

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de la formulation

Intitulé du mémoire

**Elaboration et Caractérisation d'un nano composite
Application à la formulation d'émulsions simples**

Présenté par : Encadré par :

- Benhelima Selma
- Driss Rabia

Pr. Moulai Mostefa Nadji
Co-Encadré par :

M^{me}. BoulhaiaImene

Année universitaire 2016/2017

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

**A celle qui ma donnée la vie, exemple de douceur et tendresse qui a été toujours avec moi par ses conseils et ses implications et qui est toujours présente pour mes études et se soucis de mon avenir ; merci de trimer sans relâche pour faire note bonheur .en fin merci tour simplement d'être ma mère*

**A l'homme qui a sacrifié sa vie pour mener mes études à termes par son encouragement, au plus présent et plus adorable des pères.*

**A mes chères soeurs et frères l'expression de mon amour interminable, mon immense gratitude et mon profond respect*

**A mes adorables amies Sarra, Merwa, Hasna, Rabia et à tous mes amies je remercie pour tous les rires et les joyeux et bons moments qu'on a passés ensemble.*

**A tous mes camarades et à toute la promotion 2016/2017.*

Selma.

Dédicace

Avant tout je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la patience pour continuer mon parcours...

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents qui m'ont encouragé et soutenus durant la période de mes études. Que dieu les protège.

A ma chère sœur Fairouz .

A mes frères Abdelmadjid, Mohamed et Moussa.

A Ma binôme Selma.

A Mes chers amis Samira, Lamiss, Meriem, Waffa, Abderrezek

Ooussama, Mohamed, Noureddine et tous mes proches et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur sollicitude pour accomplir ce travail

Rabia

Remerciements

Nous tenons à saisir cette occasion et adresser nos profonds remerciements qui vont tout d'abord à Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage et la patience pour avoir pu réaliser ce travail.

Nous remercions notre encadreur, le Professeur Moulai-Mostefa, pour son suivi, pour ses précieux conseils et son orientation ficelée tout au long de

Nous remercions également notre co-encadreur, Mme Boulhaia Imene, pour nous avoir proposé, suivi et orienté tout au long de ce travail.

Nos remerciements s'adressent aux responsables et aux personnels du département et, en particulier au Docteur Hadj Sadok, pour ses précieux conseils et sa gentillesse. Nous remercions également Mr Boutoumi, qui par sa compréhension et son aide, on a pu accomplir ce travail de recherche

Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire de recherche à l'université de Blida ainsi qu'au laboratoire de recherche Matériaux et Environnement de l'université de Médéa, nous tenons à présenter nos sincères remerciements à tout le personnel de ces laboratoires pour leur aide sans laquelle ce travail n'aurait pas pu voir le jour

Finalement, nous exprimons chaleureusement notre profonde gratitude à nos familles qui nous soutenu et encouragé. Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد مركب تجاري نانومتري مماثل للمركب تجاري و ذلك باستعمال بلورات السليلوز المغلفة بالنشاء المعدل كيميائيا و يتم تحليل المواد الأولية عن طريق عدة تقنيات.تم إجراء الدراسة المرفولوجية عن طريق المجهر الضوئي ليزر حجم الحبيبات الجافة و ذلك للحصول على الحجم الكلي للحبيبة مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أجل الحصول على نوع الروابط المكونة للمادة و أخيرا نقوم بتحضير مستحلبات من نوع (ماء في الزيت) المستقرة بواسطة الحبيبات الصلبة التي تم دراسة استقرارها في ما بعد تمت دراسة استقرار هذه المستحلبات عن طريق خصائصها الفيزيوكيميائية والريولوجية و المرفولوجية و المجهرية للحصول على القطيرات بعد إعدادها.

الكلمات المفتاحية:النشأوسيتنيليسوسينيكاللامائية،مستحلب،مركبناو،الاستقرار

Résumé :

L'objectif de ce travail est de formuler un nano composite similaire a un produit commercial « Avicel », utilisant des cristaux de cellulose enrobés avec un amidon modifié. La caractérisation des matières premières s'est effectuée avec l'utilisation de différentes analyses. L'analyse morphologique a été réalisée par microscopie optique, la granulométrie laser par voie sèche a été utilisée pour la détermination des diamètres de particules et l'analyse infrarouge pour la détermination des types de liaisons des éléments constitutifs de la matière. Les produits ainsi obtenus ont été utilisés pour la formulation d'émulsions simples de type huile-dans-eau (H/E) stabilisées par des particules solides (OSA-Cel). La caractérisation des émulsions a été effectuée grâce à la détermination des propriétés physico-chimiques, rhéologique et aux observations au microscope optique en combinaison avec une analyse granulométrique par voie liquide après formulation.

Mots clés : Amidon OSA, OSA-Cel, Avicel, Nano composite, Emulsion, Rheologie, Stabilité.

Abstrat :

The objective of this work was to formulate a nano composite similar to a commercial product "Avicel", using cellulose crystals coated with modified starch. The characterization of the raw materials was carried out using different analyses. Morphological analysis was carried out by an optical microscope, a dry laser granulometer was used to determine the diameter and infrared analysis to determine the types of bonds of the constituent elements of the material. Finally, The obtained products were used for the preparation of oil-in-water (O/W) emulsions stabilized by solid particles (OSA-Cel). The characterization of the emulsions was carried out by the determination of physicochemical, rheological properties and the observations under the light microscope in combination with a particle size analysis by liquid route after formulation.

Key words: OSA starch, OSA-Cel, Avicel, Nano composite, Emulsion, Rheology, Stability.

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des symboles

Liste de la figure

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.1. Introduction.....	01
I.2. Cellulose.....	01
I.2.1. Définitions.....	01
I.2.2. Structure et chimie.....	02
I.3. Nano-cellulose.....	02
I.3.1. Introduction.....	02
I.3.2. Nanocristaux de cellulose.....	03
I.3.3. Cellulose nanofibrillée.....	03
I.3.4. Nanocellulose bactérienne.....	04
I.4. Notions sur les gels de polymères.....	04
I.4.1. Introduction.....	04
I.4.2. Différents types de gels.....	05
I.4.2.1. Gels chimiques.....	05
I.4.2.2. Gels physiques.....	06
I.5. Avicel gel.....	06
I.5.1. Définitions.....	06
I.5.2. Structure et fonctions.....	07
I.6. Notions sur les émulsions.....	08
I.6.1. Définitions.....	08
I.6.2. Différents types d'émulsions.....	08
I.6.3. Mécanismes de déstabilisation d'une émulsion.....	09
I.6.3.1. Crémage et sédimentation.....	09
I.6.3.2. Murissement d'Ostwald.....	10
I.6.3.3. Coalescence.....	10
I.6.3.4. Flocculation.....	11

I.6.4. Mécanismes de stabilisation des émulsions.....	11
I.6.4.1. Stabilisation électrostatique.....	12
I.6.4.2. Stabilisation stérique.....	12
I.6.5.Emulsifiants.....	13
I.7.Amidon modifié.....	15
I.7.1. Introduction.....	15
I.7.2. Amidon octenyl succinique anhydre (Amidon OSA).....	15
Chapitre II : Matériels et Méthodes	
II.1. Introduction.....	17
II.2.Matériels.....	17
II.2.1.Appareillages.....	17
II.2.2.Réactifs et matières premières.....	17
II.3. Elaboration de l'OSA-CEL.....	18
II.3.1. Hydrolyse avec acide sulfurique64%.....	18
II.3.2. Lavage de la suspension.....	19
II.3.3. Élimination des traces d'acide.....	19
II.3.4.Désulfatation.....	19
II.3.5. Enrobage de la NCC avec l'Amidon OSA.....	20
II.4. Méthodes d'analyse la matière première.....	21
II.4.1.Spectrophotométrie Infra-rouge.....	21
II.4.2. Mesures Tensiométrique.....	21
II.4.3. Etude rhéologique.....	21
II.4.4. Conductimétrie.....	22
II.4.5.Effet du pH sur l'Osacel et l'Avicel.....	23
II.4.6. Détermination de la distribution granulométrique pas microscopie optique et par exploitation du logiciel IMAGEJ.....	23
II.5. Formulation des émulsions.....	25
II.5.1. Introduction.....	25
II.5.2.Mode de préparation.....	26
II.5.3. Méthodes de caractérisation.....	27
II.5.3.1. Etude macroscopique.....	27

II.5.3.2. Analyse granulométrique.....	27
II.5.3.3. Analyse rhéologique.....	27

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction.....	28
III.2. Caractérisation de la matière première.....	28
III.2.1 Analyse par spectrophotométrie d'absorption infrarouge.....	31
III.2.2. Analyse granulométrique par voie sèche.....	34
III.2.3. Distribution granulométrique par voie liquide.....	35
III.2.4. Analyse par conductimétrie.....	36
III.2.5. Etude physicochimique.....	38
III.2.6. Etude rhéologique.....	40
III.2.7. Propriétés thermo-rhéologiques.....	43
III.1.8. Effet de pH.....	44
III.3. Caractérisation des émulsions.....	46
III.3.1 Etude Macroscopique.....	46
III.3.2 Analyse granulométrique des gouttelettes d'huile.....	46
III.3.2.1 Etude Microscopique.....	46
III.3.2.2. Distribution granulométrique des émulsions à base d'Avicel et d'OSA-Cel.....	48
III.3.3. Analyse rhéologique.....	50
Conclusion.....	53

Conclusion

L'objectif de ce travail était de formuler et de caractériser un agent émulsifiant et stabilisant sous forme de particules solides « OSA-Cel » similaire à un produit commercial « Avicel » utilisé dans la formulation des émulsions pharmaceutiques, cosmétiques ou agroalimentaires.

Ce travail a permis de préparer tout d'abord des nanocomposites en utilisant un procédé chimique en se basant sur l'hydrolyse avec l'acide sulfurique, la raison de cette étape et de minimiser la taille des particules en passant au grade colloïdal, après cette étape, on a procédé à une désulfatation dans le but de neutraliser les nanocristaux de cellulose suivi par un test conductimétrique pour s'assurer de la disparition totale des ions SO_3^- et avoir une même charge que le produit de référence.

On a procédé également à une lyophilisation dans laquelle des liaisons hydrogène fortes se forment.

Les produits obtenus ont subi plusieurs tests de caractérisation pour vérifier la validité des procédés utilisés tels que :

- La granulométrie par voie sèche pour s'assurer de la diminution de la cellulose.
- la spectroscopie infra-rouge pour comparer les liaisons entre l'OSA-Cel et le produit de référence.
- Les tests de Microscopie optique pour la détermination de la morphologie des particules.
- Les mesures de tensiométrie pour la détermination des CMC pour l'OSA-Cel et Avicel.
- Les effets du pH et celui de la Température sur la stabilité des produits.

L'obtention d'émulsions stables nécessite l'utilisation d'une homogénéisation à haute pression dont le rôle est de diminuer la taille des globules et des tests rhéologiques pour connaître les concentrations optimales suffisantes de l'Avicel et l'OSA-Cel.

Enfin, on a formulé et caractérisé les émulsions par des tests Macroscopique, Microscopique, rhéologique et granulométrique par voie liquide à l'aide d'un logiciel imageJ.

Les résultats obtenus ont montré que les procédés utilisés ont été couronnés de succès, la rhéologie a permis d'identifier les concentrations optimales pour stabiliser les émulsions, la granulométrie par voie liquide également montré que les gouttelettes d'OSA-Cel sont plus grandes que celles de l'Avicel.

Liste des symboles

μm : Micromètre.

nm : Nanomètre.

$^{\circ}\text{C}$: Degré Celsius.

η : Viscosité dynamique.

η_{app} : Viscosité apparente.

η_0 : Viscosité a un taux de cisaillement nul.

η_{∞} : Viscosité a un taux de cisaillement infini.

τ_{seuil} : Contrainte de cisaillement.

τ_c : Contrainte seuil d'écoulement.

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

n : Indice de loi de puissance.

K : Indice de consistance.

R^2 : coefficient de corrélation.

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1. Des cellules végétales aux microfibrilles de cellulose	01
Figure I.2. Structure chimique de la cellulose avec ses extrémités réductrice et non réductrice	02
Figure I.3. Représentation schématique de la cellulose nanofibrillée et de l'individualisation des nanocristaux cellulosiques a partir de microfibrillescellulose.....	03
Figure I.4. Structure générale d'un gel de polymère [GEN 1979].....	04
Figure I.5. Particule en poudre colloïdales.....	07
Figure I.6. Cellulose microcristalline colloïdale avicel entièrement pipière (activée).....	08
Figure I.7. Les deux types d'émulsion simple.....	09
Figure I.8. Les deux types d'émulsion double.....	09
Figure I.9. Phénomènes de sédimentation et de crémage.....	10
Figure I.10. Phénomène de murrissement d'ostwsald.....	10
Figure I.11. Phénomène de coalescence.....	10
Figure I.12. Phénomène de floculation.....	11
Figure I.13. Schématisation de la stabilisation électrostatique.....	12
Figure I.14. Schématisation de la stabilisation stérique.....	12
Figure I.15. Structure chimique de l'amidon OSA.....	16

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1. Montage de la réaction.....	18
Figure II.2. Photos de centrifugeuse.....	19
Figure II.3. Chambre de lyophilisation.....	20

Figure II.4. Photo de spectrophotomètre infrarouge bruketensor II	21
Figure II.5. Rhéomètre Anton PaarModular Compact Rhéomètre MCR 302.....	22
Figure II.6. Conductimètre HANNA.....	23
Figure II.7. Etapes de transformation et simulation de la photo microscopique pour déterminer la distribution granulométrique	25
Figure II.8. Représentation schématique du protocole de formulation des émulsions.....	26

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1. Schéma du principe de la dégradation de la CMF par la Méthode chimique et la Méthode physique.....	29
Figure III.2. Schéma réactionnel de la fixation des groupements sulfate sur la région cristalline de la cellulose.....	30
Figure III.3. Spectres IR de la suspension de NCC après hydrolyse.....	31
Figure III.4. Spectres IR de la suspension de l'Avicel.....	32
Figure III.5. Spectres IR de la suspension MCC	32
Figure III.6. Spectres IR de la suspension NCC après désulfatation.....	33
Figure III.7. Distribution granulométrique de la MCC.....	34
Figure III.8. Distribution granulométrique de l'Avicel.....	35
Figure II.9. Images microscopiques des différents échantillons.....	35
Figure III.10. Courbe de titrage conductimétrique après hydrolyse.....	37
Figure III.11. Courbe de titrage conductimétrique après désulfatation.....	38
Figure III.12. Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration d'OSA.....	39
Figure III.13. Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration d'OSA- Cel.....	39
Figure III.14. Courbe d'écoulement de l'OSA-Cel.....	41
Figure III.15. Courbe d'écoulement de l'Avicel.....	41

Figure III.16. Effet de la température sur le module d'élasticité G'	43
Figure III.17. Courbe de variation du pH de l'avicel en fonction du volume d'HCl.....	44
Figure III.18. Courbe de variation du pH de l'OSA-Cel à différents volumes d'HCl.....	45
Figure III.19. Photos macroscopiques des émulsions formulées avec l'Avicel et l'OSA-Cel.....	46
Figure III.20. Photo microscopique de l'émulsion à base de l'Avicel (0.55%).....	47
Figure III.21. Photo microscopique de l'émulsion à base de l'OSA-Cel (1.5%).....	47
Figure III.22. Distribution granulométrique des émulsions à base d'Avicel.....	48
Figure III.23. Distribution granulométrique des émulsions à base d'OSA-Cel.....	49
Figure III.24. Courbes d'écoulement de l'émulsion avec l'Avicel 0.55%.....	50
Figure III.25. Courbes d'écoulement de l'émulsion avec l'OSA-Cel.....	51

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographiques

Tableau I.1. Exemples de nanoparticules et microparticules d'origine biologique utilisées pour la stabilisation d'émulsion de Pickering de type huile-dans-eau.....14

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1. Les Diamètres moyens des différents échantillons.....36

Tableau III.2. Représentation des paramètres rheologique.....42

Tableau III.3. Valeurs caractéristiques de la distribution granulométrique.....49

Tableau III.4. Représentation des paramètres de l'émulsion avec l'Avicel et l'OSA-Cel.....52

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.1. Introduction :

Ce chapitre sera composé de trois parties. Dans le premier, nous présenterons notre matière première qui est la cellulose et le nano cellulose spécialement avec ces trois types. Dans le seconde, nous définirons les gels que nous aurons quand on dissous l'avicel dans l'eau. Dans le troisième partie, on parlera sur les émulsions, aussi nous présenterons l'émulsifiant et l'OSA qu'on a utilisé pour formuler notre agent stabilisant.

I.2. Cellulose :

I.2.1. Définitions :

La cellulose est un polymère linéaire constitué d'unités glucose reliées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques. Ces liaisons osidiques confèrent à la cellulose une structure tridimensionnelle très résistante par le biais d'un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire. De ce fait, la cellulose possède une structure partiellement cristalline rigide peu réactive et est de plus insoluble dans de nombreux solvants conventionnels. La cellulose possède ainsi des régions cristallines organisées en microfibrilles (Figure I-1) ainsi que des zones dites amorphes, beaucoup plus réactives [22].

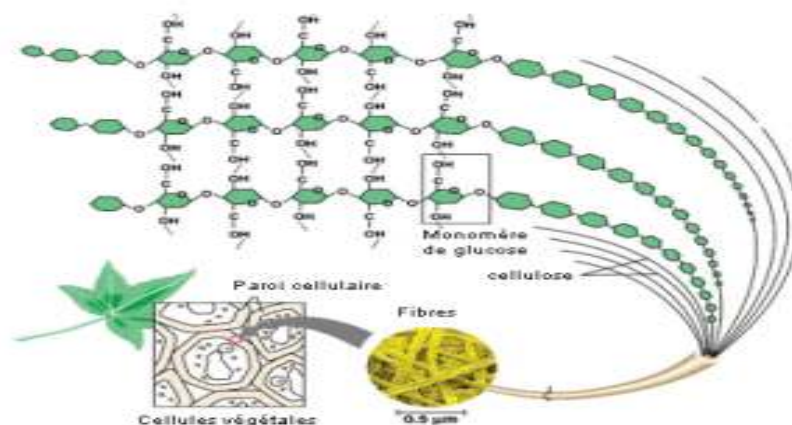


Figure I.1. Des cellules végétales aux microfibrilles de cellulose

I.2.2. Structure et chimie :

Du point de vue chimique, la cellulose est un homo-polysaccharide formé par la répétition d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU), reliées entre elles par des liaisons glycosidiques. On obtient dans ce cas un enchaînement d'unités cellobioses (2 unités AGU), reliées entre elles par une liaison en β -1,4 entre leurs carbones C1 et C4 respectifs (**Figure I.2**). Deux types d'unités AGU existent en bout de chaîne, une extrémité réductrice qui se présente sous forme d'un aldéhyde ou d'un hémiacétal en C1, et une extrémité non réductrice de type alcool en C4 [27].

