

MICROPARTICULES DE CHITOSAN ET D'ALGINATE FORMÉES EN PRÉSENCE DES TENSIOACTIFS

MICROPARTICLES OF CHITOSAN AND ALGINATE SYNTHESIZED IN PRESENCE OF SURFACTANTS

Sandu PERETZ,^{a*} Mihaela OLTEANU^b et Cristina STOIAN^c

^aInstitut de Chimie Physique « I. Murgulescu », Département des Colloïdes, Av. d'Independenței nr. 202,
060021 Bucarest, Roumanie

^b Université de Bucarest, Département de Chimie Physique, Av. de Regina Elisabeta nr. 4-12, 030018 Bucarest, Roumanie

^c Université « Dunarea de Jos » de Galati, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Rue Domneasca nr. 111,
800201 Galati, Roumanie

Reçu le 23 Juin 2008

The solubility behavior of cationic chitosan complexes with two anionic surfactants: sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium bis (2-ethyl hexyl)sulfosuccinate (AOT) has been investigated. The study included the formation of gel-like membranes capable of separating two aqueous polymer and respectively surfactant solutions. The conditions for new stable chitosan-AOT microcapsules formation were mainly observed and compared with those of chitosan-SDS. The interactions between sodium alginate and salts of divalent metal ions (calcium or barium), in the absence or the presence of two cationic surfactants, tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) and didodecyltrimethylammonium bromide (DDAB) have been also investigated. The formation of the alginate beads takes place following a cross-linking process, by the diffusion of the barium or calcium ions. The obtained complexes of alginate cross-link complexes can exist either as homogeneous clear solutions or precipitates or as microparticles. Under specific conditions, one obtains capsules following the interaction between alginate and salts. The thickening of the walls of the gel capsules is accelerated by the presence of the surfactants. The area of spherical beads and the non spherical capsules in the phase diagram of alginate moves towards lower concentrations in the case of TTAB than in the case of DDAB.

On a étudié la formation des complexes entre le chitosan cationique et deux tensioactifs anioniques: le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT). L'étude a compris la formation des membranes colloïdales capables à séparer deux solutions aqueuses de polymère et d'agent tensioactif. On a observé les conditions dans lesquelles se forment de nouvelles microparticules stables de chitosan-AOT. On a comparé ces conditions avec celles similaires pour les complexes chitosan-SDS. On a étudié aussi les interactions entre l'alginate de sodium et les sels des ions métalliques bivalents (calcium ou baryum), dans l'absence ou dans la présence de deux tensioactifs, les bromures cationiques de tétradécyletriméthyle ammonium (TTAB) et didodécyletriméthyle ammonium (DDAB). La formation des perles d'alginate a lieu suite à un processus de réticulation, par la diffusion des ions de calcium ou de baryum. On a obtenu des complexes de réticulation d'alginate qui peuvent exister soit comme des solutions claires homogènes, soit comme des précipités, soit comme des microparticules. Dans des conditions spécifiques, on obtient des capsules suite à l'interaction entre l'alginate et les sels. L'épaississement des murs des capsules de gel est accéléré par la présence des tensioactifs. Les domaines des perles sphériques et des capsules non-sphériques du diagramme de phase d'alginate se déplacent vers des concentrations plus basses plus fortement dans le cas du TTAB que dans le cas du DDAB.

INTRODUCTION

Dans ce travail on a étudié la formation des particules par deux polymères naturels, le chitosan et l'alginate, dans la présence des tensioactifs. Les

changements les plus spectaculaires des propriétés des polymères sont rencontrés quand les polyélectrolytes agissent avec des tensioactifs ioniques de charge opposée.^{1,2} La formation des complexes entre les composants de charge opposée

* Auteur correspondant: peretz@icf.ro

peut être caractérisée par des isothermes de liaison des agents tensioactifs au polymère. Le processus est fortement coopératif, suggérant la contribution de la chaîne alkyle des agents tensioactifs à l'affinité de liaison.^{3,4} Pour obtenir un complexe polymère-tensioactif dans des solutions diluées et semi-diluées de polymère, la micellisation d'agent tensioactif est le plus important processus, même s'il est perturbé par la présence du polymère.⁵ Dans le cas des polyélectrolytes hydrophiles, l'attraction entre le polymère et les micelles de charge opposée est purement électrostatique.⁶ Les complexes entre le polymère et les tensioactifs peuvent être présents dans le système aussi bien que des entités solubles, des particules de taille colloïdale ou des gels, avec de bonnes propriétés mécaniques.⁷

