, F., Yu, L., & Li, B. (2011). Preparation and characterisation of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components. *Food Chemistry*, *126*(3), 1218-1225.
36. Prochaska, K., Kędziora, P., Le Thanh, J., & Lewandowicz, G. (2007). Surface activity of commercial food grade modified starches. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *60*(2), 187-194.
37. Shogren, R., & Biresaw, G. (2007). Surface properties of water soluble maltodextrin, starch acetates and starch acetates/alkenylsuccinates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *298*(3), 170-176.
38. Krstonošić, V., Dokić, L., & Milanović, J. (2011). Micellar properties of OSA starch and interaction with xanthan gum in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, *25*(3), 361-367.
39. McNaught, A. D. (1997). *Compendium of chemical terminology* (Vol. 1669). Oxford: Blackwell Science.
40. Varona, S., Martín, Á., & Cocero, M. J. (2009). Formulation of a natural biocide based on lavandin essential oil by emulsification using modified starches. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *48*(6), 1121-1128..
41. Järnström, L., Lason, L., Rigdahl, M., & Eriksson, U. (1995). Flocculation in kaolin suspensions induced by modified starches 2. Oxidized and hydrophobically modified oxidized starch in comparison with poly (vinyl alcohol) and carboxymethylcellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *104*(2-3), 207-216.
42. Ntawukulilyayo, J. D., Bouckaert, S., & Remon, J. P. (1993). Low substituted N-octenylsuccinate starch as a dissolution rate enhancer in solid dosage forms. *International journal of pharmaceutics*, *91*(1), 23-27.
43. Magnusson, E., & Nilsson, L. (2011). Interactions between hydrophobically modified starch and egg yolk proteins in solution and emulsions. *Food Hydrocolloids*, *25*(4), 764-772.
44. Dickinson, E. (2009). Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food hydrocolloids*, *23*(6), 1473-1482.
45. Scheffler, S. L., Wang, X., Huang, L., San-Martin Gonzalez, F., & Yao, Y. (2010). Phytoglycogen octenyl succinate, an amphiphilic carbohydrate nanoparticle, and ε-polylysine to improve lipid oxidative stability of emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *58*(1), 660-667.
46. Rodríguez-Rojo, S., Varona, S., Núñez, M., & Cocero, M. J. (2012). Characterization of rosemary essential oil for biodegradable emulsions. *Industrial Crops and Products*, *37*(1), 137-140.
47. Chanamai, R., & McClements, D. J. (2001). Depletion flocculation of beverage emulsions by gum arabic and modified starch. *Journal of Food Science*, *66*(3), 457-463.
48. Nilsson, L., & Bergenståhl, B. (2007). Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *308*(2), 508-513.
49. Tesch, S., Gerhards, C., & Schubert, H. (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*, *54*(2), 167-174.

50. Erni, P., Windhab, E. J., Gunde, R., Graber, M., Pfister, B., Parker, A., & Fischer, P. (2007). Interfacial rheology of surface-active biopolymers: Acacia senegal gum versus hydrophobically modifed starch. *Biomacromolecules*, *8*(11), 3458-3466.
51. Charoen, R., Jangchud, A., Jangchud, K., Harnsilawat, T., Naivikul, O., & McClements, D. J. (2011). Influence of biopolymer emulsifier type on formation and stability of rice bran oil-in-water emulsions: whey protein, gum arabic, and modified starch. *Journal of Food Science*, *76*(1), E165-E172..
52. Mao, L., Xu, D., Yang, J., Yuan, F., Gao, Y., & Zhao, J. (2009). Effects of small and large molecule emulsifiers on the characteristics of β-carotene nanoemulsions prepared by high pressure homogenization. *Food Technology and Biotechnology*, *47*(3), 336-342..
53. Mao, L., Yang, J., Xu, D., Yuan, F., & Gao, Y. (2010). Effects of homogenization models and emulsifiers on the physicochemical properties of β-carotene nanoemulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *31*(7), 986-993.
54. Krstonošić, V., Dokić, L., Nikolić, I., Dapčević, T., & Hadnađev, M. (2012). Influence of sodium dodecyl sulphate concentration on disperse and rheological characteristics of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch-SDS mixtures. *Journal of the Serbian Chemical Society*, *77*(1), 83-94..