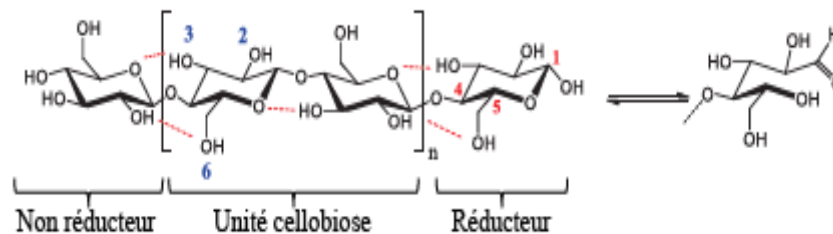


Figure I.2. Structure chimique de la cellulose avec ses extrémités réductrice et non réductrice.

I.3. Nano-cellulose :

I.3.1. Introduction :

Les éléments cellulosiques individuels ayant un diamètre dans la gamme des nanomètres (<100 nm) sont appelés Nanocellulose. Selon les conditions de production, qui influencent les dimensions, la composition et les propriétés, la nanocellulose peut être divisée en trois grandes catégories [3], comme le montre la Figure I.3.

- nanocristaux de cellulose (CNC) ou moustaches;
- nanofibrillés Cellulose (NFC)
- nanocellulose bactérienne (BNC)

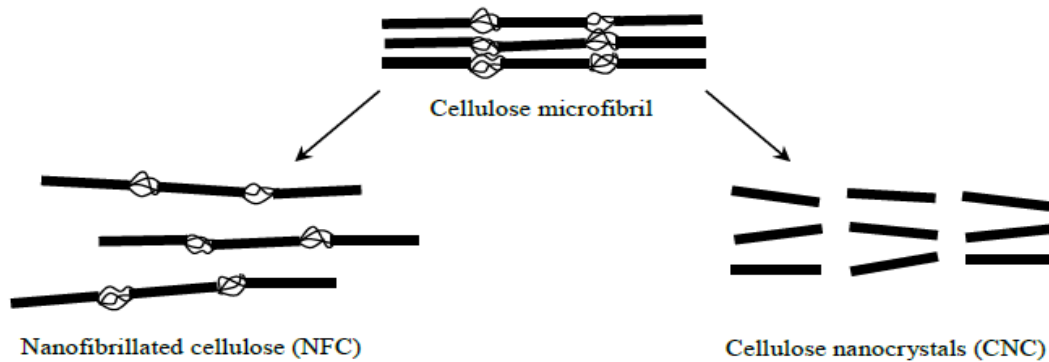


Figure I.3. Représentation schématique de la cellulose nanofibrillée et de l'individualisation des nanocristaux cellulosiques à partir de microfibrilles de cellulose

I.3.2. Nanocristaux de cellulose :

La CNC, autrement connue sous le nom de whiskers de cellulose, a d'abord été produite par Rånby (1949) en utilisant de l'acide hydrolyse des fibres de cellulose dans des suspensions aqueuses. Dans cette méthode, l'acide sulfurique (H_2SO_4) est couramment utilisé, ce qui dégrade les régions amorphes de cellulose et feuilles cristallines. Par un tel traitement, une CNC en forme de tiges avec des groupes sulfate à leur surface est produite. Leur morphologie dépend généralement de la source de cellulose. Typiquement, des nanocristaux de diamètre variant entre 3 et 35 nm et des longueurs de 0.05 à 4 μm sont produits [28].

I.3.3. Cellulose nanofibrillée :

La NFC comme nouveau matériau cellulosique a été introduite par Turbak et al. [29,30] qui ont produit de la nanocellulose avec les dimensions latérales dans la gamme du nanomètre en passant la pâte de bois de résine aqueuse par un homogénéisateur à haute pression. Durant ce traitement, les réseaux de nanofibrilles, ayant à la fois des domaines cristallins et amorphes, sont produits avec des forces de cisaillement élevées. Ils possèdent un rapport d'aspect élevé et un comportement semblable à un gel dans l'eau, ils sont pseudoplastiques et thixotropes [31].

Selon les conditions de traitement, les fibres de cellulose peuvent être désintégrées en NFC avec les dimensions de l'ordre de 3 nm, représentant des fibrilles élémentaires, à

des dizaines de nanomètres, ce qui correspond à des microfibrilles. Typiquement, les NFC ont un diamètre de 5 à 50 nm et une longueur de quelques micromètres[32,33].

I.3.4. Nano cellulose bactérienne :

La BNC (Bacterial Nano cellulose), ou simplement cellulose bactérienne (BC), est la cellulose de haute pureté générée par des souches bactériennes de gluconacétobacter dans des milieux de culture aqueux contenant une source de sucre. Le temps de ce processus varie de quelques jours à deux semaines [34]. La BNC a la même composition chimique que la cellulose végétale ; Cependant, elle est exempte de groupes fonctionnels autres que les groupes hydroxyle, par exemple carboxyle ou carbonyle, qui sont habituellement introduits dans le bois ou la cellulose dérivée de plantes pendant le processus de purification.

La BNC est également libre et ne contient pas d'autres polymères, comme la lignine, les hémicelluloses ou la pectine. La BNC est assemblée en structures hiérarchiques de nanofibrilles d'une largeur de 10 nm et d'une longueur supérieure à 2 μm [35]. Elle a un DP dans la plage de 3000 à 9000 et un indice de cristallinité de 80 à 90%.

I.4. Notions sur les gels de polymères :

I.4.1. Introduction :

Un gel consiste en un réseau polymère tridimensionnel de chaînes flexibles dans un milieu (la plupart du temps liquide, mais parfois gazeux), avec la structure générale possible illustrée sur la Figure I.4.



Figure I.4. Structure générale d'un gel de polymère [GEN1979].

Cas d'un gel chimique (1) ; Enchevêtrements de chaînes (2) ; Boucles (3) ;
Chaînes pendantes (4).

On considérera que les gels sont des réseaux 3D de polymères gonflés par des liquides (solvants) ; ce gonflement a généralement lieu jusqu'à un certain degré sans dissolution [YAM2001]. L'état d'un gel ayant absorbé une grande quantité de solvant se situe entre solide et liquide, et ses propriétés changent du liquide visqueux au solide élastique en fonction de la composition chimique. La gélification est le résultat de liaisons plus ou moins fortes entre chaînes de polymères. Ces liaisons peuvent être de nature chimique ou physique selon le type de gel observé [4].

I.4.2. Différents types de gels :

Plusieurs méthodes de classification des gels existent [OSA2001]. Elles sont au nombre de trois :

- ✚ classification basée sur les liquides qui remplissent le réseau tridimensionnel ;
- ✚ classification basée sur les polymères qui forment le gel ;
- ✚ classification basée sur le type de liaisons qui forment le réseau polymère.

C'est ce dernier type de classification que nous développerons ici. Les deux grands types de liaisons capables de former un réseau polymère sont de nature chimique et physique. C'est pourquoi on parle généralement de « gel chimique » et de « gel physique ».

Les gels chimiques sont obtenus par réaction chimique formant des liaisons covalentes, alors que les gels physiques peuvent résulter de liaisons hydrogène, de liaisons ioniques ou encore d'enchevêtrements de chaînes de polymères. Enfin, une troisième catégorie est appelée « gel temporaire » et correspond à un réseau formé par des jonctions non permanentes. Elle peut recouvrir la catégorie des gels physiques. [4]

I.4.2.1. Gels chimiques :

Les gels formés par liaisons chimiques covalentes sont irréversibles car ils ne peuvent pas être détruits.

La création de réseaux polymères par liaison chimique covalente peut être effectuée selon deux méthodes différentes :

- ✓ formation de réseau et polymérisation simultanées (a)

✓ formation de réseau par réaction chimique après synthèse de chaînes polymères linéaires**(b)**

Deux mécanismes de réaction propres peuvent entraîner la formation d'un gel chimique selon :

- polymérisation par addition radicalaire ou anionique de composés vinyliques.
- Polycondensation de composés multifonctionnels. Dans le cas de la réaction d'addition, c'est généralement la polymérisation radicalaire qui est utilisée [4].

I.4.2.2. Gels physiques :

Un réseau qui utilise des forces secondaires (liaisons hydrogène, force ionique, formation de chélates) est facile à créer, mais il manque généralement de stabilité. En fait, ils ne sont stables que dans une condition thermodynamique donnée. Dans la plupart des cas, les gels physiques forment des gels dits « réversibles », car ils peuvent être détruits par simple changement de température [HAQ1993, KOB1999], pH, ou composition du solvant. De nombreux gels de polymères naturels appartiennent à cette catégorie. Par exemple, l'Agar ou encore la gélatine gélifient quand la température est abaissée, mais reprennent un état de dissolution au chauffage [4].

I.5. Avicel gel :

I.5.1. Définitions :

L'avicel cellulose est une cellulose microcristalline (MCC). Cette cellulose est très pure; elle ne contient pas de lignine et d'hémicelluloses et elle est constituée de microcristaux de cellulose pure. Un tel échantillon de cellulose a un degré de polymérisation relativement faible (DP)[5].

Le MCC colloïdal peut servir comme un véhicule pour la dispersion et peut également être utilisé comme un colloïde protecteur [6]. La Figure I.5 illustre le schéma d'une particule en poudre colloïdale.

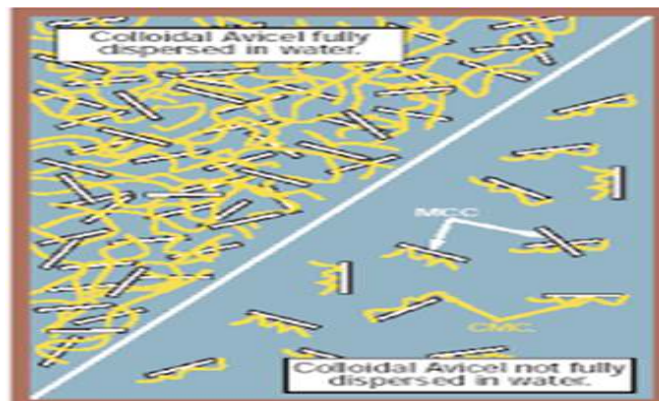


Figure I.5. Particules en poudre colloïdales

Par ailleurs, il faut signaler que des particules de poudre de 30 μm de diamètre contiennent généralement 600 millions d'Avicel RC microcristaux et, une particule de 1 μm contient environ 23 000 de microcristaux.

I.5.2. Structure et fonctions

La microcristalline de la cellulose est liée avec des chaînes de CMC soluble pour former des particules de poudre en forme de maille.

En raison de la petite taille des microcristaux (environ 60% des cristaux sont inférieurs à 0,2 μm), il existe un grand nombre de microcristallines emballés dans chaque particule de poudre.

Le grand nombre de petites particules microcristaux contribue à promouvoir :

- ✓ un taux de réglage plus uniforme,
- ✓ une stabilité de la suspension,
- ✓ une élégance de la formulation,
- ✓ une absence d'emballage difficile.

En présence d'eau et de cisaillement doux, les particules de poudre Avicel RC gonflent et forment une dispersion de microcristaux de cellulose, créent une structure en treillis stable à utiliser dans la formulation de suspensions et d'émulsions (Figure I.6).

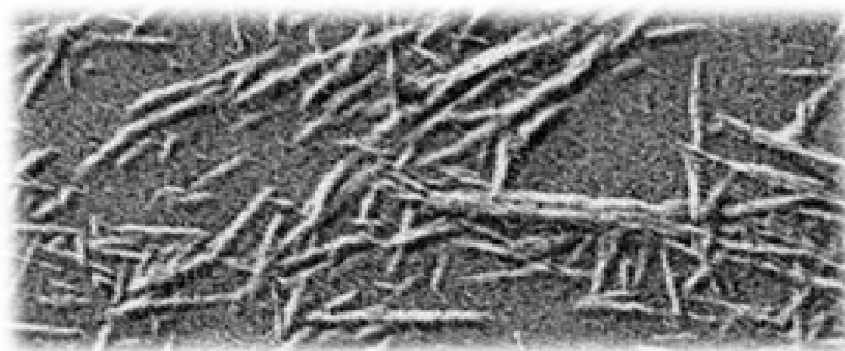


Figure I.6. Cellulose microcristalline colicoïdale d'Avicel

I.6. Notions sur les émulsions :

I.6.1. Définitions :

Une émulsion est une dispersion d'un liquide dans un autre, les deux liquides étant non miscibles entre eux, le plus souvent de l'eau et de l'huile. La dispersion d'une phase dans une autre nécessite la création d'interfaces coûteuses en énergie. Pour que l'état dispersé demeure dans le temps, il faut ajouter au système un agent émulsifiant qui va s'adsorber à l'interface eau – huile, abaisser la tension interfaciale et permettre ainsi de limiter cinétiquement la séparation de phases[7]. Ces agents émulsifiants peuvent être de différentes natures : des agents tensioactifs, de fines particules solides ou bien des biopolymères, qui vont ainsi conférer des propriétés particulières à l'interface et jouer un rôle fondamental dans la stabilisation de l'émulsion. Cette dernière peut être fluide, crémeuse ou même gélifiée, ce qui permet d'explorer une large gamme de textures. [1]

I.5.2. Différents types d'émulsions :

Il existe deux types d'émulsions, simples et multiples.

Les émulsions simples : sont constituées d'une phase dispersée dans une phase continue, et sont de type huile-dans-eau (H/E) si la phase continue est constituée d'un

liquide polaire associé, il s'agit d'ordinaire d'eau ou d'une solution aqueuse (Figure I.7). Dans le cas inverse, cette émulsion est appelée eau-dans-huile (E/H) [1].

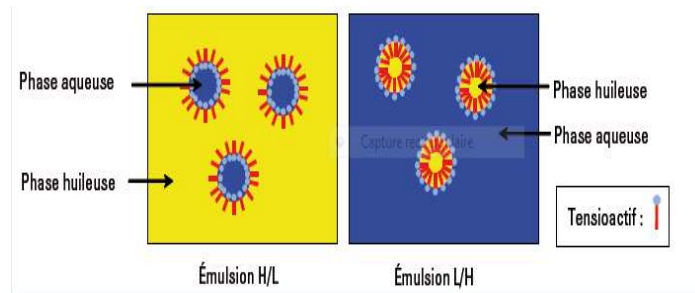


Figure I.7. Les deux types d'émulsion simple

Les émulsions multiples : consistent en une émulsion simple dispersée dans une phase continue externe. Elles sont alors du type E/H/E ou H/E/H (Figure I.8) [1].

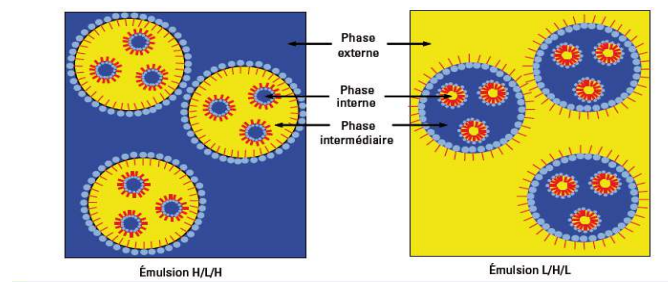


Figure I.8. Types d'émulsions doubles

I.6.3. Mécanismes de déstabilisation d'une émulsion :

Les émulsions sont par définition des systèmes instables qui peuvent se déstabiliser suivant plusieurs mécanismes réversibles ou non. Parmi ces mécanismes, on cite :

I.6.3.1. Crémage et sédimentation :

Le crémage ou la sédimentation résultent de la différence de densité entre la phase aqueuse et la phase huileuse. La phase émulsifiée se concentre alors soit au-dessus, dans le cas du crémage, soit en dessous de la phase continue, dans le cas de la sédimentation (Figure I.9). Ce processus intervient lorsque les forces de gravité dominent l'agitation thermique [7].

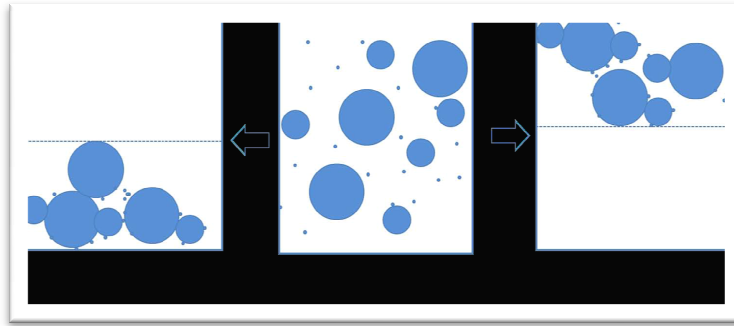


Figure I.9. Phénomènes de sédimentation et de crémage

I.6.3.2. Murissement d'Ostwald :

C'est un mécanisme irréversible qui correspond à la diffusion de la phase dispersée des petites gouttes vers les gouttes les plus grosses à travers la phase continue, comme le montre la Figure I.10 [8]. Ce phénomène est causé par la différence de pression de Laplace existant entre gouttes de différentes tailles, la pression étant plus importante dans les petites gouttes qui se vident au profit des plus grosses [7].

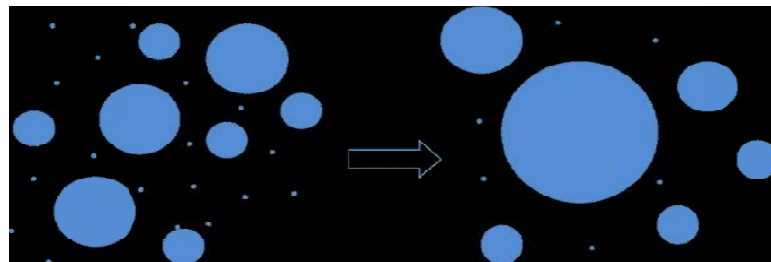


Figure I.10. Mécanismes du mûrissement d'Ostwald

I.6.3.3. Coalescence :

La coalescence est un phénomène de dégradation irréversible des émulsions. Lors de la coalescence, deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former la plus grosse goutte (Figure I.11). Il y a progressivement démixtion de la phase dispersée.

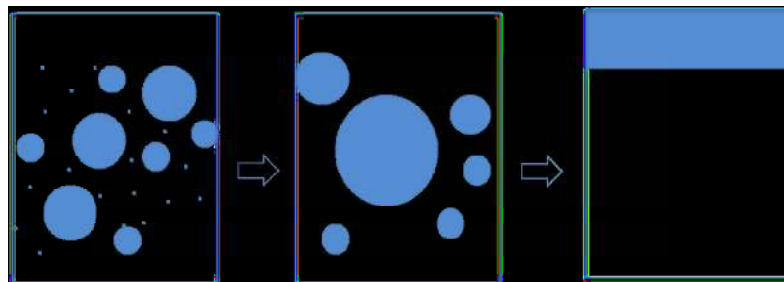


Figure I.11. Phénomène de coalescence

I.6.3.4. Flocculation :

Elle correspond à l'agrégation de gouttes sans rupture du film interfacial, provoquée par la présence de forces attractives (Figure I.12).