L'agent tensioactif liant aux polymères ioniques dans l'état de gel est également semblable à l'attache sur des polyélectrolytes en solution, mais il est moins coopératif en forme liée.⁸ L'addition du sel neutre augmente l'effet hydrophobe, et augmente ainsi l'attache hydrophobe coopérative des molécules d'agent tensioactif dans des micelles ou des héli-micelles.⁹ Pour les complexes cationiques anioniques, cependant, les sels forment des associations électrostatiques, qui sont responsable, tout d'abord, pour la formation du complexe ; comme suite, la liaison de l'agent tensioactif au polymère est affaiblie. Cet effet est amplifié si le sel contient un contre-ion bivalent.¹⁰

La chitine occupe la deuxième place en ce qui concerne l'abondance parmi les biopolymères normaux, après la cellulose. Le chitosan est un polymère naturel, la forme désacétylée de la chitine, ayant la structure chimique: 2-Amino-2-deoxy-(1→4)- β -D-glucopyranan.¹¹ Dans nos recherches on a étudié l'interaction du SDS avec chitosan en termes de l'isotherme de liaison en fonction du degré de désacétylation; cela détermine la densité de charge électrique du polymère. Les complexes des polymères cationiques avec le dodécylsulfate de sodium présentent une adsorption synergique à l'interface eau-air aussi bien qu'un comportement viscoélastique.¹²

L'autre biopolymère est l'alginate, un polysaccharide linéaire normal des algues brunes; l'alginate est un copolymère des résidus β -D-mannuronate et de α -L-guluronate.¹³ Les sels d'alginate diffèrent de la plupart des autres polysaccharides parce qu'ils présentent une transition de type sol-gel si on modifie tout simplement leur environnement ionique.^{14, 15} Les

blocs de guluronate sont responsables de la formation des complexes "boîte aux œufs" avec les ions de calcium ou les ions des métaux lourds pendant la précipitation d'alginate.¹⁶ Les complexes de réticulation d'alginate peuvent exister soit comme des solutions claires homogènes, soit comme des précipités, soit comme des microparticules (perles sphériques).

Dans cet travail on a étudié la formation des complexes entre le chitosan cationique et deux tensioactifs anioniques, le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT). On a étudié aussi la formation des membranes colloïdales capables à séparer deux solutions aqueuses de polymère et d'agent tensioactif. On a observé les conditions dans lesquelles se forment de nouvelles microparticules stables de chitosan-AOT. On a étudié aussi les interactions entre l'alginate de sodium (Alg-Na) et les sels des ions métalliques bivalents (calcium ou baryum), dans l'absence ou la présence des deux tensioactifs, bromure cationique de tétradécyltriméthyle ammonium (TTAB) et de didodécylédiméthyle ammonium (DDAB). On a investigué les effets de quelques concentrations en alginate de sodium et en sels sur les propriétés des membranes colloïdales, et aussi l'influence des deux agents tensioactifs sur les domaines des isothermes de liaison.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériaux

Le chitosan avec une masse moléculaire intermédiaire $M=450$ kD, taux de désacétylation 74%, a été fournie par Fluka. Les agents tensioactifs: dodécylsulfate de sodium 99% (Merck) et bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium 98% (Sigma) et l'acide acétique (Merck) ont été utilisées comme reçu. L'alginate de sodium des algues brunes de basse viscosité $M_r \sim 48000$, $\eta = 250$ cps, à 25°C (solution 2% massique), a été fourni par Sigma et il a été utilisé sans autre purification. Le chlorure de calcium anhydre (CaCl_2) 99.9 %, le chlorure anhydre de baryum (BaCl_2) 99.9 %, les granules d'hydroxyde de sodium 97 % (Aldrich), les agents tensioactifs: le bromure de tétradécyltriméthyle ammonium 99% (Aldrich) et la bromure de didodécylédiméthyle ammonium 98% (Fluka) ont été utilisés comme reçu. Les concentrations micellaires critiques (CMC) pour les 4 tensioactifs sont: AOT- 2×10^{-3} mole/L, SDS- 8×10^{-3} mole/L, TTAB- 3.8×10^{-3} mole/L et DDAB- 1.8×10^{-4} mole/L. L'eau bidistillé a été employée dans toute l'étude.