55. Drusch, S., Serfert, Y., Van Den Heuvel, A., & Schwarz, K. (2006). Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trehalose. *Food Research International*, *39*(7), 807-815.
56. Partanen, R., Hakala, P., Sjövall, O., Kallio, H., & Forssell, P. (2005). Effect of relative humidity on the oxidative stability of microencapsulated sea buckthorn seed oil. *Journal of Food Science*, *70*(1), E37-E43.
57. Tuomasjukka, S., Kallio, H., & Forssell, P. (2006). Effect of microencapsulation of dietary oil on postprandial lipemia. *Journal of food science*, *71*(3), S225-S230.
58. Santos, D. T., Martín, Á., Meireles, M. A. A., & Cocero, M. J. (2012). Production of stabilized sub-micrometric particles of carotenoids using supercritical fluid extraction of emulsions. *The Journal of Supercritical Fluids*, *61*, 167-174.
59. Li, B. Z., Wang, L. J., Li, D., Bhandari, B., Li, S. J., Lan, Y., ... & Mao, Z. H. (2009). Fabrication of starch-based microparticles by an emulsification-crosslinking method. *Journal of Food Engineering*, *92*(3), 250-254.
60. Hogan, S. A., O'riordan, E. D., & O'sullivan, M. (2003). Microencapsulation and oxidative stability of spray-dried fish oil emulsions. *Journal of Microencapsulation*, *20*(5), 675-688.
61. Choudhari, S., Bajaj, I., Singhal, R., & Karwe, M. (2012). Microencapsulated lycopene for pre-extrusion coloring of foods. *Journal of Food Process Engineering*, *35*(1), 91-103.
62. Pérez-Gallardo, A., Bello-Pérez, L. A., García-Almendárez, B., Montejano-Gaitán, G., Barbosa-Cánovas, G., & Regalado, C. (2012). Effect of structural characteristics of modified waxy corn starches on rheological properties, film-forming solutions, and on water vapor permeability, solubility, and opacity of films. *Starch-Stärke*, *64*(1), 27-36.
63. Jansson, A., & Järnström, L. (2005). Barrier and mechanical properties of modified starches. *Cellulose*, *12*(4), 423-433.

64. Ben Arfa, A., Preziosi-Belloy, L., Chalier, P., & Gontard, N. (2007). Antimicrobial paper based on a soy protein isolate or modified starch coating including carvacrol and cinnamaldehyde. *Journal of agricultural and food chemistry*, *55*(6), 2155-2162.
65. Margaritis, A., & Zajic, J. E. (1978). Mixing, mass transfer, and scale-up of polysaccharide fermentations. *Biotechnology and bioengineering*, *20*(7), 939-1001.
66. Garcıa-Ochoa, F., Santos, V. E., Casas, J. A., & Gómez, E. (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology advances*, *18*(7), 549-579..
67. Sutherland, I. W. (1981). Xanthomonas polysaccharides—Improved methods for their comparison. *Carbohydrate Polymers*, *1*(2), 107-115.
68. Holzwarth, G. (1976). Conformation of the extracellular polysaccharide of Xanthomonas campestris. *Biochemistry*, *15*(19), 4333-4339.
69. Jeanes, A., Pittsley, J. E., & Senti, F. R. (1961). Polysaccharide B-1459: a new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation. *Journal of Applied Polymer Science*, *5*(17), 519-526.
70. Ross-Murphy, S. B., Morris, V. J., & Morris, E. R. (1983). Molecular viscoelasticity of xanthan polysaccharide. In *Faraday Symposia of the Chemical Society* (Vol. 18, pp. 115-129). Royal Society of Chemistry.
71. Lecourtier, J., Chauveteau, G., & Muller, G. (1986). Salt-induced extension and dissociation of a native double-stranded xanthan. *International Journal of Biological Macromolecules*, *8*(5), 306-310.
72. Morris, E. R., Rees, D. A., Young, G., Walkinshaw, M. D., & Darke, A. (1977). Order-disorder transition for a bacterial polysaccharide in solution. A role for polysaccharide conformation in recognition between Xanthomonas pathogen and its plant host. *Journal of Molecular Biology*, *110*(1), 1-16.