. On distingue plusieurs cas de la flocculation :

- La flocculation par interaction de Lifshitz – Van der Waals mettant en jeu l'énergie interfaciale des liquides.
- La flocculation par déplétion, induite par la présence de micelles ou de polymères, intervient entre deux gouttes trop proches.
- La flocculation par pontage est provoquée par l'adsorption de polymères de haute masse moléculaire à l'interface des gouttes [1].

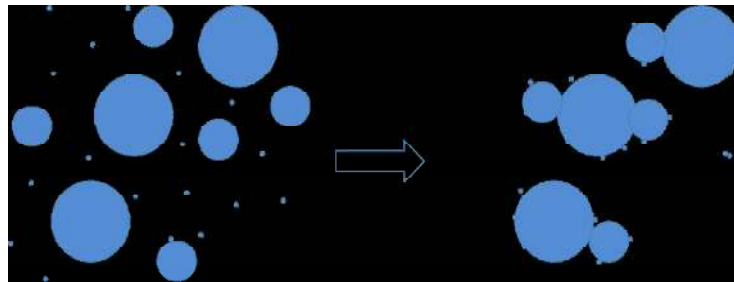


Figure I.12. Phénomène de flocculation

I.6.4. Mécanismes de stabilisation des émulsions :

Le concept de stabilisation de Pickering repose sur un principe extrêmement simple : les particules dispersées s'adsorbent à l'interface liquide-liquide et forment une barrière à la coalescence par un mécanisme stérique.

L'efficacité de cette protection dépend de la densité d'empilement de ces particules à l'interface mais aussi de la force de désorption minimale nécessaire au détachement de ces particules de l'interface. L'efficacité de la stabilisation stérique dépend du mouillage des particules [15].

Il existe deux types de stabilisation d'une émulsion, à savoir une stabilisation électrostatique et une stabilisation stérique.

I.6.4.1. Stabilisation électrostatique :

Les forces attractives de Van der Waals, couplées au mouvement Brownien, sont à l'origine de la floculation des colloïdes. Pour obtenir des suspensions cinétiquement stables, on peut avoir recours à des particules chargées ; dans un milieu polaire tel que l'eau, les paires d'ions se dissocient et les contre-ions forment avec les surfaces chargées une double couche électrochimique, comme le montre la Figure I.13[9].

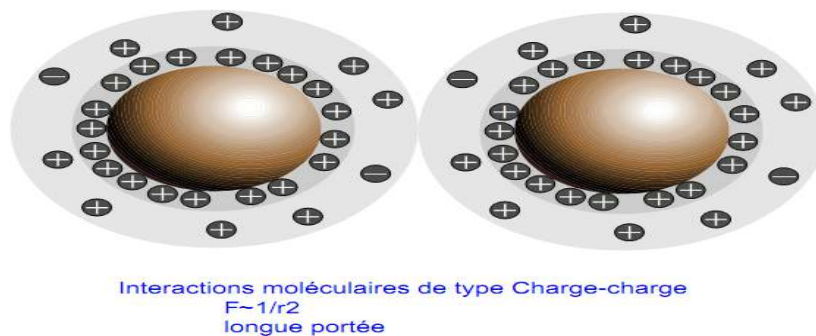


Figure I.13. Schématisation de la stabilisation électrostatique

I.6.4.2. Stabilisation stérique :

Pour les polymères de poids moléculaire assez élevé, les dimensions de la chaîne sont comparables ou supérieures à la plage de l'attraction. Par conséquent, ils peuvent engendrer une répulsion (Figure I.14). Ces molécules du polymère peuvent être utilisées pour conférer une stabilité. La stabilisation stérique des particules est obtenue par fixation de macromolécules sur les surfaces des particules. La stabilisation due aux couches adsorbées sur la particule dispersée est généralement appelée stabilisation stérique.

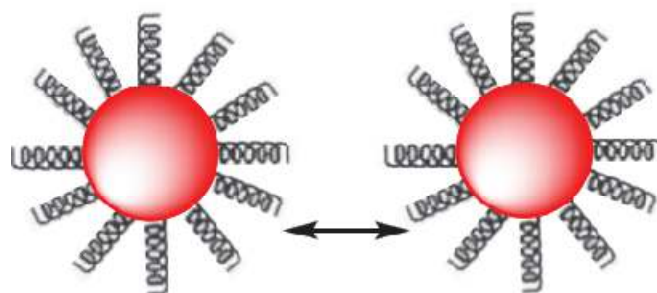


Figure I.14. Schématisation de la stabilisation stérique

I.6.5.Emulsifiants :

Les émulsifiants, appelés parfois émulsionnants, stabilisent l'émulsion. Ce sont des tensioactifs ou agents de surface ; ce sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de caractéristiques différentes, l'une lipophile (qui a une affinité avec les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Ces molécules vont enrober des gouttelettes d'huile appelées micelles, en mettant à leur contact leur partie lipophile, et disperser ces gouttelettes enrobées dans l'eau, en se liant aux molécules d'eau par leur partie hydrophile. Les tensioactifs ne sont pas les seuls types de stabilisants qui peuvent permettre la stabilisation d'une émulsion. Il en existe d'autres, tels que les polymères ou encore les particules solides.

Les particules solides : L'efficacité de Stabilisation d'une émulsion d'un type de particules dépend de la forme et taille de la particule, mais aussi de sa mouillabilité et des interactions qui existent entre particules de même type [18].

Certaines concentrations de particules utilisées favorisent soit l'empilement des particules voire leur floculation à l'interface permettant ainsi un accroissement de la stabilisation de Pickering [19], mais aussi elles peuvent être à l'origine de la formation de ponts inter-gouttelettes [20,21].

Il existe une large gamme de tailles de particules pouvant être utilisées pour la stabilisation de Pickering (Tableau I.1); elles varient du nanomètre au micromètre [22]. Afin de réaliser une stabilisation efficace, il est nécessaire que la taille des particules soit largement inférieure à celle des gouttelettes dont elles stabilisent la surface [23]. Toutefois, aucune corrélation n'a été trouvée entre la taille des particules stabilisatrices et la taille des gouttelettes formées.

En effet, des émulsions grossières de taille millimétrique ont pu ainsi être stabilisées par des particules, phénomène rarement observé avec les tensioactifs classiques[18].

Généralement, la stabilité des émulsions est inversement proportionnelle à la taille des particules, les particules ayant une très petite taille ont une meilleure capacité

d'empilement à l'interface et par conséquent une couche stabilisatrice beaucoup plus homogène [24,25,26].

Jusqu'à présent, la plupart des particules solides utilisées pour stabiliser des émulsions étaient d'origine synthétique (silices, oxydes métalliques, particules de microgels polymériques...). L'utilisation de particules d'origine biologique pourrait constituer une alternative intéressante lorsque les émulsions formulées sont destinées à l'application topique ou orale [15].

Enfin, Les polymères sont également des émulsifiantes efficaces. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique, leur structure pouvant être très variée aussi bien chimiquement qu'architecturalement. Nous distinguons les homopolymères, formés à partir d'un seul type de monomère, des copolymères composés d'au moins deux monomères différents. Contrairement aux tensioactifs classiques, les polymères créent une répulsion stérique importante entre les gouttes, ce qui permet de stabiliser des émulsions sur des temps longs avec des concentrations faibles en émulsifiant. De plus, grâce à leur masse molaire élevée, ils sont généralement considérés comme moins toxiques que les tensioactifs [7].

Nano/micro	Type de particules	Taille des particules	Références
Nanoparticules	Nanocristaux de Cellulose	850 nm × 10 nm	Kalashnikova, Bizot, Cathala and Capron (2011) Zoppe et al. (2012)
	Particules de flavonoïdes	~100 nm	Luo et al. (2011)
	Nanocristaux de chitine	240 nm × 20 nm	Tzoumaki et al. (2011)
Microparticules	Protéines de soja (produites par spray drying)	~5 µm	Paunov et al. (2007) Yussof and Murray (2011)
	Particules d'amidon hydrophobes	0.5-15 µm	Marku et al. (2012) Timgren et al. (2011)
	Particules de spores	~20 µm	Murray et al. (2011) Binks, Clint, Mackenzie, Simcock and Whitby (2005); Binks, Boa, Kibble, Mackenzie and Roche (2011)
	Bactéries		Dorobantu et al. (2004)

Tableau I.1. Exemples de nanoparticules et microparticules d'origine biologique utilisées pour la stabilisation d'émulsion de Pickering de type huile-dans-eau

I.7.Amidon modifié :

I.7.1. Introduction :

Les amidons modifiés sont des amidons qui ont été changés soit physiquement, chimiquement ou enzymatiquement afin d'améliorer leurs propriétés fonctionnelles (viscosité, apparence et morphologie, résistance aux enzymes...) pour un usage spécifique. Le taux et l'efficacité de n'importe quel procédé de modification d'amidon dépendent de l'origine botanique de l'amidon, de la taille et la structure de ses granules.

Les modifications physiques peuvent conduire à l'amidon gélatinisé, tandis que les modifications chimiques peuvent conduire à divers dérivés d'amidon en fonction du réactif utilisé. Cependant les modifications enzymatiques consistent à utiliser les enzymes industrielles pour la production d'une large gamme de dérivés de bas poids moléculaires à partir de l'amidon.

En général, les amidons sont largement modifiés pour accroître la stabilité du processus et du stockage dans les aliments. Ils peuvent également être utilisés comme stabilisants d'émulsion en ajoutant des chaînes latérales hydrophobes à la molécule d'amidon. Ceci confère à la molécule d'amidon normalement hydrophile un caractère amphiphile.

La plupart des modifications chimiques effectuées sur l'amidon concernent l'amylose. La solubilité de l'amylose dans l'eau est modifiée par greffage de groupements hydrophobes. Parmi les différentes fonctions chimiques qui peuvent substituer les groupements hydroxyles de l'amidon, les plus intéressantes sont les esters comme les amidons octenyl succinique anhydre et les éthers comme les amidons hydroxy propylphosphate[11].

I.7.2. Amidon octenyl succinique anhydre(Amidon OSA) :

L'amidon modifié par l'octenyl succinique anhydre a été breveté par Caldwell et Wurzburg en 1953[36]. La FDA (Food and Drug Administration) a approuvé l'amidon OSA pour l'alimentation en 1972[37]; Il a également été approuvé comme additif alimentaire dans l'UE(1450)[38]. L'amidon OSA est généralement obtenu à partir de la

réaction d'estérification entre les groupes hydroxyle d'amidon et l'acide octenyl succinique anhydre dans des conditions alcalines (Figure I.15).

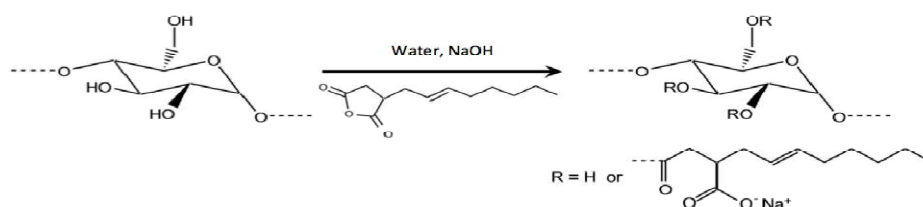


Figure I.15. Structure chimique de l'amidon OSA

Les amidons OSA sont utilisés dans de nombreux produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques comme émulsifiants et stabilisants.

L'utilisation des amidons OSA dans les produits culinaires comme les tartinades à faible teneur en matières grasses offre certains avantages, par exemple, les amidons sont sans cholestérol, contrairement au jaune d'œuf. Du fait que les amidons augmentent la viscosité de la phase continue, une réduction du coût pour le produit final est possible parce que les émulsifiants peuvent agir comme une combinaison d'agents tensioactifs et de stabilisants. Les agents d'émulsification sont des stabilisants colloïdaux, contenant à la fois des fragments stériques [11].

Chapitre II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction :

Ce chapitre sera composé de trois parties. Dans la première, nous présenterons le matériel utilisés dans ce travail et leur utilité. Dans la seconde, nous décrirons la méthode de préparation des nanocomposites de cellulose ainsi que ces différentes techniques de caractérisations. Dans la dernière partie, la méthode de préparer les émulsions que nous avons mises en œuvre. Nous présenterons les techniques qu'on a recouru pour la caractérisation des émulsions que nous avons mises en œuvre.

II.2. Matériels :

II.2.1. Appareillages :

Le matériel suivant a été utilisé pour la conduite des expériences :

- Centrifugeuse (SIGMA3-30K) : elle est utilisée pour le lavage de la suspension de la NCC dans l'eau et H_2SO_4 .
- pH mètre (HANNA instrument) : il est utilisé pour la mesure du pH du surnageant de la suspension de la NCC dans l'eau et H_2SO_4 .
- Conductimètre (HANNA instrument) : il est employé pour la mesure de la variation électrique de l'avicel et l'osa cel dans l'eau
- Homogénéisateur (Ultra turax) : il permet l'agitation et la diminution de la taille des particules (avicel et osa cel) et la taille des gouttelettes dans les émulsions.
- Microscope optique (Microsaustria) : il est employé pour la détermination de la taille des particules et leur morphologie ainsi que la structure des émulsions.
- Rhéomètre Anton (Paar MCR 302) : il est employé pour l'étude du comportement rhéologique des émulsions et des suspensions.
- Spectrophotomètre Infrarouge (BrukertensorII) : il est employé pour la détermination des fonctions présentes dans le produit.
- Tensiomètre : il est utilisé pour la détermination de la tension interfaciale de l'OSA.

II.2.2. Réactifs et matières premières :

- Solution de H_2SO_4 64% : utilisée pour l'hydrolysé de la MCC.

- Solution de HCL 0.1M : pour voir l'effet de l'acide sur l'osa cel et l'avicel.
- Solution de NaOH : utilisée pour la désulfatation de de la NCC.
- Solution d'OSA : utilisée pour l'enrobage de la NCC.
- Huile de soja : utilisée comme phase huileuse pour préparer les émulsions.
- La MCC : utilisée comme réactif pour l'obtention de la NCC.
- La NCC : utilisée comme matière première pour la préparation de l'agent émulsifiant.

II.3. Elaboration de l'OSA-CEL :

Les suspensions de nanocristaux de cellulose sont préparées selon un protocole similaire à celui De Revol et al.[46], Hasani[47]et Boluk[48]. Il consiste en une première étape d'hydrolyse à l'acide sulfurique suivie de plusieurs étapes de lavage, dialyse et une étape de désulfatation.

II.3.1. Hydrolyse avec acide sulfurique64% :

L'hydrolyse est effectuée avec un volume de 1000 ml de solution d'acide sulfurique à 64% massique obtenue par l'ajout goutte à goutte 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 44°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 barreau magnétique. Après 30 min, l'hydrolyse est arrêtée par ajout d'une quantité suffisante d'eau distillée. La figure II.1 décrit le montage expérimental utilisé.

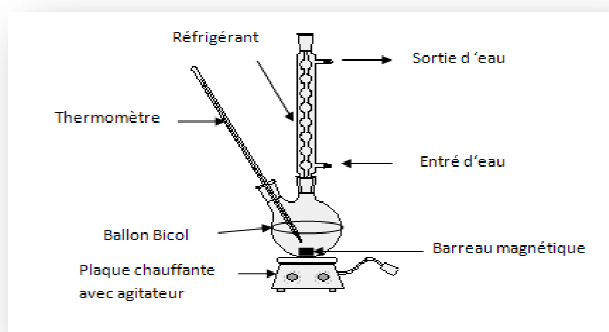


Figure II.1.Montage expérimental du processus réactionnel

II.3.2. Lavage de la suspension :

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 précipité obtenu est ensuite redispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 11 000 tr/min pendant 10 min à l'aide de la centrifugeuse 3-30k de sigma (Figure II.2). Cette étape est répétée 10 fois jusqu'à ce que le pH du liquide surnageant soit proche du pH de l'eau distillée. Les microcristaux constituant le précipité final sont dispersés dans de l'eau distillée.



Figure II.2.Photos de la centrifugeuse utilisée

II.3.3. 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.

II.3.4. Désulfatation :

L'opération est effectuée avec un volume de 500 ml de suspension de NCC 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.3.5. Enrobage de la NCC avec l'Amidon OSA :

- Détermination de la concentration de la suspension de NCC :

La concentration de la suspension a été déterminée par la méthode gravimétrique ; on prend un volume bien défini de la suspension de NCC 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.

- Mélange des matières en suspension :

On mélange la suspension de NCC avec OSA-amidon avec une concentration massique de 10g d'OSA-amidon pour 100 g de NCC. Le mélange doit être placé 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 NCC.

- Lyophilisation :

La lyophilisation consiste à enlever l'eau de la suspension de NCC, à l'aide de la surgélation, puis une évaporation sous vide. Quand on réchauffe de l'eau à l'état solide à très basse pression, l'eau se sublime et passe à l'état gazeux (vapeur d'eau). Cette vapeur qui se libère du produit solide, est capturée grâce à un condenseur ou un piège (Figure II.3). Cette étape a permis de bien fixer l'OSA-amidon sur les particules de NCC par des liaisons hydrogènes très fortes en plus l'enrobage facilite la redispersion des particules de NCC et évite les agrégats non dispersés, après quoi on obtient notre produit final OSA-CEL.

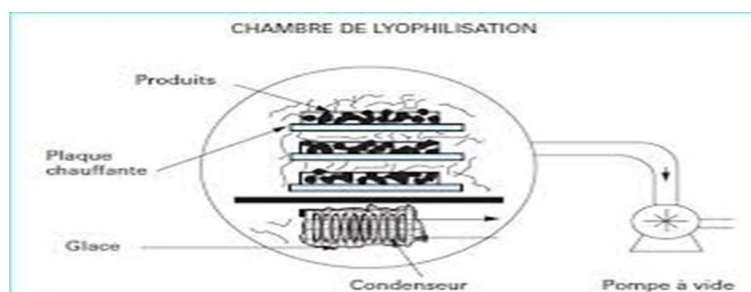


Figure II.3. Chambre de lyophilisation

II.4. Méthodes d'analyse la matière première :

II.4.1. 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 bruketensor II (Figure II.4).



Figure II.4. Photo de spectrophotomètre infrarouge bruketensor II

II.4.2. Mesures Tensiométrique :

Le but de la mesure de la tension de surface est la détermination de la concentration micellaire critique (CMC), ainsi que les propriétés surfaciques des produits utilisés. Les mesures ont été effectuées avec un tensiomètre de type Du Nouy.