Préparation et caractérisation des échantillons

Des solutions courantes de chitosan ont été préparées en 1%, 2.5% et 5% (massique) dans l'acide acétique de pH = 2.8, 2.6 et 2.45. Les solutions chitosan et de alginate ont été

remuées par voie magnétique à 500 rot/min pendant 48 heures d'un plat de chauffage (IKA Labortechnik) à 40°C. Puis, à l'aide d'une microsiringue, on l'a fait tomber dans des solutions d'agent tensioactif ou du sel. L'aiguille de la microsiringue avec de la solution de chitosan était située à une distance approximative de 3 centimètres de la surface de solution d'agent tensioactif. On a fait tomber la solution chitosan de sorte que la gouttelette chitosan ne soit pas demeurée à l'interface de l'agent tensioactif solution/air pour former des hémisphères. Les microcapsules se forment instantanément quand les gouttelettes chitosan touchent la surface de la solution d'agent tensioactif. L'aiguille de la microsiringue avec de la solution d'alginate était située à une distance approximative de 2 centimètres de la surface de solution de sel (CaCl₂, BaCl₂). Les perles d'alginate se forment instantanément quand les gouttelettes de solution d'alginate touchent la surface de la solution du sel. L'évolution des microcapsules et des perles a été suivie par la microscopie de capture avec vidéocapteur (VEM) avec une caméra vidéo de Logitech. Les observations concernant l'aspect du complexe chitosan-tensioactif ou l'aspect des complexes d'alginate-ions métalliques réalisées pendant une heure ont été utilisées pour tracer les diagrammes de phase. Les diagrammes de phase ont été tracés en utilisant des échantillons dont la précision des concentrations en chitosan est de 0.01 mole/L, pendant que pour les tensioactifs est de 0.001 mole/L.

Les déterminations de turbidité ont été faites par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre UV-VIS de VARIAN Cary 100 Bio, afin de noter le passage du domaine des solutions vers le domaine des précipités.

La forme, le diamètre moyen des perles et l'épaisseur de la couche de capsules ont été exécutés en utilisant la microscopie électronique de balayage (SEM-“Quanta 200 - FEI”) et un microscope optique (Zeiss) équipé d'un dispositif micrométrique. Toutes les mesures ont été faites à 25°C.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Si on laisse goutteler la solution de chitosan, protoné par l'acide acétique, dans la solution de tensioactif, se forment plusieurs domaines d'existence dans le diagramme de phase. Pendant les expériences avec les mélanges polymère-tensioactif on a observé plusieurs domaines comportementaux, caractérisés par les états spécifiques selon le rapport molaire entre les unités structurales de chitosan et l'agent tensioactif, à

savoir: i) solutions homogènes, monophasiques et transparentes dans le domaine S; ii) précipités, précédés par l'apparence d'une turbidité avancée dans le domaine PP; iii) formation des membranes colloïdales capables à séparer les deux solutions, du polymère et de l'agent tensioactif, dans les domaines MEC (microcapsule qui expulse son contenu), MS (microcapsule sphérique) et MD (microcapsule déformée). Afin de séparer les deux solutions, la membrane formée à l'interface par les complexes polymère-tensioactif doit être stable et résistante du point de vue mécanique.

À basses concentrations en agent tensioactif, dans le domaine MEC, les gouttelettes tendent à expulser le liquide de l'intérieur et de former une excroissance (Fig.1a). Aux concentrations élevées en tensioactif, dans le domaine MD (microcapsule déformée), les gouttelettes se contractent (Fig.1c). Le domaine MS (microcapsule sphérique), situé entre MEC et MD, représente une zone où les particules formées ont une stabilité maximale (Fig.1b).

Quand on analyse la transition des solutions homogènes du domaine S vers les précipités du domaine PP, on peut regarder la limite de solubilité d'un complexe de chitosan-tensioactif. Cependant, il y a quelques comportements communs, mais également des différences substantielles sont notées pour les deux tensioactifs. Par exemple, la transition du domaine S vers domaine PP (S→PP) dans le cas du SDS pour différents degrés de protonation (acide acétique de concentration de 2.5% massique et de 1% massique) présente deux branches caractéristiques (Fig.2 a, b).