73. Nilsson, S., Piculell, L., & Joensson, B. (1989). Helix-coil transitions of ionic polysaccharides analyzed within the Poisson-Boltzmann cell model. 1. Effects of polyion concentration and counterion valency. *Macromolecules*, *22*(5), 2367-2375.
74. Liu, W., & Norisuye, T. (1988). Order–Disorder conformation change of xanthan in 0.01 M aqueous sodium chloride: Dimensional behavior. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, *27*(10), 1641-1654.
75. Christensen, B. E., & Smidsrød, O. (1991). Hydrolysis of xanthan in dilute acid: Effects on chemical composition, conformation, and intrinsic viscosity. *Carbohydrate research*, *214*(1), 55-69.
76. Kitamura, S., Takeo, K., Kuge, T., & Stokke, B. T. (1991). Thermally induced conformational transition of double-stranded xanthan in aqueous salt solutions. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, *31*(11), 1243-1255.
77. Rochefort, W. E., & Middleman, S. (1987). Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. *Journal of Rheology*, *31*(4), 337-369.
78. Milas, M., & Rinaudo, M. (1984). On the existence of two different secondary structures for the xanthan in aqueous solutions. *Polymer Bulletin*, *12*(6), 507-514.
79. Muller, G., & Lecourtier, J. (1988). Temperature-induced extension and dissociation of native Xanthan. *Carbohydrate polymers*, *9*(3), 213-225.

80. Norton, I. T., Goodall, D. M., Frangou, S. A., Morris, E. R., & Rees, D. A. (1984). Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide. *Journal of Molecular Biology*, *175*(3), 371-394.
81. Milas, M., & Rinaudo, M. (1986). Properties of xanthan gum in aqueous solutions: role of the conformational transition. *Carbohydrate Research*, *158*, 191-204.
82. Muller, G., Aurhourrache, M., Lecourtier, J., & Chauveteau, G. (1986). Salt dependence of the conformation of a single-stranded xanthan. *International Journal of Biological Macromolecules*, *8*(3), 167-172.
83. Stephen, A. M. (Ed.). (1995). *Food polysaccharides and their applications* (Vol. 67). CRC press.
84. Carnali, J. O. (1991). A dispersed anisotropic phase as the origin of the weak-gel properties of aqueous xanthan gum. *Journal of Applied Polymer Science*, *43*(5), 929-941.
85. Richardson, R. K., & Ross-Murphy, S. B. (1987). Non-linear viscoelasticity of polysaccharide solutions. 2: Xanthan polysaccharide solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, *9*(5), 257-264.
86. Candia, J. L. F., & Deckwer, W. D. (1999). Effect of the nitrogen source on pyruvate content and rheological properties of xanthan. *Biotechnology progress*, *15*(3), 446-452.
87. Cosgrove, T. (2005). Colloid science: Principles, methods and applications. Blackwell publishing limited.
88. Goodwin, J. (2009). *Colloids and interfaces with surfactants and polymers*. John Wiley & Sons.
89. Nussinovitch, A. (2010). *Polymer macro-and micro-gel beads: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
90. Tuason Jr, D. C., & McGinley, E. J. (1994). *U.S. Patent No. 5,366,742*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
91. Hassan, S. F., & Gupta, M. (2005). Enhancing physical and mechanical properties of Mg using nanosized Al 2 O 3 particulates as reinforcement. *Metallurgical and Materials Transactions A*, *36*(8), 2253-2258.
92. Mark, J. E. (1996). Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. *Polymer Engineering & Science*, *36*(24), 2905-2920.
93. Novak, B. M. (1993). Hybrid nanocomposite materials—between inorganic glasses and organic polymers. *Advanced Materials*, *5*(6), 422-433.
94. Vaia, R. A., & Giannelis, E. P. (2001). Polymer nanocomposites: status and opportunities. *MRS bulletin*, *26*(5), 394-401.
95. Mabrouk, A. B. (2011). *Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
96. Flandin, L., Cavaillé, J. Y., Bidan, G., & Brechet, Y. (2000). New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: processing and properties. *Polymer Composites*, *21*(2), 165-174..

97. Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*, *50*(8), 962-1079.
98. Seveyrat, L., Lebrun, L., Jomaa, M. M., Wongtimnoi, K., Liu, Q., Guiffard, B., ... & Guyomar, D. (2013). Influence of the type of carbon nanocharges on the dielectric, mechanical and electroactive properties of polyurethane composites films. *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, *15*(11-12), 1346-1351.
99. Lin, F., Xiang, Y., & Shen, H. S. (2017). Temperature dependent mechanical properties of graphene reinforced polymer nanocomposites–a molecular dynamics simulation. *Composites Part B: Engineering*, *111*, 261-269.
100. Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, *28*(1-2), 1-63.
101. Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *31*(10), 2493-2498.
102. Messersmith, P. B., & Giannelis, E. P. (1995). Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *33*(7), 1047-1057.
103. Saleh, N. B., Pfefferle, L. D., & Elimelech, M. (2008). Aggregation kinetics of multiwalled carbon nanotubes in aquatic systems: measurements and environmental implications. *Environmental science & technology*, *42*(21), 7963-7969.
104. Zhang, C., Tjiu, W. W., Fan, W., Yang, Z., Huang, S., & Liu, T. (2011). Aqueous stabilization of graphene sheets using exfoliated montmorillonite nanoplatelets for multifunctional free-standing hybrid films via vacuum-assisted self-assembly. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(44), 18011-18017.
105. Viswanathan, V., Laha, T., Balani, K., Agarwal, A., & Seal, S. (2006). Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *54*(5-6), 121-285.
106. Angles, M. N., & Dufresne, A. (2000). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, *33*(22), 8344-8353.
107. Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahim, G., Karimi, A. N., & Dufresne, A. (2008). Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European polymer journal*, *44*(8), 2489-2498.
108. Sweedman, M. C., Tizzotti, M. J., Schäfer, C., & Gilbert, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate polymers*, *92*(1), 905-920..
109. Sato, T., Norisuye, T., & Fujita, H. (1984). Double-stranded helix of xanthan: dimensional and hydrodynamic properties in 0.1 M aqueous sodium chloride. *Macromolecules*, *17*(12), 2696-2700.
110. Rowe, R. C., Sheskey, P., & Quinn, M. (2009). *Handbook of pharmaceutical excipients*. Libros Digitales-Pharmaceutical Press.

111. McLaren, C., Corey, L., Dekket, C., & Barry, D. W. (1983). In vitro sensitivity to acyclovir in genital herpes simplex viruses from acyclovir-treated patients. *Journal of Infectious Diseases*, *148*(5), 868-875.
112. CASTEL, B. (1995). Mise en forme des solides. 1. Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, *3*(J3380), J3380-1.
113. Berne, B. J., & Pecora, R. (2000). *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. Courier Corporation.
114. Stepanek, P. (1993). Data analysis in dynamic light scattering. *The Method and Some Applications*, 177-241.
115. Thirumalai, C., Vignesh, M., & Balaji, R. (2017, April). Data analysis using Box and Whisker plot for Lung Cancer. In *2017 Innovations in Power and Advanced Computing Technologies (i-PACT)* (pp. 1-6). IEEE.
116. Nguyen, T. B. (2014). *Structure and Rheology of complex liquids and gels containing polysaccharides and proteins* (Doctoral dissertation, Le Mans).
117. Vergnes, B., Della Valle, G., & Colonna, P. (2003). Rheological properties of biopolymers and applications to cereal processing..
118. Persoz, B. (1969). *La Rhéologie: recueil de travaux des sessions de perfectionnement, Institut national des sciences appliquées, Lyon* (Vol. 3). Masson.
119. Bouton, J. (2001). Les mesures rhéologiques, complexes mais pas insurmontable. *Mesures, 736*, 81-86.
120. Hasani, M., Cranston, E. D., Westman, G., & Gray, D. G. (2008). Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. *Soft Matter*, *4*(11), 2238-2244.
121. Sullender, W. M., Arvin, A. M., Diaz, P. S., Connor, J. D., Straube, R., Dankner, W., ... & Chapman, S. (1987). Pharmacokinetics of acyclovir suspension in infants and children. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, *31*(11), 1722-1726.