II.4.3. Etude rhéologique :

Les mesures ont été effectuées avec un rhéomètre à contrainte et à déformation imposées (Physica MCR 302, Anton Paar) en utilisant une géométrie plaque-plaque (diamètre = 25 mm). L'entrefer utilisé pour cette géométrie est de 1mm, ce qui signifie que les effets d'interface possibles sont très réduits (Figure II.5). La température de mesure était de 20°C. La température a été stabilisée en moins de 1 min.

Pour les tests d'écoulement, la viscosité de cisaillement a été mesurée à taux de cisaillement variant entre 10^{-3} à 10^3 s^{-1} . Les solutions et les suspensions ont été versées directement dans le système de mesure du rhéomètre.



Figure II.5. Rhéomètre Anton Paar MCR 302

II.4.4. Conductimétrie :

Cette technique a pour but la détermination du nombre de groupements sulfate après hydrolyse et après désulfatation de la 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. Cependant après désulfatation, l'absence de l'ester de sulfate protoné a été confirmée par titrage conductimétrique de la NCC avec 0.002MNaOH. On a aussi utilisé cette technique pour déterminer la présence de la charge des ions dans l'avicel et l'osacel et aussi pour voir l'effet de la concentration des deux produits sur l'augmentation ou la diminution de la conductivité.

Le conductimètre utilisé (Figure II.6) est de type Hanna instruments.



Figure II.6. Conductimètre-pH mètre de type HANNA instruments

II.4.5. Effet du pH sur l'Osacel et l'Avicel :

D'abord on mesure le pH des deux solutions Osacel à 1.5% et Avicel à 0.55%. Pour cela, on prépare une solution de HCl à 0.1N et, on ajoute à chaque fois 0.2 ml de la solution d'HCl de telle sorte à avoir des valeurs décroissantes du pH. On suit le changement du pH en utilisant un pH-mètre de type HANNA instruments (Figure II.6).

II.4.6 Effet de température :

Utilisant un rhéomètre on augmente la température jusqu'à 80°C des deux suspensions et on la descend jusqu'à 60°C, on fixe la fréquence et la déformation. Les courbes sont tracées en utilisant le rhéomètre physica MCR302 Anton Paar.

II.4.7. Détermination de la distribution granulométrique par microscopie optique et par exploitation du logiciel 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 pour unité 10µm, sa longueur est de 0.5cm. La deuxième étape est de charger la photo microscopique par le

logiciel IMAGEJ et de la transformer en format 8 bit puis contrastée pour permettre une séparation physique en la phase continue des particules dispersées. Ces dernières sont par la suite simulées à des ellipses pour permettre de calculer leur nombre et leur surface. Sur la Figure II.7, est illustrée les trois étapes de cette transformation graphique.

Les surfaces des ellipses sont leur tour, supposées celles d'une forme circulaire, de laquelle, est alors déterminée 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 i ème 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. 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 boîte de moustache [22] qui permet d'apprécier :

- la valeur médiane de la taille \bar{D} ,
- les valeurs extrêmes exprimées par $\bar{D} \pm SD$, où SD représente l'écart type (standartdeviation)
- les valeurs exceptionnelles (très rares) pouvant être atteintes, définies par la formule : $\bar{D} \pm 1.96 \cdot SD$.

En parallèle, le pourcentage des fréquences cumulées est déterminé, duquel on fait ressortir les 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.

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

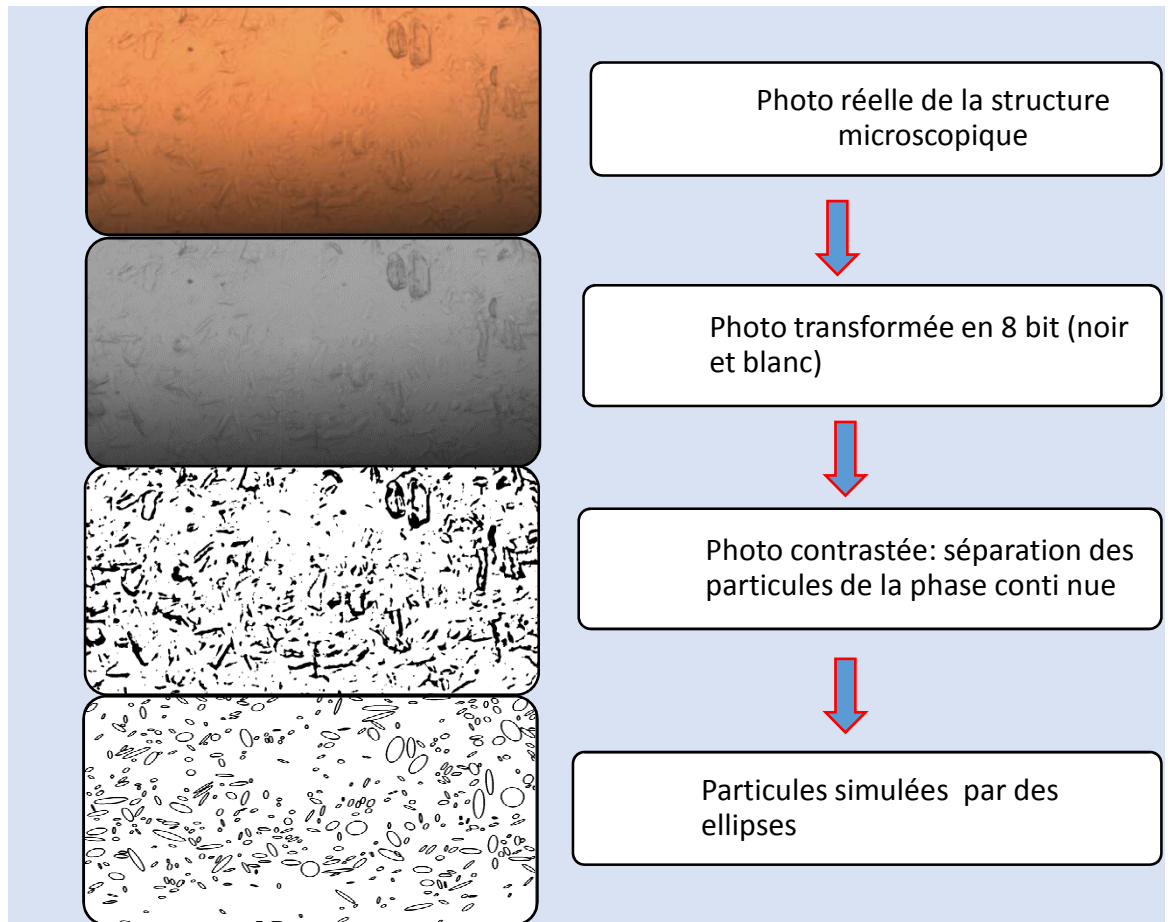


Figure II.7. Etapes de transformation et simulation de la photo microscopique pour déterminer la distribution granulométrique

II.5. Formulation des émulsions :

II.5.1. Introduction :

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 un nombre différent de solutions d'Osa-cel à différentes concentrations (10, 8,6,3,1.5et 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 les concentrations optimales pour l'Osa-cel et l'Avicel sont 1.5% et 0.55%, respectivement.

II.5.2.Mode de préparation :

La phase aqueuse est préparée en mélangeant l'Avicel ou Osa-cel. L'Avicel est dissout dans l'eau chaude à 60°C en présence du conservateur (NaN₃) 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 600tr/min.

Les émulsions préparées sont conservées à température ambiante pour l'étude de stabilité physique. Le protocole opératoire de préparation des émulsions est schématisé dans la Figure II.8.

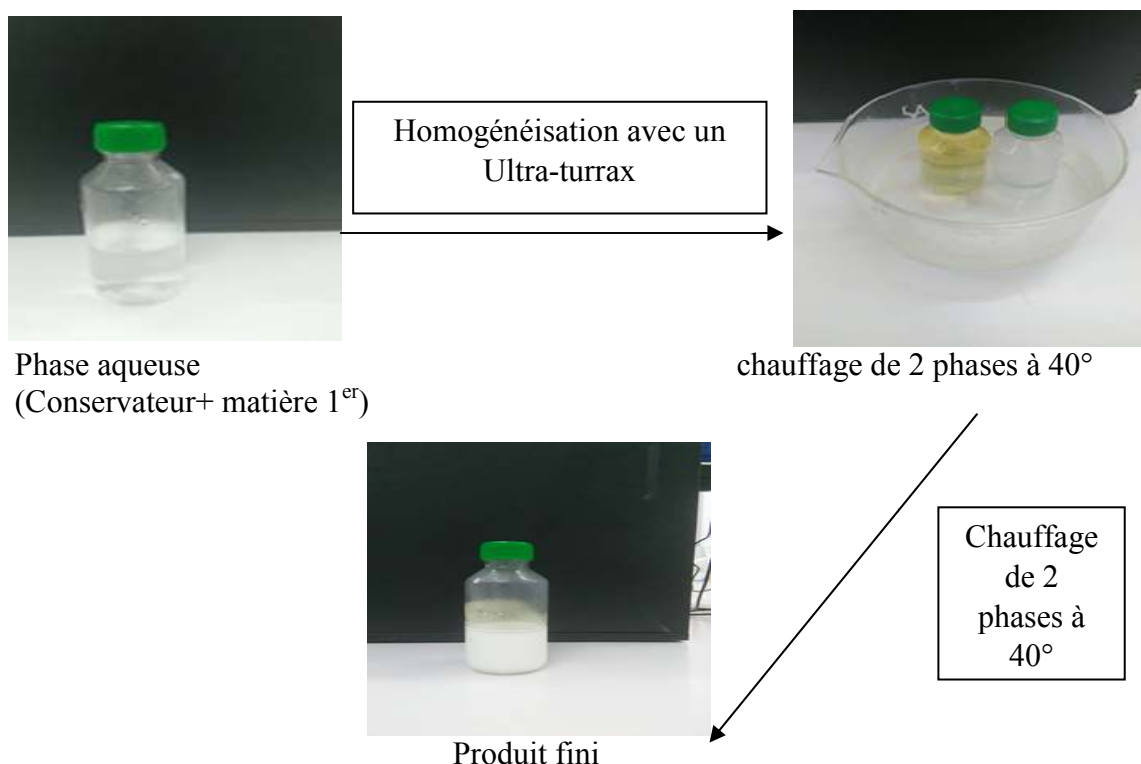


Figure II.8. Représentation schématique du protocole de formulation des émulsions

II.5.3. Méthodes de caractérisation :

II.5.3.1. Etude macroscopique :

C'est un test visuel, donc les émulsions sont placées dans des tubes transparents à température ambiante pour suivre leur stabilité (déphasage) en fonction du temps.

II.5.3.2. Analyse granulométrique :

Les mêmes tests décrits dans II.3.6 sont utilisés pour la détermination de la distribution granulométrique des gouttelettes des émulsions.

II.5.3.3. Analyse rhéologique :

L'étude rhéologique permet de quantifier la viscosité de l'émulsion en fonction des contraintes de cisaillement appliquées. La viscosité qui est généralement renseignée est la viscosité au repos.

La rhéologie est l'étude des écoulements soumis à des contraintes mécaniques. Entre le fluide newtonien (fluide idéal dont la viscosité ne dépend pas du cisaillement) et le solide élastique (solide qui se déforme sous sollicitation, qui reprend sa forme initiale en l'absence de contrainte, mais qui ne s'écoule pas) se situent les fluides viscoélastiques. Les émulsions font partie des fluides au comportement intermédiaire (fluides viscoélastiques). La viscosité de la préparation détermine son conditionnement, son utilisation et certains caractères organoleptiques. La rhéologie est déterminée par la composition et la structure de l'émulsion.

La viscosité dynamique du système est étudiée en imposant une contrainte de cisaillement. En faisant varier la concentration, nous obtenons des rhéogrammes permettant de caractériser le fluide.

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Dans la première partie de cette étude, nous présenterons les résultats de l'étude de caractérisation des matières premières afin d'établir la constitution et l'organisation du produit commercial sous la forme poudre et la forme dispersée. L'analyse morphologique a été réalisée à l'aide d'un microscope optique et, d'un granulomètre laser par voie sèche dans le but de déterminer les diamètres des particules et leurs distributions. L'analyse structurale a été réalisée par spectrophotométrie infrarouge afin de déterminer les types de liaisons des éléments constitutifs de la matière.

Dans une deuxième partie, nous exposerons le protocole expérimental adopté pour la préparation des whiskers de cellulose issus de la cellulose microcristalline. La caractérisation de ces whiskers a été réalisée en recourant à diverses techniques comme celles adoptées pour la matière commerciale. Après l'enrobage, on utilise la tensiométrie pour déterminer l'effet des bâtonnets de cellulose sur les propriétés surfaciques de l'OSA-amidon et la rhéologie pour la détermination du comportement mécanique des dispersions ; pour cela, on applique une vitesse de cisaillement variable et des tests de viscoélasticité par balayage en déformation pour déterminer la rigidité des matières préparées par comparaison avec le produit commercial, et on évalue également l'effet de la température sur le module d'élasticité par chauffage et par refroidissement. L'effet du pH sur le produit commercial et le produit préparé sera également évalué.

Enfin, nous présenterons la méthode de préparation des émulsions ainsi que quelques caractérisations de ces émulsions à base de nanofibres, en se basant sur des travaux antérieurs.

III.2. Caractérisation de la matière première :

Les domaines nanofibrillaires, généralement appelés nanocellulose, sont une matière première prometteuse pour de nouveaux matériaux biologiques en raison de leur forte résistance mécanique, leur rigidité, leur grande surface, leur faible expansion thermique, leur transparence

optique, leur renouvelabilité, leur biodégradabilité, leur faible coût et leur faible toxicité [43]. Les applications potentielles basées sur ces propriétés comprennent leur utilisation comme charge renforçante pour les polymères, les nanocomposites mécaniquement adaptables et les écrans optiques flexibles [43]. Outre leur utilisation comme charge renforçante pour les polymères, les nanocristaux de cellulose (CNC) et les nanofibrilles de cellulose (CNF) ont été utilisés pour fabriquer une large gamme d'autres matériaux fonctionnels [44].

L'hydrolyse acide a été couramment utilisée pour l'extraction de la CNC à partir d'une grande variété de sources, y compris la cellulose microcristalline, la cellulose bactérienne, le coton, le bois, le sisal, les feuilles de pineapple, les fibres de noix de coco, les bananes, la paille de blé, la fibre de coque de pois, les écorces de mûrier, la bagasse, le bambou, et la ramie [45]. Les nanocristaux ont été signalés comme étant en forme de tige (plus communément) ou sphériques [30]. La géométrie de la CNC dépend des conditions du procédé d'hydrolyse acide (Figure III.1).

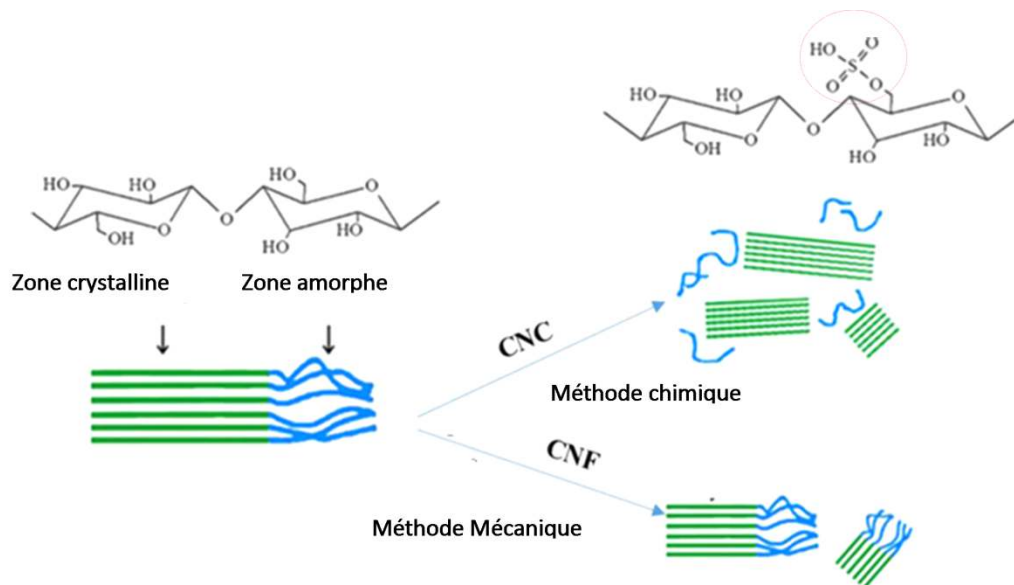


Figure III.1. Schéma du principe de la dégradation de la CMF par la Méthode chimique et la Méthode physique [42]

La cellulose nanofibrille et la cellulose nanocristalline ont été produites par broyage mécanique et par hydrolyse acide conventionnelle, respectivement. L'analyse morphologique a montré que la CNC se compose de faisceaux nanométriques et cristallins uniformes, en forme d'aiguille avec un faible rapport d'aspect tandis que le CNF a des longueurs plus longues, un rapport d'aspect plus élevé et moins uniforme. La CNC a une fraction cristalline plus élevée que le CNF, ce qui est attribué à l'élimination de la partie amorphe de la microfibrille pendant l'hydrolyse acide. Enfin, la distribution de taille obtenue par DLS a révélé que le broyage mécanique a entraîné des gammes micro et nanométriques de CNF, alors que l'hydrolyse acide conduit à une gamme uniforme de nanomètres pour CNC.

Et afin d'obtenir des tailles uniforme de nanomètres on a suivi le procédés chimique par la réaction d'hydrolyse décrite dans la Figure III.2.

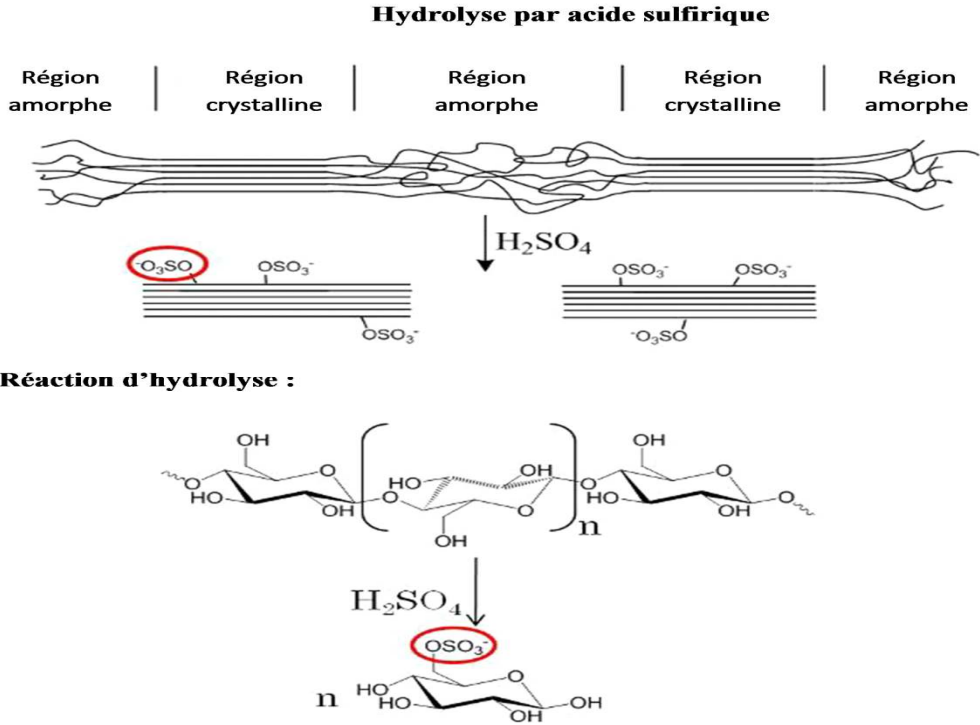


Figure III.2. Schéma réactionnel de la fixation des groupements sulfate sur la région cristalline de la cellulose [42]

III.2.1 Analyse par spectrophotométrie d'absorption infrarouge :

Cette technique analytique a permis d'identifier les différents types de liaisons existantes au sein des produits commerciaux, à savoir l'Avicel, l'hydrocolloïde OSA-Cel, ainsi qu'entre la cellulose nanocristalline et l'OSA.