La solubilité reste pratiquement inchangée si on augmente la concentration en agent tensioactif jusqu'à une valeur critique, appelée "la concentration minimale en tensioactif" - CMT, située autour de 1×10^{-3} mole/L pour les deux degrés de protonation.

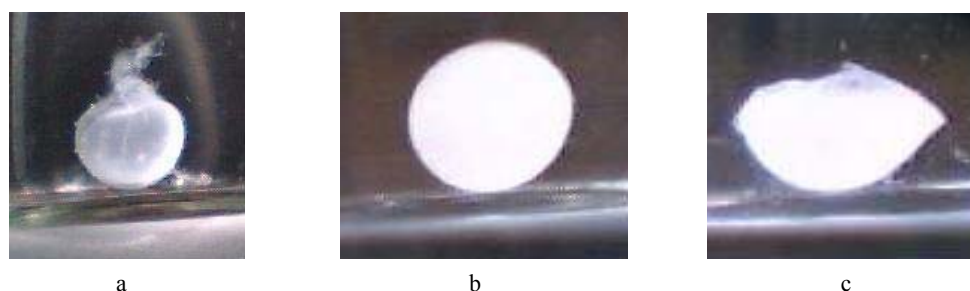


Fig. 1 – L'aspect des membranes formées par l'addition d'une solution de polymère aux solutions d'agent tensioactif: a) microcapsule sphériques avec l'excroissance (MEC); b) microcapsule sphérique (MS); c) microcapsule déformée (MD).

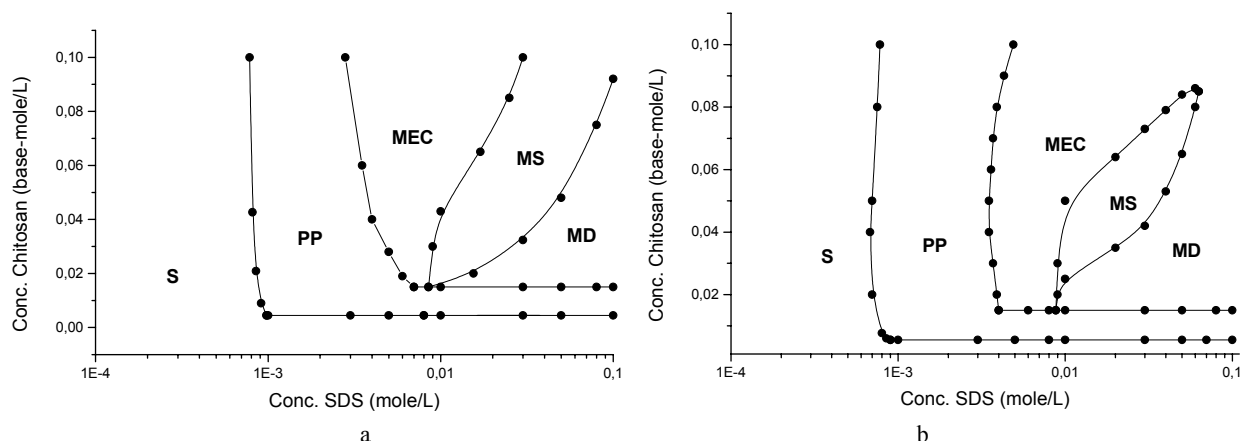


Fig. 2 – Domaines de solubilité et de formation des membranes colloïdales dans le système chitosan-SDS protoné avec: a) de l'acide acétique 1% (massique) et b) de l'acide acétique 2.5% (massique).

Pour une concentration en polymère plus haut qu'une valeur définie comme "concentration minimale en polymère" - CMP, la transition $S \rightarrow PP$ sur la courbe de solubilité devient indépendante de la concentration en polymère.

En ce qui concerne la transition $S \rightarrow PP$ (sur la courbe de solubilité), le comportement de l'agent tensioactif est différent pour l'AOT que pour le

SDS (Fig.3 a, b). On observe une certaine dépendance de la solubilité en rapport avec la courbe de concentration en tensioactif et le degré de protonation. Au-dessus des valeurs de concentration minimale de tensioactif (CMT) la courbe de solubilité diminue à de plus petites concentrations du chitosan.