122. Sarfaraz, K. N. (2019). *handbook of pharmaceutical manufacturing formulations: Volume Five, Over...-the-counter Products*. CRC PRESS.
123. Sandhu, K. S., Sharma, L., & Kaur, M. (2015). Effect of granule size on physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of native and 2-octenyl-1-ylsuccinylated potato starch prepared by dry heating under different pH conditions. *LWT-Food Science and Technology*, *61*(1), 224-230.
124. Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of cereal science*, *39*(2), 151-165.
125. Bai, Y., & Shi, Y. C. (2011). Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin. *Carbohydrate Polymers*, *83*(2), 520-527.
126. Bai, Y., Shi, Y. C., Herrera, A., & Prakash, O. M. (2011). Study of octenyl succinic anhydride-modified waxy maize starch by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, *83*(2), 407-413.
127. Chang, F., He, X., Fu, X., Huang, Q., & Qiu, Y. (2014). Preparation and characterization of modified starch granules with high hydrophobicity and flowability. *Food chemistry*, *152*, 177-183.

128. Sui, Z., Huber, K. C., & BeMiller, J. N. (2013). Effects of the order of addition of reagents and catalyst on modification of maize starches. *Carbohydrate polymers*, *96*(1), 118-130.
129. Bello-Flores, C. A., Nuñez-Santiago, M. C., San Martín-Gonzalez, M. F., BeMiller, J. N., & Bello-Pérez, L. A. (2014). Preparation and characterization of octenylsuccinylated plantain starch. *International journal of biological macromolecules*, *70*, 334-339.
130. Tesch, S., Gerhards, C., & Schubert, H. (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*, *54*(2), 167-174.
131. Sweedman, M. C., Tizzotti, M. J., Schäfer, C., & Gilbert, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate polymers*, *92*(1), 905-920.
132. Wu, B. C., & McClements, D. J. (2015). Microgels formed by electrostatic complexation of gelatin and OSA starch: Potential fat or starch mimetics. *Food Hydrocolloids*, *47*, 87-93.
133. Nono, M., Lalouette, L., Durand, D., & Nicolai, T. (2011). Cluster formation and phase separation in mixtures of sodium κ-carrageenan and sodium caseinate. *Food hydrocolloids*, *25*(4), 743-749.
134. Nilsson, L., & Bergenståhl, B. (2007). Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *308*(2), 508-513.
135. Li, C., Fu, X., Luo, F., & Huang, Q. (2013). Effects of maltose on stability and rheological properties of orange oil-in-water emulsion formed by OSA modified starch. *Food Hydrocolloids*, *32*(1), 79-86.
136. Ntawukulilyayo, J. D., De Smedt, S. C., Demeester, J., & Remon, J. P. (1996). Stabilisation of suspensions using sucrose esters and low substituted n-octenylsuccinate starch-xanthan gum associations. *International journal of pharmaceutics*, *128*(1-2), 73-79.
137. Krstonošić, V., Dokić, L., & Milanović, J. (2011). Micellar properties of OSA starch and interaction with xanthan gum in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, *25*(3), 361-367.
138. Krstonošić, V., Dokić, L., Nikolić, I., & Milanović, M. (2015). Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, *45*, 9-17.
139. Nash, W., Pinder, D. N., Hemar, Y., & Singh, H. (2002). Dynamic light scattering investigation of sodium caseinate and xanthan mixtures. *International Journal of Biological Macromolecules*, *30*(5), 269-271.
140. Rodd, A. B., Dunstan, D. E., & Boger, D. V. (2000). Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate polymers*, *42*(2), 159-174.
141. Cao, Z., & Zhang, G. (2014). Insight into dynamics of polyelectrolyte chains in salt-free solutions by laser light scattering and analytical ultracentrifugation. *Polymer*, *55*(26), 6789-6794.
142. Zhu, J., Li, L., Chen, L., & Li, X. (2013). Nano-structure of octenyl succinic anhydride modified starch micelle. *Food Hydrocolloids*, *32*(1), 1-8.
143. Desplanques, S., Grisel, M., Malhiac, C., & Renou, F. (2014). Stabilizing effect of acacia gum on the xanthan helical conformation in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, *35*, 181-188.