Les figures III.3, III.4, III.5 et III.6 illustrent les spectres infrarouges (IR) respectivement de l'Avicel, la cellulose microcristalline et de la cellulose nanocristalline après hydrolyse et après

désulfatation, l'hydrocolloïde OSA-Cel et la comparaison du spectre IR de la cellulose nanocristalline avec celui de l'Avicel, puis la comparaison du spectre IR de l'hydrocolloïde avec celui de l'Avicel.

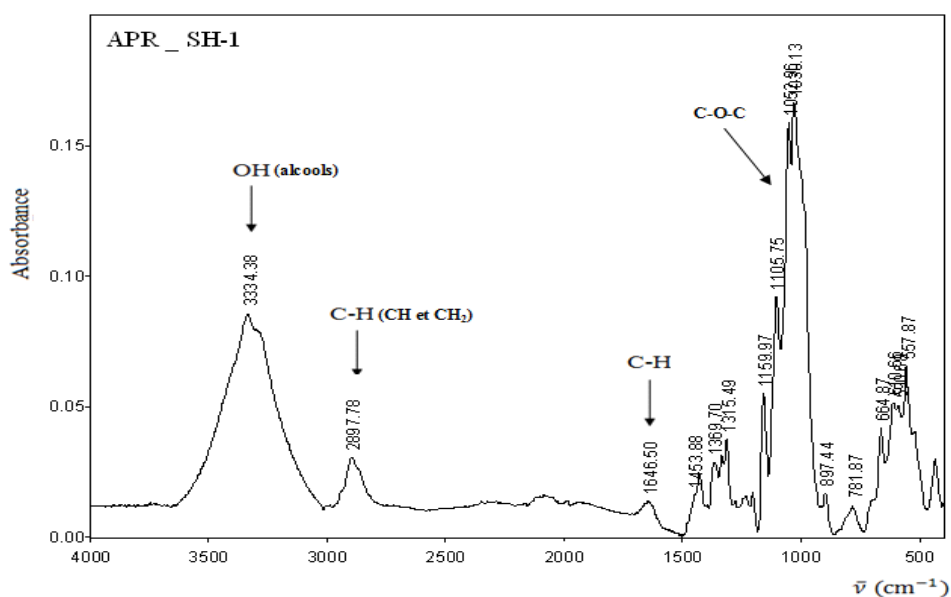


Figure III.3. Spectres IR de la suspension de NCC après hydrolyse

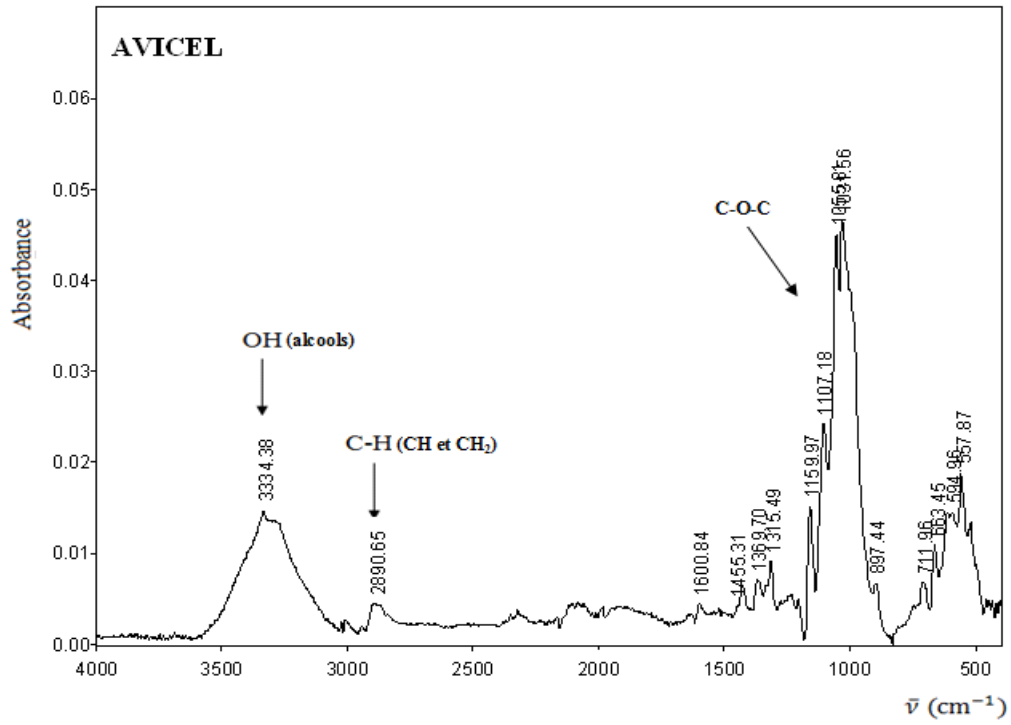


Figure III.4. Spectres IR de la suspension de l'Avicel

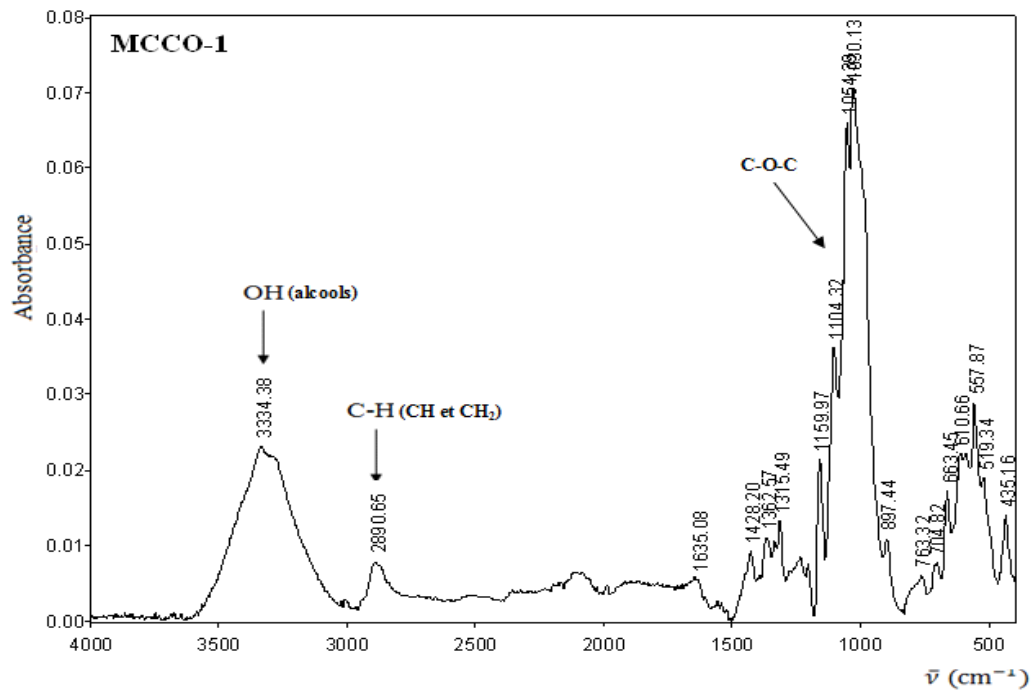


Figure III.5. Spectres IR de la suspension MCC

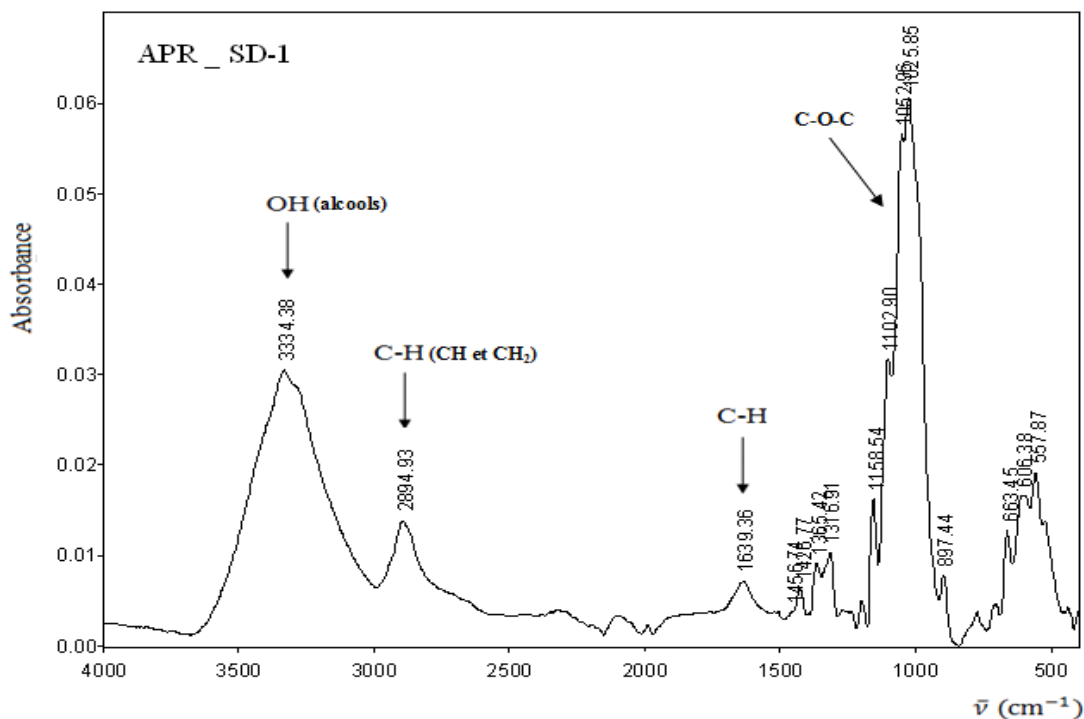


Figure III.6. Spectres IR de la suspension NCC après désulfatation

Les spectres IR de tous les échantillons ont montré une bande large dans la région située entre 3200 et 3500 cm⁻¹ qui spécifie la vibration d'étirage O-H libres des groupes OH dans les molécules de cellulose. Les spectres de tous les échantillons ont montré la caractéristique des vibrations d'étirage C-H autour de 2894 cm⁻¹. En outre, le pic de vibration détecté à 1366 cm⁻¹ dans les échantillons est lié à la vibration de flexion des liaisons C-H et C-O dans les anneaux aromatiques polysaccharides. Le traitement alcalin réduit la liaison par hydrogène en éliminant les groupes hydroxyle par une réaction avec l'hydroxyde de sodium. Cela a conduit à l'augmentation de la concentration d'OH, évidente à partir de l'intensité accrue du pic entre 3300-3500 cm⁻¹ bandes dans tous les échantillons, par rapport à celle des fibres non traitées. Le spectre IR de la nanocellulose après hydrolyse et après désulfatation, cependant, ressemble à celui de la cellulose microcristalline.

Au vu de cette caractérisation, on remarque la grande similitude entre les des spectres IR caractéristiques des matières étudiées. Ceci nous amène à conclure que les deux produits sont identiques et donc l'Avicel est probablement issu d'un mélange physique entre la MCC et la CMC-Na sans aucune formation d'une nouvelle liaison covalente détectable par les rayons IR qui résultera d'une réaction chimique spécifique entre les deux matières MCC et CMC-Na; donc c'est un produit issu uniquement de MCC de grade bien défini et à de certaines proportions de MCC et CMC-Na.

III.2.2. Analyse granulométrique par voie sèche :

Les résultats de la distribution granulométrique par voie sèche des deux matières étudiées sont illustrés respectivement sur les Figures III.7 et III.8.

L'analyse de ces résultats a montré que le diamètre moyen en volume est aux alentours de 48 μm pour l'Avicel RC591, quant à la MCC on a enregistré un diamètre moyen en volume de 86.06 μm pour MCC PH 101. La grande différence de la taille entre les deux matières étudiées correspond à la dépolymérisation partielle de la MCC afin d'obtenir un grade colloïdale stable.

Ces résultats vont être comparés avec les résultats de granulométrie par voie liquide.

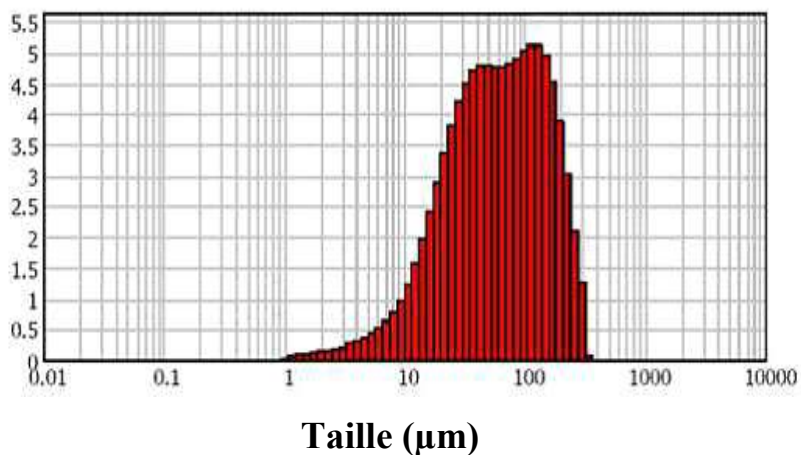


Figure III.7. Distribution granulométrique de la MCC

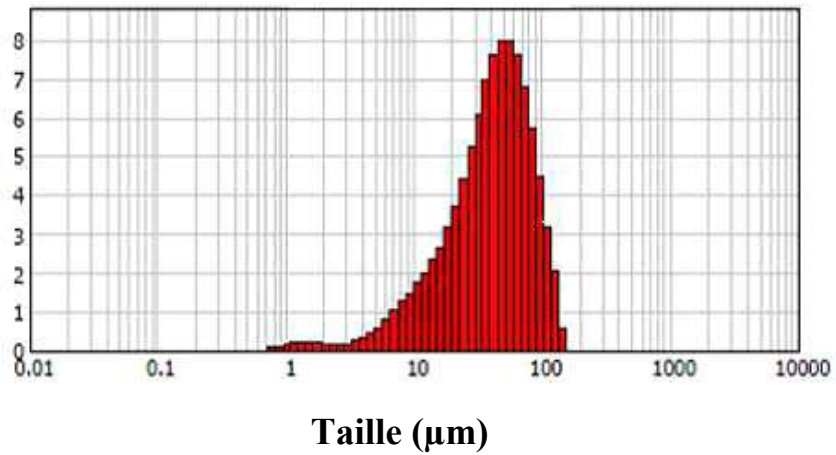
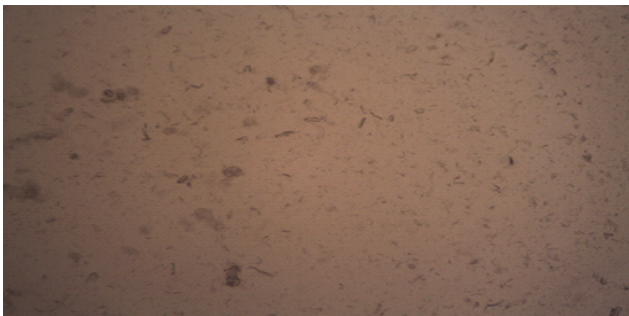


Figure III.8. Distribution granulométrique de l'Avicel

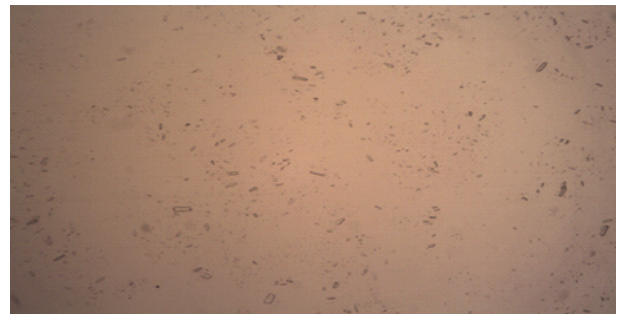
III.2.3. Distribution granulométrique par voie liquide :

Cette analyse a été effectuée en procédant à une analyse morphologique par la prise de photos microscopiques avec un agrandissement (x40). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.9.

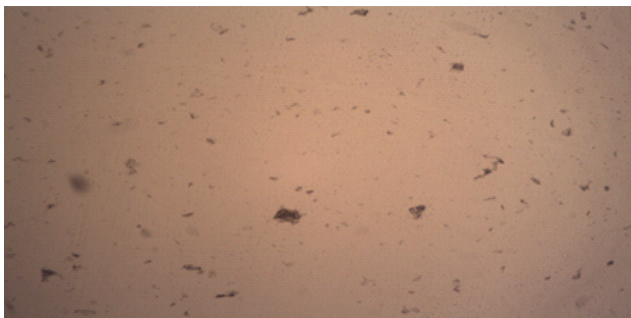
OSA-Cel



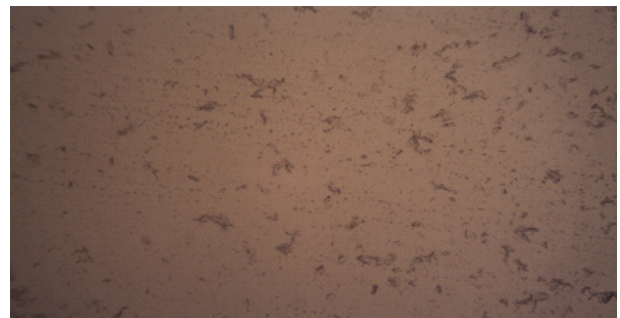
Avicel

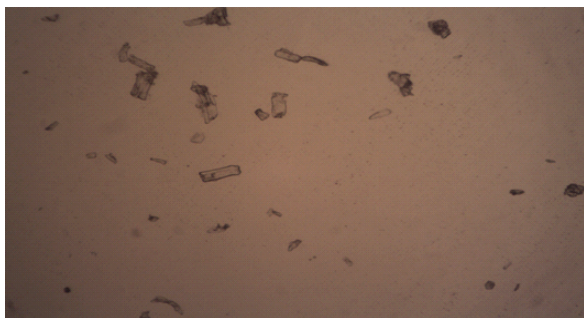


Après désulfatation



Après hydrolyse





MCC

Figure III.9. Images microscopiques des différents échantillons

Le calcul des diamètres moyens des différents échantillons de matière utilisée est résumé dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Les Diamètres moyens des différents échantillons

Matière	Avicel	OSA-Cel	MCC	Après hydrolyse	Après désulfatation
Diamètre (µm)	17.833	12.864	25.081	8.437	10.378

D'après les résultats d'analyse granulométrique mentionnés sur le Tableau III.1, on remarque que la taille de l'avicel est plus élevée par rapport au produit préparé ; ceci est dû au procédé de préparation suivi qui est dans notre cas un procédé chimique. On peut confirmer cette explication par le fait que les diamètres après hydrolyse et après désulfatation sont vraiment faibles par rapport à ceux de la MCC qui est le produit d'origine.

III.2.4. Analyse par conductimétrie :

- **Après Hydrolyse :**

La variation de la conductivité de la suspension NCC après hydrolyse avec le volume de NaOH est présentée sur la Figure III.10.

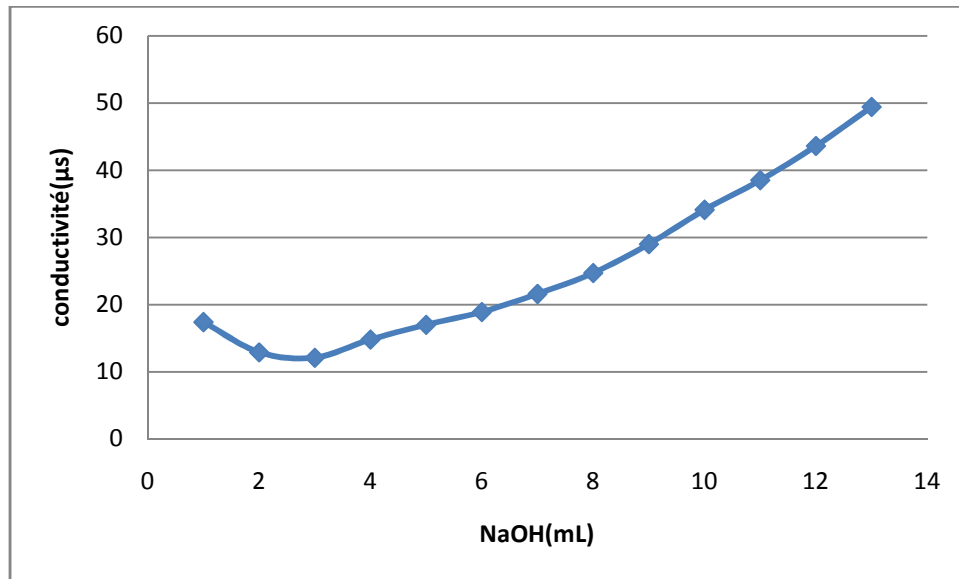


Figure III.10. Courbe de titrage conductimétrique après hydrolyse

Cette figure 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 et on a fait varier le volume en mesurant la conductivité pour chaque millilitre de la solution, le point d'équivalence a été déterminé par l'intersection des deux droites à $V_{\text{NaOH}} = 3.576$ ml.

Donc par la loi de conservation de la quantité de matière, on a pu déterminer le nombre des groupements protonnés.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_1 = (0.002 \cdot 3.576) / 25 = 2.86 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$1 \text{ mol} \quad 6.23 \cdot 10^{+23} \text{ groupements}$$

$$2.86 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (\text{X}) \text{ groupements}$$

- **Après désulfatation :**

La variation de la conductivité de suspension NCC après désulfatation avec le volume de NaOH est présentée sur la Figure III.11.

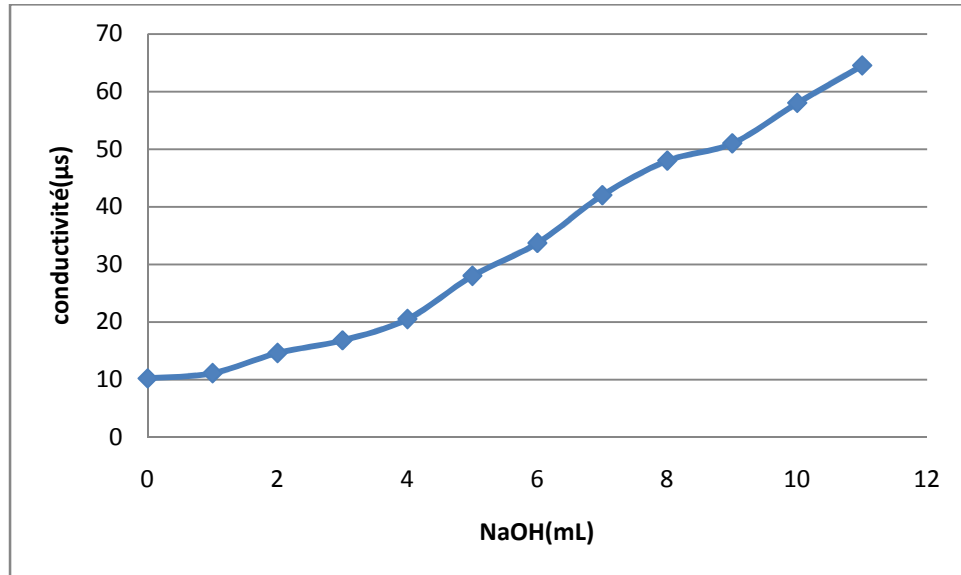


Figure III.11. Courbe de titrage conductimétrique après désulfatation

L'analyse de cette figure montre que la conductivité augmente en l'absence du point d'inflexion, ce qui signifie l'absence des groupements sulfate et par conséquent on peut conclure que la cellulose nanocristalline est neutre.

III.2.5. Etude physicochimique :

Cette étude est basée sur des mesures de tensions de surfaces afin de déterminer les propriétés surfaciques des matières utilisées modifiées ou non.

Il faut souligner que la mesure de la tension de surface est une méthode utilisée pour la détermination des propriétés amphiphiles des tensioactifs et les interactions possibles en solution. Généralement, la tension de surface pour les tensioactifs chargés diminue jusqu'à une valeur à

partir de laquelle elle devient constante. Cette valeur correspond à la concentration micellaire critique (CMC). C'est une propriété très importante pour la caractérisation des produits dotés de propriétés surfaciques intéressantes.

Les variations de la tension de surface en fonction de la concentration d'OSA amidon et celle de l'OSA-Cel sont illustrées respectivement dans la Figure III.12 et la Figure III.13.

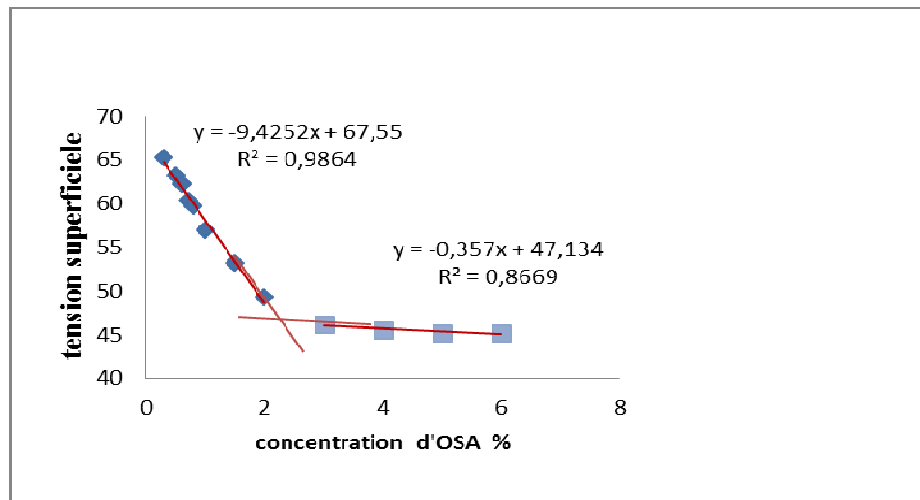


Figure III.12. Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration d'OSA

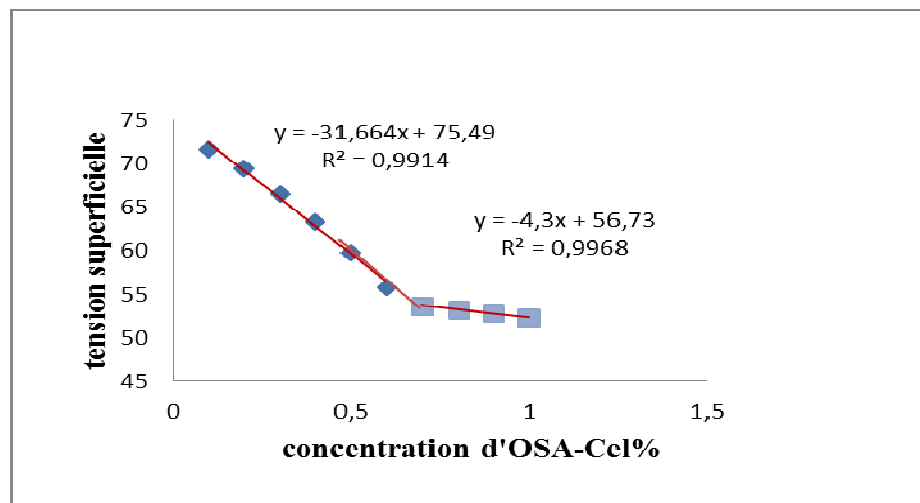


Figure III.13. Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration d'OSA-Cel

La CMC a été déterminée pour les deux matériaux aux points d'intersections des courbes. Les valeurs obtenues étaient respectivement de 2% pour l'OSA amidon et 0.7% pour l'OSA-Cel. Cependant, les tensions de surfaces correspondantes restent relativement élevées en comparaison avec ceux trouvés avec des polymères amphiphiles. Il ressort de ces résultats que l'addition de la cellulose nanocristalline a augmenté la tension de surface à cause de la désulfatation et de l'élimination des groupements anioniques. Néanmoins, la valeur de la CMC de la suspension OSA-Cel est nettement inférieure à celle de l'OSA à cause de l'enrobage avec la NCC, les bâtonnets rapprochent les chaînes de polymères d'OSA ce qui a pour effet de diminuer la CMC [39-41].

III.2.6. Etude rhéologique :

La rhéologie est la science des déformations et écoulements de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut appliquer pour les obtenir. L'objet de la rhéologie est de déterminer les contraintes et les déformations en chaque point d'un milieu. Son domaine d'application couvre l'ensemble des fluides complexes, tels que les polymères, les suspensions colloïdales, les émulsions et les tensioactifs

Les Figures III.14 et III.15 montrent comment varie la contrainte des solutions de l'OSA-Cel (1.5%) et l'Avicel (0.55%) en fonction de la vitesse de cisaillement, respectivement.

On remarque dans le deux cas la présence de deux zones distinctes dans les courbes d'écoulement. Dans la première zone, on a une résistance à l'écoulement jusqu'à un point critique qui est la contrainte seuil et après ce point le fluide ne résiste plus.

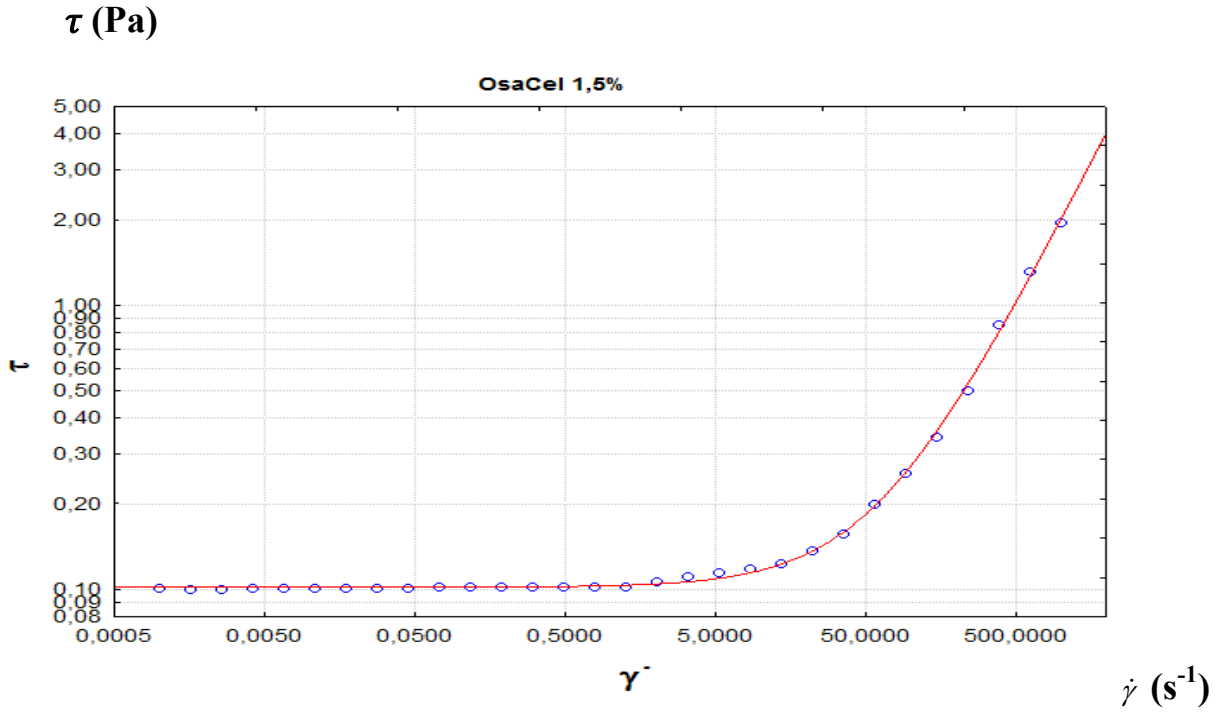


Figure III.14. Courbe d'écoulement de l'OSA-Cel

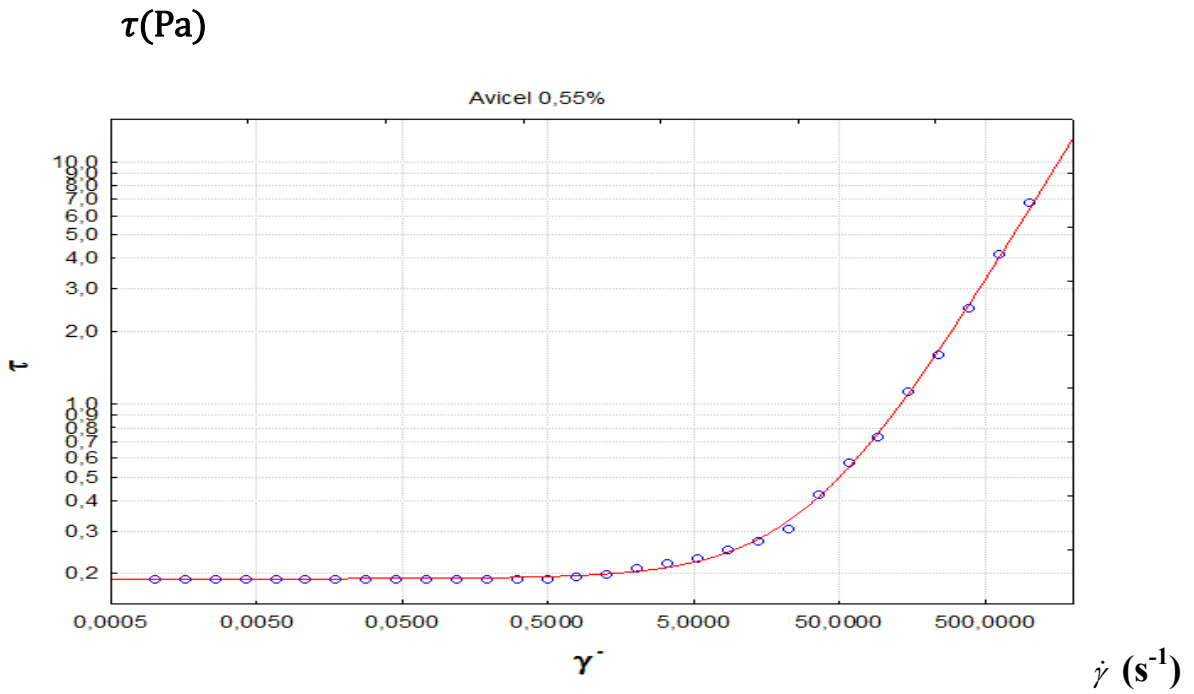


Figure III.15: Courbe d'écoulement de l'Avicel

La modélisation rhéologique de la courbe d'écoulement expérimentale par le modèle de Casson permet de faire ressortir des paramètres caractéristiques représentatifs du comportement de l'OSA-Cel et de l'Avicel.

L'équation du modèle de Casson est sous la forme :

$$\begin{aligned} \tau^{1/2} &= \tau_c^{1/2} + \mu_c^{1/2} \gamma'^{1/2} & \tau > \tau_c \\ \gamma' &= 0 & \tau < \tau_c \end{aligned}$$

Où τ est la contrainte, τ_c est la contrainte seuil et γ' la vitesse du cisaillement.

Dans le Tableau III.2, sont rassemblés les valeurs des paramètres rhéologiques déduits du modèle utilisé (modèle de Casson) ainsi que la qualité de l'ajustement (coefficient de corrélation R) pour l'Avicel et de l'OSA-Cel

Tableau III.2. Représentation des paramètres rhéologique

	Avicel 1.5%	Osa-cel 0.55%
τ_0 (Pa)	0.1896	0.096
K	0.0012	0.081
N	0.1284	1.0009
R^2	0.998	0.998

On remarque que l'Avicel présente une contrainte seuil supérieure à celle de l'OSA-Cel, Cependant, la consistance de l'OSA-Cel est quant à elle supérieure à celle de l'Avicel.

III.2.7. Propriétés thermo-rhéologiques :

L'analyse des propriétés thermiques, en régime oscillatoire, a permis de distinguer les deux comportements principaux de l'OSA-Cel et de l'Avicel en fonction de la température et du sens de sa variation (Figure III.16). Ces deux comportements, très dissemblables, ont fortement conditionné les propriétés thermo-rhéologiques de leur mélange en solution.

Le comportement de l'Avicel en solution est celui de l'OSA-Cel 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 des valeurs de G' . Ce pic peut être attribué à une percolation des nanocristaux de l'OSA-Cel et de l'Avicel au cours de leur restructuration. Avec la baisse de la température, cette percolation s'est augmentée progressivement ; elle est due aux mécanismes d'accumulation structurelle dans les dispersions de l'OSA-Cel et de l'Avicel.