144. Goodwin, J. W., & Hughes, R. W. (2008). *Rheology for chemists: an introduction*. Royal Society of Chemistry.

145. Williams, P. A., Day, D. H., Langdon, M. J., Phillips, G. O., & Nishinari, K. (1991). Synergistic interaction of xanthan gum with glucomannans and galactomannans. *Food Hydrocolloids*, *4*(6), 489-493.
146. Desplanques, S., Grisel, M., Malhiac, C., & Renou, F. (2014). Stabilizing effect of acacia gum on the xanthan helical conformation in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, *35*, 181-188.
147. Dário, A. F., Hortêncio, L. M., Sierakowski, M. R., Neto, J. C. Q., & Petri, D. F. (2011). The effect of calcium salts on the viscosity and adsorption behavior of xanthan. *Carbohydrate Polymers*, *84*(1), 669-676.
148. Ali, N., Zaman, A., & Sajid, M. (2014). Unsteady blood flow through a tapered stenotic artery using Sisko model. *Computers & Fluids*, *101*, 42-49.
149. Brunchi, C. E., Morariu, S., & Bercea, M. (2014). Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: salt addition effect. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *122*, 512-519.
150. Rochefort, W. E., & Middleman, S. (1987). Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. *Journal of Rheology*, *31*(4), 337-369.
151. Yao, X., Qi, X., He, Y., Tan, D., Chen, F., & Fu, Q. (2014). Simultaneous reinforcing and toughening of polyurethane via grafting on the surface of microfibrillated cellulose. *ACS applied materials & interfaces*, *6*(4), 2497-2507.
152. Ahsan, H. M., Zhang, X., Li, Y., Li, B., & Liu, S. (2019). Surface modification of microcrystalline cellulose: Physicochemical characterization and applications in the Stabilization of Pickering emulsions. *International journal of biological macromolecules*, *132*, 1176-1184.
153. Miao, C., & Hamad, W. Y. (2013). Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, *20*(5), 2221-2262.
154. Trache, D., Hussin, M. H., Chuin, C. T. H., Sabar, S., Fazita, M. N., Taiwo, O. F., ... & Haafiz, M. M. (2016). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *93*, 789-804.
155. Hindi, S. S. Z. (2017). Microcrystalline cellulose: the inexhaustible treasure for pharmaceutical industry. *Nanoscie. Nanotech. Res*, *4*(1), 17-24..
156. Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., & Tajvidi, M. (2018). Cellulose nanomaterials—Binding properties and applications: A review. *Molecules*, *23*(10), 2684.
157. Sahin, H. T., & Arslan, M. B. (2008). A study on physical and chemical properties of cellulose paper immersed in various solvent mixtures. *International journal of molecular sciences*, *9*(1), 78-88.
158. Yaginuma, Y., & Kijima, T. (2006). Effects of microcrystalline cellulose on suspension stability of cocoa beverage. *Journal of dispersion science and technology*, *27*(7), 941-948.
159. Nsor-Atindana, J., Chen, M., Goff, H. D., Zhong, F., Sharif, H. R., & Li, Y. (2017). Functionality and nutritional aspects of microcrystalline cellulose in food. *Carbohydrate Polymers*, *172*, 159-174.
160. Dujardin, E., Blaseby, M., & Mann, S. (2003). Synthesis of mesoporous silica by sol–gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. *Journal of materials chemistry*, *13*(4), 696-699.
161. Pan, Y., Liu, Y., Cheng, Q., Celikbag, Y., Via, B. K., Wang, X., & Sun, R. (2016). Surface coating of microcrystalline cellulose with surfactants and paraffin wax. *European Journal of Wood and Wood Products*, *74*(5), 763-765.

162. De Menezes, A. J., Siqueira, G., Curvelo, A. A., & Dufresne, A. (2009). Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, *50*(19), 4552-4563..
163. Goffin, A. L., Raquez, J. M., Duquesne, E., Siqueira, G., Habibi, Y., Dufresne, A., & Dubois, P. (2011). From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisker-filled polylactide-based nanocomposites. *Biomacromolecules*, *12*(7), 2456-2465.