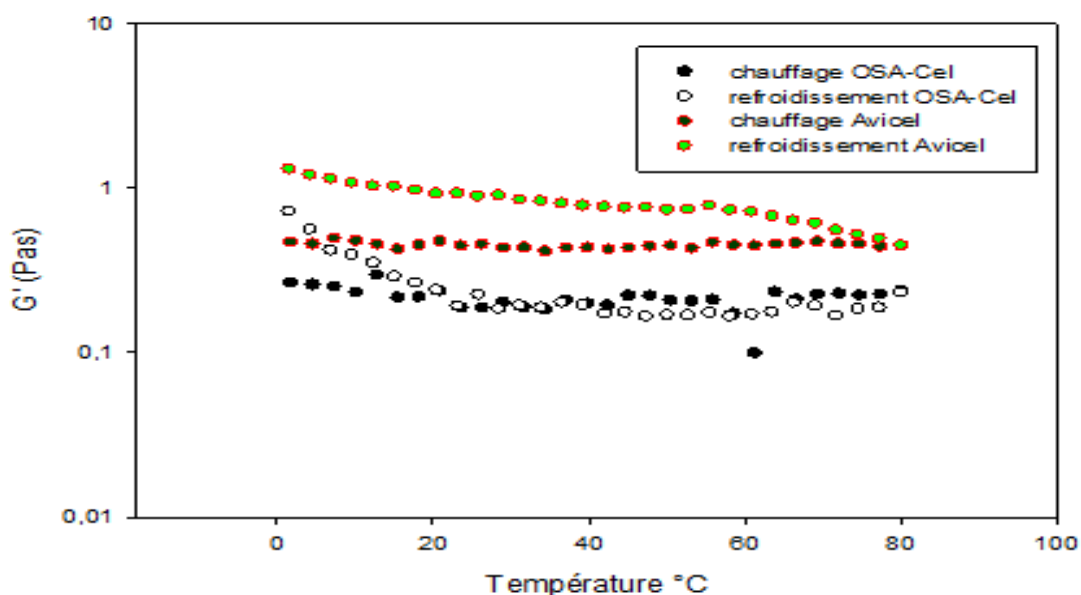


Figure III.16. Effet de la température sur le module d'élasticité G'

III.1.8. Effet de pH :

Les Figures III.17 et III.18 montrent les courbes représentant l'évolution du pH en fonction du volume de HCl (0.1M), pour l'Avicel et l'OSA-cel respectivement. On remarque une diminution progressive dans l'intervalle [0-0.5ml], cette réduction est due essentiellement à la neutralisation des charges négatives de l'Avicel par le proton H^+ jusqu'au point critique (0.5ml) dans lequel tous les ions Na^+ qui se trouvent dans l'Avicel sont collés avec les ions H^+ . Ceci est confirmé par l'aspect macroscopique où l'on remarque une sédimentation remarquable et après cette valeur le déphasage augmente, comme le montre la photo sur la Figure III.17.

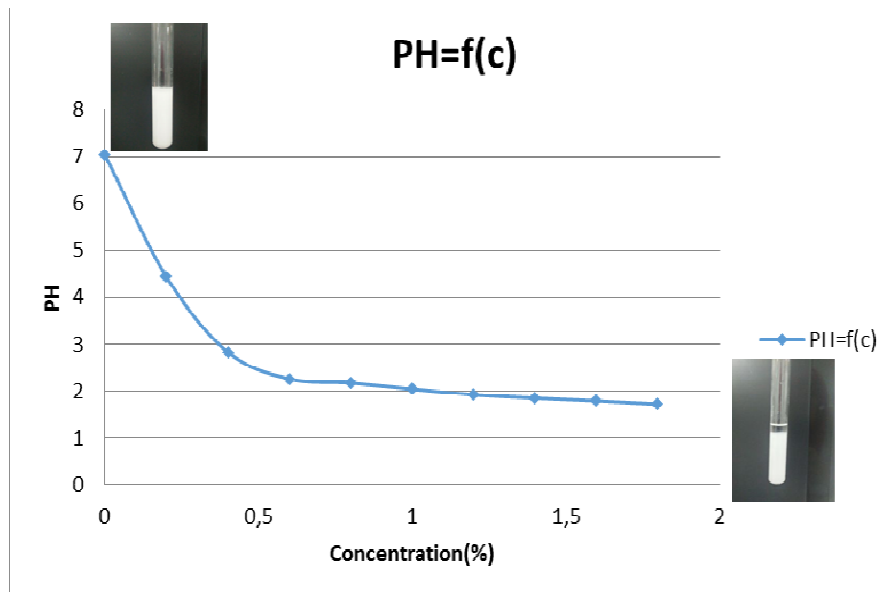


Figure III.17. Courbe de variation du pH de l'Avicel en fonction du volume d'HCl

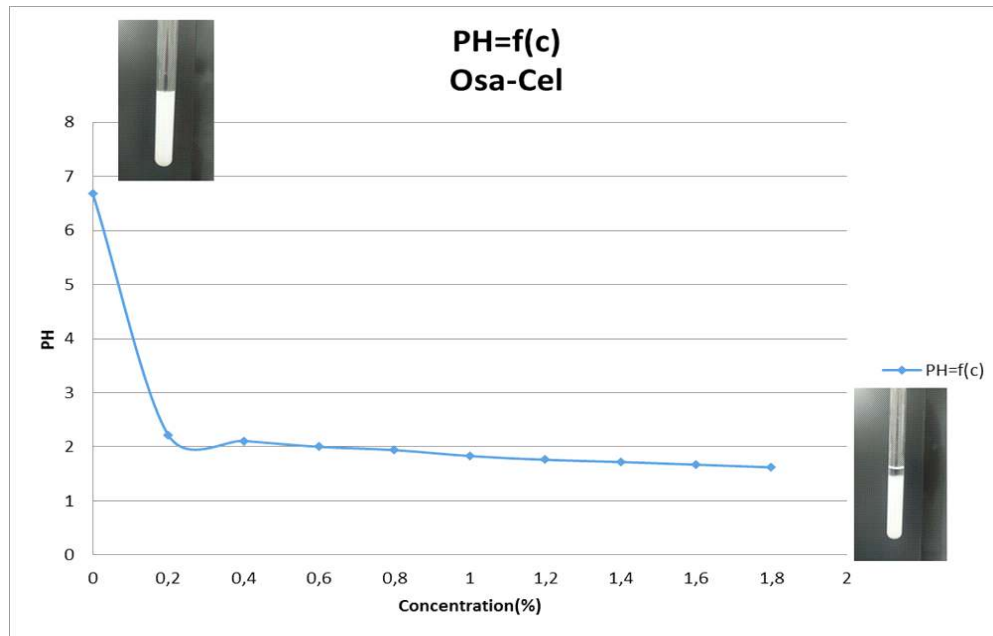


Figure III.18. Courbe de variation du pH de l’OSA-Cel à différents volumes d’HCl

Pour l’OSA-Cel, on remarque aussi une diminution rapide du pH de la suspension en fonction du volume d’HCl jusqu’à 0.4ml où l’on remarque l’apparition de déphasage qui est due à la neutralisation des charges négatives de l’OSA par les protons H^+ ; après la valeur critique, le pH de la suspension diminue petit à petit. Cette réduction de charge n’est pas sans impact sur la structure du sédiment puisqu’on le voit clairement sur l’aspect macroscopique des suspensions qui montre une défloculation des suspensions à partir d’une certaine valeur de pH accompagnée par l’apparition d’une sédimentation (Figure III.18).

Sur le plan moléculaire, cette défloculation est le résultat de diminution des attractions inter-particulaires de type Van Der Waals sous l’effet de neutralisation des charges et donc une diminution du potentiel de surface des particules. Cette caractérisation de l’effet de pH nous oriente sur une valeur limite de stabilité du produit élaboré qui se trouve aux alentours de 0.4 ml.

III.3. Caractérisation des émulsions :

III.3.1 Etude Macroscopique :

Une analyse macroscopique basée sur une visualisation à l'œil nu des émulsions a été réalisée. L'homogénéité des émulsions formulées se traduit par le rapport huile/eau (H/E). Cette méthode consiste à observer l'aspect des émulsions formulés avec l'Avicel de concentration 0.55% et l'OSA-Cel de concentration 1.5%. Les deux émulsions présentent un aspect visqueux comme le montre la Figure III.19.



Figure III.19. Photos macroscopiques des émulsions formulées avec l'Avicel et l'OSA-Cel

III.3.2 Analyse granulométrique des gouttelettes d'huile :

III.3.2.1 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 III.20 et III.21 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 III.20. Photo microscopique de l'émulsion à base de l'Avicel (0.55%)

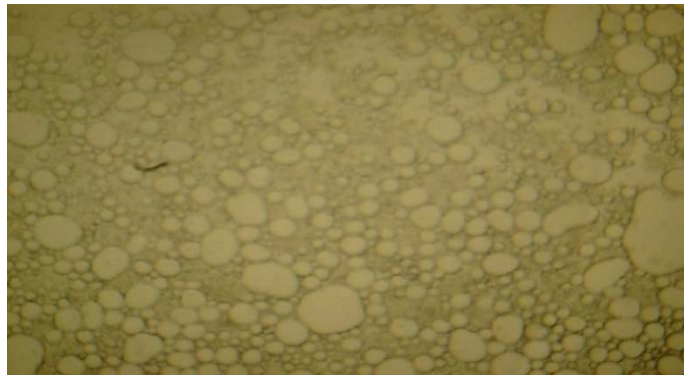


Figure III.21. Photo microscopique de l'émulsion à base de l'OSA-Cel (1.5%)

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 grosse 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

III.3.2.2. Distribution granulométrique des émulsions à base d'Avicel et d'OSA-Cel :

Grâce aux photos prises lors de l'étude microscopique, on remarque que les émulsions sont bien structurées et les gouttelettes lipidiques ont une taille homogène.

A partir de l'examen microscopique, et avec l'utilisation du logiciel image J qui sert à calculer le diamètre de chaque gouttelette lipidique, nous avons pu obtenir une distribution de la taille des particules. La distribution est donnée en nombre et est découpée en classes réparties de façon logarithmique sur la plage de tailles disponibles. A partir de ces distributions, on a calculé les diamètres caractéristiques tels que le d_{10} , d_{50} , et le d_{90} .

Sur les graphiques des Figures III.22 et III.23, sont tracées les courbes de distribution granulométrique différentielles et cumulées des globules, observés et analysés par microscope optique des émulsions à base d'Avicel et d'OSA-Cel.

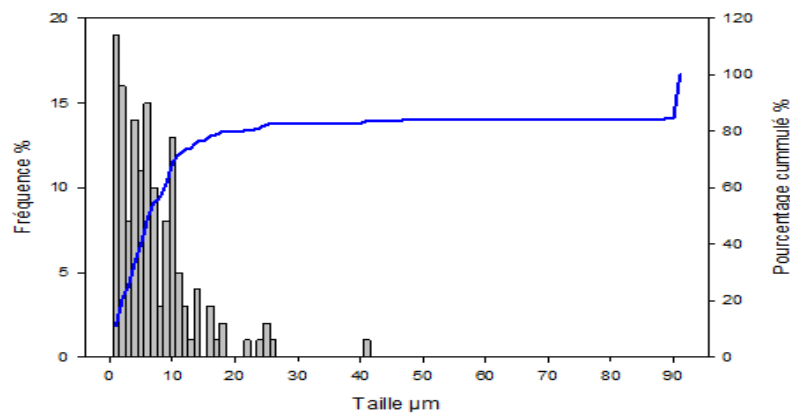


Figure III.22. Distribution granulométrique des émulsions à base d'Avicel

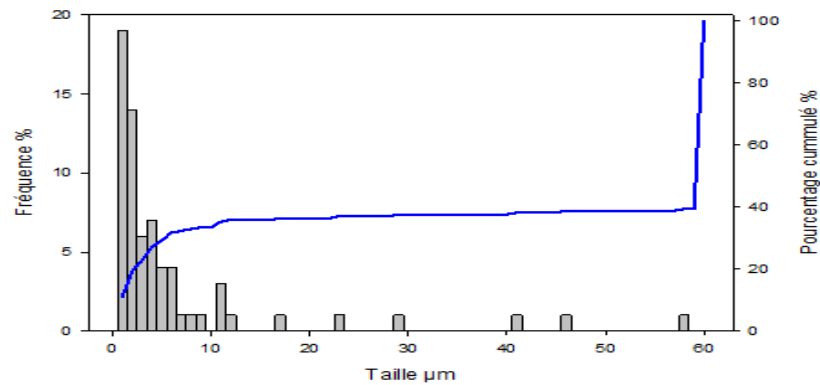


Figure III.23. Distribution granulométrique des émulsions à base d'OSA-Cel

Les courbes d'orientation permettent d'avoir une bonne appréciation des résultats granulométriques. Les résultats ressortis de cette distribution sont résumés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Valeurs caractéristiques de la distribution granulométrique

	Emulsion à base d'Avicel	Emulsion à base d'OSA-Cel
D ₁₀ (µm)	1.2	1.5
D ₅₀ (µm)	20	59

Les résultats obtenus montrent que les émulsions obtenues sont bonnes et il suffit d'optimiser la meilleure concentration de l'agent émulsifiant utilisé afin d'avoir des gouttelettes de diamètre plus petits par rapport à ceux qu'on a obtenu. Vu qu'indépendamment de leur distribution, les globules dans toutes les émulsions préparées ont un diamètre moyen inférieur à 20 µm pour l'Avicel et 60 µm pour l'OSA-Cel.

III.3.3. Analyse rhéologique :

Les figures III.24 et III.25 montrent les variations de la contrainte de cisaillement des émulsions de l'OSA-Cel (1.5%) et l'Avicel (0.55%) 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, dénoté

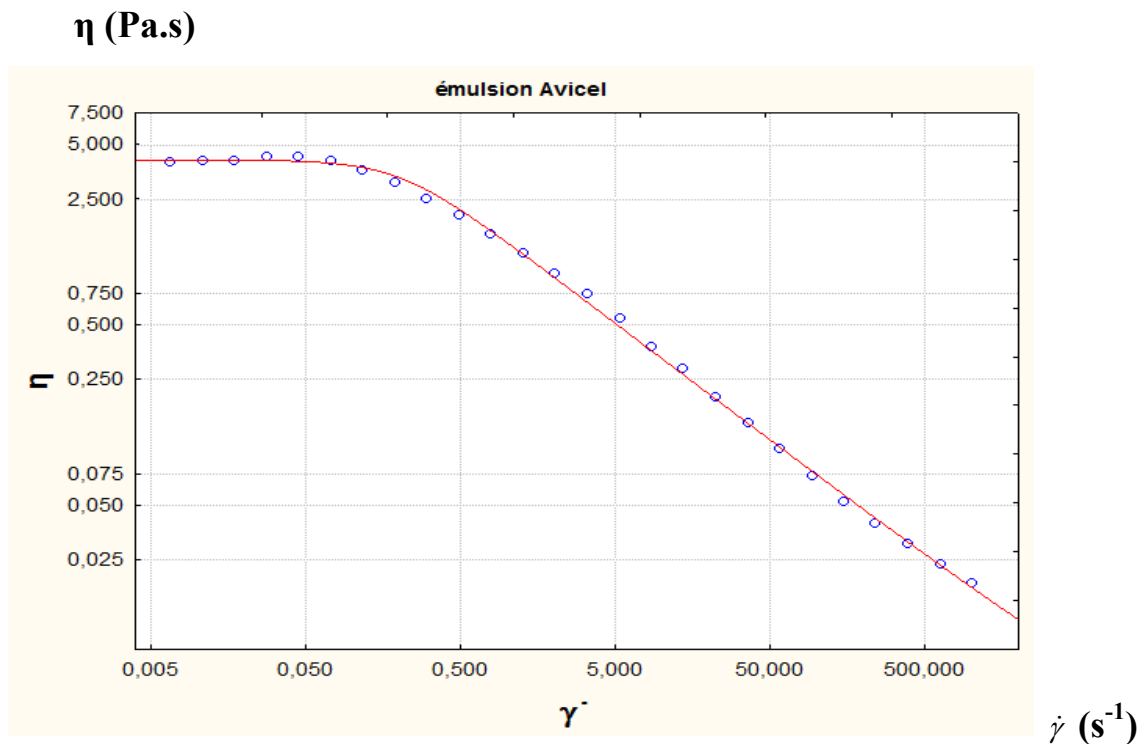


Figure III.24 : Courbes d'écoulement de l'émulsion avec l'Avicel 0.55%

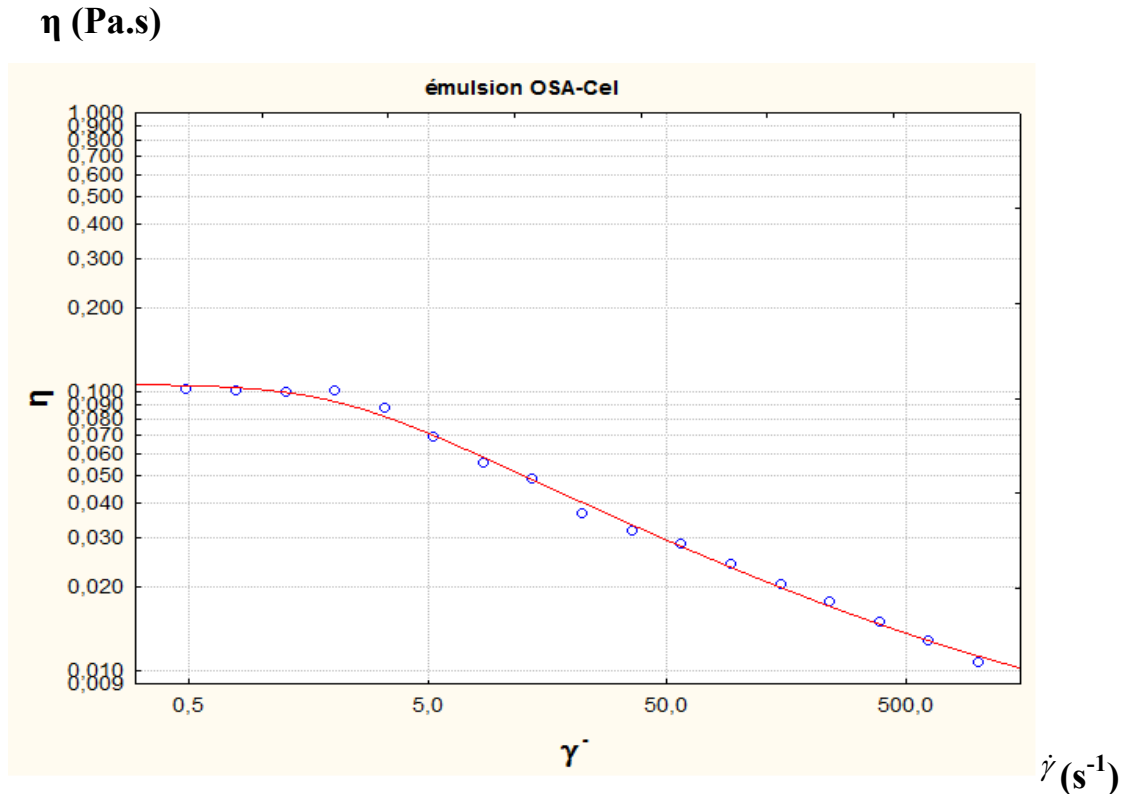


Figure III.25 : Courbes d'écoulement de l'émulsion avec l'OSA-Cel

La modélisation rhéologique des courbes d'écoulement expérimentales par le modèle de Carreau, elle permet de faire ressortir des paramètres caractéristiques représentatifs du comportement de l'émulsion avec l'OSA-Cel et l'Avicel.