164. Fleer, G. J. (2010). Polymers at interfaces and in colloidal dispersions. *Advances in colloid and interface science*, *159*(2), 99-116.
165. Jenkins, P., & Snowden, M. (1996). Depletion flocculation in colloidal dispersions. *Advances in colloid and interface science*, *68*, 57-96.
166. Butchosa, N., & Zhou, Q. (2014). Water redispersible cellulose nanofibrils adsorbed with carboxymethyl cellulose. *Cellulose*, *21*(6), 4349-4358.
167. Lowys, M. P., Desbrieres, J., & Rinaudo, M. (2001). Rheological characterization of cellulosic microfibril suspensions. Role of polymeric additives. *Food Hydrocolloids*, *15*(1), 25-32.
168. Myllytie, P., Holappa, S., Paltakari, J., & Laine, J. (2009). Effect of polymers on aggregation of cellulose fibrils and its implication on strength development in wet paper web. *Nord Pulp Pap Res J*, *24*(2), 125-134.
169. Sweedman, M. C., Tizzotti, M. J., Schäfer, C., & Gilbert, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate polymers*, *92*(1), 905-920.
170. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting, & World Health Organization. (2015). *Evaluation of Certain Food Additives: Seventy-ninth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (Vol. 79). World Health Organization.
171. Krstonošić, V., Dokić, L., & Milanović, J. (2011). Micellar properties of OSA starch and interaction with xanthan gum in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, *25*(3), 361-367.
172. Ezzeroug, K., Moulai-Mostefa, N., & Hadjsadok, A. (2018). Rheology, dynamic light scattering and physicochemical characterization of octenyl succinic anhydride (OSA) modified starch in aqueous solution. *Journal of food science and technology*, *55*(11), 4485-4491.
173. Tester, F. R., Karkalas, J., & Qui, X. (2004). El almidón composición, estructura fina y la arquitectura. *Ciencia cereales*, 151-165.
174. Xie, X. S., Liu, Q., & Cui, S. W. (2006). Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. *Food Research International*, *39*(3), 332-341.
175. Brownsey, G. J., & Ridout, M. J. (1985). Rheological characterization of microcrystalline cellulose dispersions: Avicel RC 591. *International Journal of Food Science & Technology*, *20*(2), 237-243.
176. Moulai-Mostefa, N., Khalladi, R., & Nedjhioui, M. (2007). An investigation into the interactions between a polymer and a surfactant using viscosity, conductivity and surface tension measurements. In *Annales de chimie (Paris. 1914)* (Vol. 32, No. 5, pp. 421-429).
177. Sovilj, V. J., & Petrović, L. B. (2006). Influence of hydroxypropylmethyl cellulose–sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability. *Carbohydrate polymers*, *64*(1), 41-49.

178. Onesippe, C., & Lagerge, S. (2008). Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *317*(1-3), 100-108.
179. Hiranphinyophat, S., Asaumi, Y., Fujii, S., & Iwasaki, Y. (2019). Surface grafting polyphosphoesters on cellulose nanocrystals to improve the emulsification efficacy. *Langmuir*, *35*(35), 11443-11451.
180. Tang, J., Lee, M. F. X., Zhang, W., Zhao, B., Berry, R. M., & Tam, K. C. (2014). Dual responsive pickering emulsion stabilized by poly [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] grafted cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*, *15*(8), 3052-3060.
181. Berglund, K. D., Przybycien, T. M., & Tilton, R. D. (2003). Coadsorption of sodium dodecyl sulfate with hydrophobically modified nonionic cellulose polymers. 1. Role of polymer hydrophobic modification. *Langmuir*, *19*(7), 2705-2713.
182. Ureña-Benavides, E. E., Ao, G., Davis, V. A., & Kitchens, C. L. (2011). Rheology and phase behavior of lyotropic cellulose nanocrystal suspensions. *Macromolecules*, *44*(22), 8990-8998.
183. Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2012). Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions. *Langmuir*, *28*(49), 17124-17133.
184. Yahoum, M. M., Moulai-Mostefa, N., & Le Cerf, D. (2016). Synthesis, physicochemical, structural and rheological characterizations of carboxymethyl xanthan derivatives. *Carbohydrate polymers*, *154*, 267-275.