L'équation du modèle de Carreau est sous la forme :

$$\eta - \eta^\infty = \frac{\eta_0 - \eta^\infty}{(1 + (K\dot{\gamma}_c)^2)^n}$$

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, 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 III.4, sont rassemblés les résultats des paramètres rhéologiques caractéristiques déduits du modèle de Carreau.

Tableau III.4. Représentation des paramètres de l'émulsion avec l'Avicel et l'OSA-Cel

Paramètres	Emulsion Avicel 1.5%	Emulsion OSA-Cel 0.55%
μ_0	4.105	0.1067
μ_{inf}	0.0013	0.0049
K	4.935	0.480
N	0.325	0.224
R^2	0.999	0.999

On remarque que les émulsions à base d'Avicel sont plus consistantes que celle préparées à base d'OSA-Cel. Ceci est du à la consistance de la suspension d'Avicel qu'on a montré lors de la caractérisation de la matière première. Ce résultat est confirmé par la valeur de la viscosité au cisaillement nul de l'Avicel qui est très supérieur à celle de l'OSA-Cel.

Introduction générale

Le terme émulsion désigne un système colloïdal comprenant au moins deux liquides non miscibles (habituellement l'eau et l'huile), dont l'un est dispersé en petites gouttes dans une phase continue constituée par l'autre liquide, sous une forme plus ou moins stable. Les émulsions sont constamment présentes dans notre quotidien et les domaines où on les rencontre sont très nombreux. Il est possible de les retrouver à l'état naturel (lait, latex d'hévéa), comme produit temporaire de certains procédés industriels (polymérisation en émulsion), comme produit indésirable (exploitation des gisements pétroliers), ou enfin comme produits finis ou d'usage courant (vinaigrette, mayonnaise, crèmes, shampoings, peintures, bitumes) [12].

Leur élaboration est une opération du génie des procédés dont le principal enjeu est de combiner de façon adéquate les propriétés physico-chimiques des constituants de l'émulsion et les conditions hydrodynamiques liées à la technique de mise en œuvre pour réaliser l'émulsification. Ce sont des systèmes thermodynamiquement instables, qui sont donc sujet à une déstabilisation se traduisant par un état final de séparation des phases [13]. Le formateur peut ralentir ou inhiber les mécanismes physiques conduisant à la démixtion et permettre ainsi la formation d'une émulsion plus stable dans le temps. Ceci s'effectue bien souvent par l'ajout d'agents tensioactifs.

Le principal rôle des tensioactifs est d'abaisser la tension interfaciale entre les deux liquides non miscibles donnant lieu à la formation de gouttelettes de plus petite taille sous agitation mécanique et formant un film protecteur autour de ces gouttelettes pour ainsi limiter leur agrégation.

Les agents émulsifiants et stabilisants les plus couramment utilisés dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques sont des produits de synthèse chimique. Ces tensioactifs synthétiques sont potentiellement irritants [14], et il serait intéressant de les remplacer par d'autres molécules plus naturelles afin de développer des émulsions pharmaceutiques et cosmétiques qui s'inscrivent dans la tendance actuelle de produits naturels et biodégradables.

Deux stratégies sont actuellement étudiées pour stabiliser les émulsions à l'aide de particules solides ou bien à l'aide de biopolymères naturels. C'est cette première approche que nous avons choisi de développer dans ce travail.

Les particules solides peuvent, dans certains cas, stabiliser des émulsions qui sont alors appelées émulsions de Pickering en référence aux travaux pionniers de Pickering en 1907, qui en reprenant les travaux de Ramsden en 1903, a démontré l'aptitude de particules colloïdales à stabiliser durablement des émulsions [15]. Ces particules sont de dimension colloïdale (inférieure à quelques centaines de nanomètres) confèrent une stabilité due à la barrière stérique créée à l'interface et non pas à l'abaissement de la tension interfaciale observée lors de l'utilisation des molécules tensioactives classiques [17] et par l'adsorption interfaciale et des interactions inter-particulaires.

Les particules doivent être mouillées par les deux phases de l'émulsion. La présence des particules solides à la surface des gouttes assure une stabilisation stérique empêchant leur coalescence. La présence de particules dans la phase continue peut également entraîner la formation d'un réseau tridimensionnel réduisant ainsi les possibilités de migration des globules. Une stabilisation efficace a également été rapportée avec des cristaux liquides, des bactéries, des pollens ou des spores [10].

Références bibliographique

- [1] Stabilisation d'émulsions d'intérêt pharmaceutique par des protéines et des polysaccharides exemples de la β -lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane HAL Id: tel-01056468 Submitted on 20 Aug 2014.
- [2] Preparation and characterization of ultraporoucellulosic materials HAL Id: tel-00173409 Submitted on 19 Sep 2007
- [3] Cellulose nano_bers for the production of bionanocomposites HAL Id: tel-01244186 Submitted on 15 Dec 2015.
- [4] Etude de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude HAL Id: tel-00274837 Submitted on 21 Apr 2008
- [5] Structure et propriétés des solutions et gel de cellulose-NaOH-Eau et leurs matériaux régénérés HAL Id: pastel-00002229 Submitted on 14 Aug 2007
- [6] Avicel RC-951 microcristalline cellulose and carboxymethylcellulose sodium, NF, BF
- [7] Formation d'émulsions multiples stimulables en une seule étape d'émulsification : effet du sel et évolution vers des architectures biocompatibles Marine Protat HAL Id: tel-01488470 Submitted on 13 Mar 2017
- [8] Caractérisation d'émulsions et de suspensions Par analyse d'images vidéo
Bruno Novales¹, Patrice Papineau¹, Alain Sire¹, Monique Axelos¹ Numéro spécial 2009
- [9] Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales Stéphane Arditty HAL Id: tel-00135898 Submitted on 9 Mar 2007
- [10] Emulsions de Pickering : approche théorique et applications : analyse physico-chimique des phénomènes interfaciaux : obtention d'émulsions de Pickering nanométriques de manière spontanée et d'émulsions foisonnées de Pickering Laure Ridel HAL Id: tel-01260157 Submitted on 21 Jan 2016
- [11] Structure and physicochemical properties of octenylsuccinic anhydride modified starches: A review Michael C. Sweedman^a, Morgan J. Tizzottia, Christian Schafer^b, Robert G. Gilbert^a,
- [12] Canselier J.P., Poux M. (2004) Procédés d'émulsification: Mécanismes de formation des Émulsions. Techniques de l'Ingénieur. J 2 152, 12p.
- [13] Tadros T.F. (2009) Emulsion science and Technology: A general Introduction. Tadros TF. (Ed). Emulsion Science and Technology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA p. 1-56.

- [14] Secchi G. (2008) Role of protein in cosmetics. *Clinics in Dermatology*. 26, 321-325.
- [15] Emulsions stabilisées par des particules polymériques biodégradables : études physico-chimiques et évaluation pour l'application cutanée
FaizaLaredjBourezg
- [16] Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène Flora Chambon
- [17] Vignati, E., Piazza, R. & Lockhart, T.P., 2003. Pickering Emulsions : Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion. *Langmuir*, 19(17), p.6650-6656.
- [18] Aveyard, R., Binks, B. P. & Clint, John H., 2003. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100 –102, p.503–546.
- [19] Simovic, Spomenka & Prestidge, Clive A., 2003. Adsorption of Hydrophobic Silica Nanoparticles at the PDMS Droplet–Water Interface. *Langmuir*, 19(20), p.8364-8370.
- [20] Abend, S. et al., 1998. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. *Colloid and Polymer Science*, 276(8), p.730-737.
- [21] Tambe, D. E. & Sharma, M. M., 1994. The Effect of Colloidal Particles On Fluid-Fluid Interfacial Properties And Emulsion Stability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 52, p.1-63.
- [22] Binks, B. P. & Whitby, C.P., 2004. Silica Particle-Stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification. *Langmuir*, 20, p.1130-1137.
- [23] Tambe, David E. & Sharma, Mukul M., 1993. Factors Controlling the Stability of Colloid- Stabilized Emulsions I. An Experimental Investigation. *Journal of Colloid and Interface science*, 157, p.244-253
- [24] Binks, B. P. & Lumsdon, S.O., 2000. Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica. *Langmuir*, 16, p.2539-2547.
- [25] Garbin, V., Crocker, J.C. & Stebe, K.J., 2012. Nanoparticles at fluid interfaces : Exploiting capping ligands to control adsorption, stability and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 387(1), p.1-11.
- [26] Binks, B. P. & Lumsdon, S.O., 2001. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. *Langmuir*, 17, p.4540-4547.
- [27] Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose
Jeremie Brand
- [28] Moon RJ, Martini A, Nairn J, et al (2011) Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev* 40:3941–3994. Doi: 10.1039/C0CS00108B

- [29] Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR (1983a) Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential. In Sarko A (ed) Proceedings of the Ninth Cellulose Conference. Applied Polymer Symposia 37. N.Y.: Wiley. pp. 815–827.
- [30] Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR (1983b) Microfibrillated cellulose. Patent U.S. 4374702.
- [31] Klemm D, Kramer F, Moritz S, *et al.* (2011) Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew Chem Int Ed* 50:5438–5466. doi: 10.1002/anie.201001273.
- [32] Isogai A (2013) Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *J Wood Sci* 59:449–459. doi: 10.1007/s10086-013-1365-z.
- [33] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J (2012) Microfibrillated cellulose — Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers* 90:735–764. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
- [34] Gatenholm P, Klemm D (2010) Bacterial Nanocellulose as a Renewable Material for Biomedical Applications. *MRS Bulletin* 35:208–213. doi: 10.1557/mrs2010.653
- [35] Stevanic JS, Joly C, Mikkonen KS, Pirkkalainen K, Serimaa R, Rémond C, Toriz G, Gatenholm P, Tenkanen M, Salmén L (2011) Bacterial nanocellulose-reinforced arabinoxylan films. *J Appl Polym Sci* 122:1030–1039. doi: 10.1002/app.34217.
- [36] Caldwell C.G., Wurzburg O.B., Polysaccharides Derivative of Substituted Dicarboxylic Acids, USA, 1993.
- [37] Shogren R.L., Viswanathan A., Felker F., Gross R.A., Distribution of octenylsuccinate groups in octenylsuccinic anhydride modified waxymaize starch. *Starch/Stärke*, 1972.
- [38] Tu36rbano P.C., Succinate and Substitutes Succinate Derivatives of Starch, In Wurzburg O.B. (Ed), *Modified starches properties and uses*, FL : Crane Russk Press, Boca Raton, 1986.
- [39] Deo, P., Jochusch, S., Ottaviani, M. F., Moscatelli, A., Turro, N. J., & Somasundaran, P. (2003). Interactions of hydrophobically modified polyelectrolytes with surfactants of the same charge. *Langmuir*, 23, 10747e10752.
- [40] Mata, J., Patel, J., Jian, N., Ghosh, G., & Bahadur, P. (2006). Interaction of cationic surfactants with carboxymethylcellulose in aqueous media. *Journal of Colloids and Interface Science*, 297, 797e804.
- [41] Onesippe, C., & Lagerge, S. (2008). Studies of the association of chitosan and alkylated chitosan with oppositely charged sodium dodecyl sulphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330, 201e206.

- [42] CELLULOSE NANOCRYSTALS PROPERTIES AND APPLICATIONS IN RENEWABLE NANOCOMPOSITES by Esteban Eduardo Ureña Benavides May 2011
- [43] Grunert, M.; Winter, W. T. Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced with Cellulose Nanocrystals. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 27-30.
- [44] Développement de nouveaux matériaux d'emballage à partir de micro-et nano-brilles de cellulose Céline Guezennec Submitted on 8 Oct 2013
- [45] Préparation et modification d'oligosaccharides de cellulose par chimie douce bio-inspirée Nathalie Claisse Submitted on 30 Jul 2013
- [46] Revol, J. -F.; Godbout, L.; Dong, X. -M.; Gray, D. G.; Chanzy, H.; Maret, G. *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 127-134.
- [47] Hassani, M.; Abou-Hussein, R.; Zhang, X.; Mark, J.; Noda, I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *447*, 23-44.
- [48] Boluk, D.; Samain, E.; Dufresne, A. Polysaccharide Microcrystals Reinforced Amorphous Poly(-Hydroxyoctanoate) Nanocomposite Materials. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5765-5771.

Liste des abréviations

MCC : Cellulose Micro Cristalline.

NCC : Cellulose Nano Cristalline.

OSA : Octenyl-Sussinique Anydride.

OSA-CEL : Octenyl-Sussinique Anydride-Cellulose.

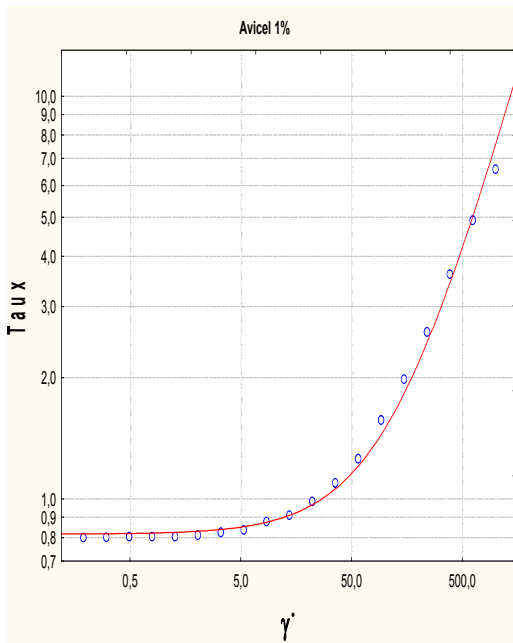
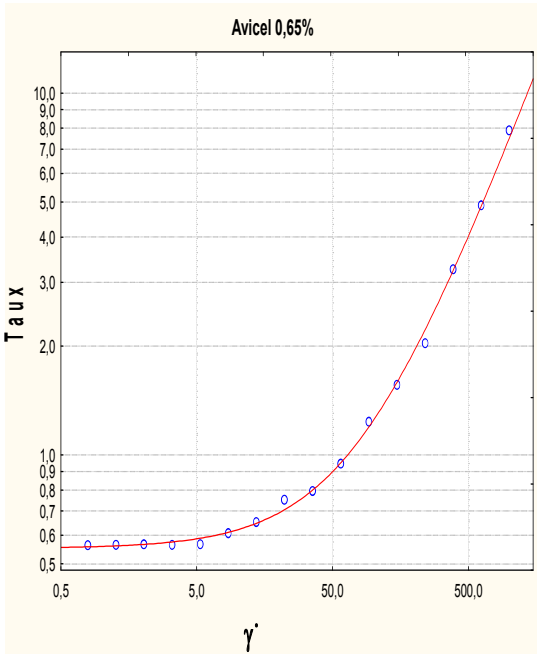
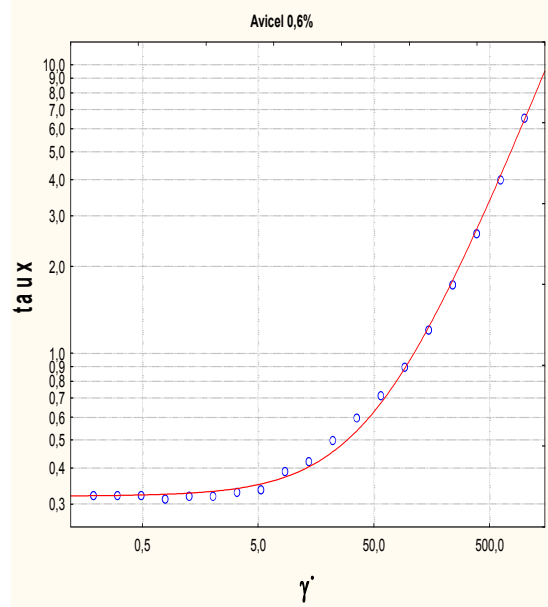
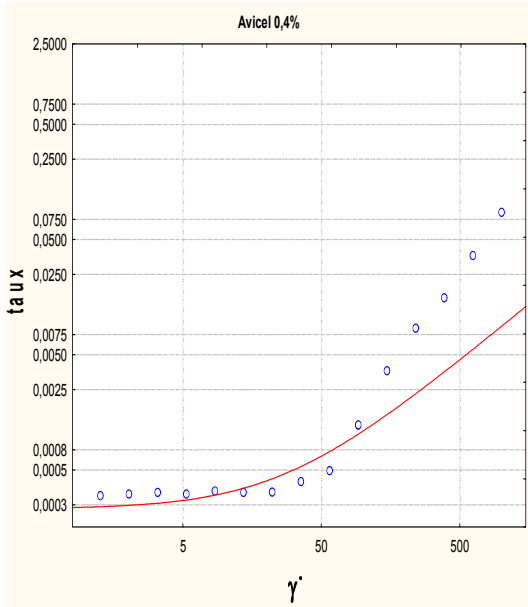
H/E : Emulsion Huile dans Eau.

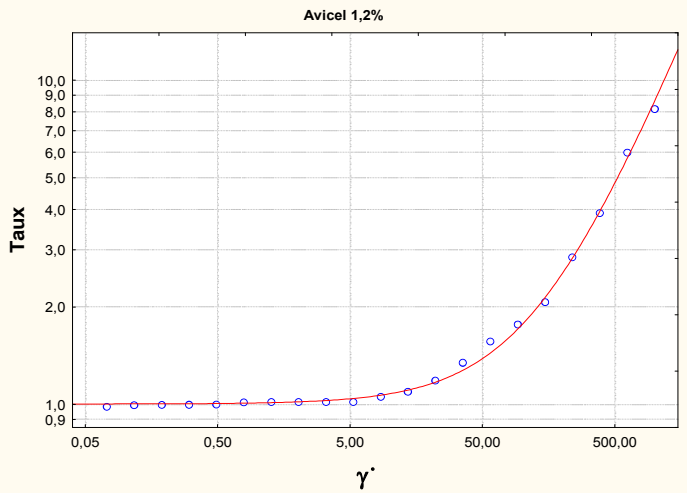
E/H : Emulsion Eau dans Huile.

pH : Potentiel hydrogène.

Annex

Avicel





OSA-Cel