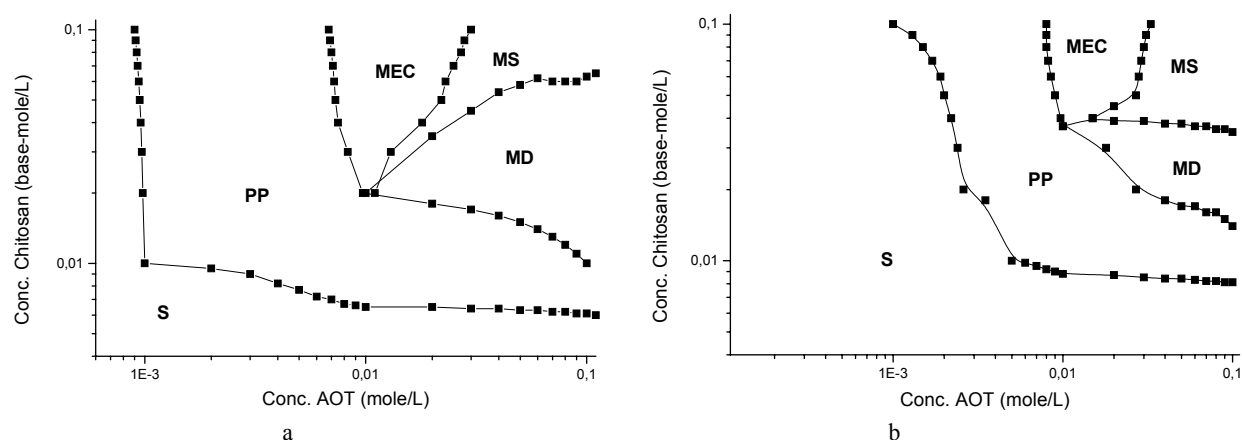


Fig. 3 – Domaines de solubilité et de formation des membranes colloïdales dans le système chitosan-AOT protoné avec: a) de l'acide acétique 1% (massique) et b) de l'acide acétique 2.5% (massique).

Si la concentration en tensioactif croît, on constate la formation des complexes de chitosan capables à séparer les deux phases liquides (voir la transition du domaine PP vers les domaines MEC, MS et MD), parce que les transitions dans les systèmes chitosan-SDS sont tout à fait semblable aux transitions du domaine S vers le domaine PP, particulièrement aux degrés plus élevés de protonation (acide acétique de 2.5% massique, Fig. 2 b).

Le comportement du tensioactif d'AOT fait que la transition du domaine PP vers les domaines

MEC, MS et MD soit influencée par la valeur de sa concentration (Fig.3 a, b) et clairement différente de celle produite en cas du SDS.

Parmi les domaines où sont formées des membranes colloïdales, on remarque ceux où les membranes sont assez résistantes mécaniquement pour assurer une stabilité optimale pour les gouttelettes chitosan dans la solution d'agent tensioactif (le domaine MS). L'ampleur de ces domaines dépend du degré de protonation de polymère, mais surtout de l'agent tensioactif. Le commencement du domaine MS dans les solutions

aqueuses de SDS se trouve dans le voisinage de la concentration micellaire critique - CMC (8×10^{-3} mole/L).

Ces faits imposent la nécessité que l'agent tensioactif soit présent sous la forme micellaire afin d'obtenir des membranes avec la bonne résistance mécanique. La taille et la forme des domaines de MS dépendent du degré de protonation de chitosan. L'augmentation de ce paramètre des systèmes contenant le SDS mène à la réduction du domaine MS (voir Fig. 2 b). Si on augmente le degré de protonation, le degré de couplage de l'agent tensioactif à chitosan augmente aussi. Comme suite, la concentration micellaire critique du tensioactif se réduit. De cette manière on explique la diminution du domaine MS. Les micelles assurent une réticulation physique des fibres de chitosan.

Dans le cas de l'AOT, la dépendance du degré de protonation dans le domaine MS est différente que pour le SDS. Le domaine est plus prolongé pour des degrés élevés de protonation et les valeurs de CMT sont très différentes. Le domaine MS dans le cas d'AOT (Fig. 3 b) est placé aux concentrations plus élevées en polymère et même aux concentrations plus élevées en tensioactif.

On pourrait donner une explication possible si on admet que la forme des micelles d'agent tensioactif joue un certain rôle dans la réticulation physique du complexe de chitosan-tensioactif.

Les deux agents tensioactifs ayant des différentes structures se comportent très différemment. Le dodécylsulfate de sodium forme avec le chitosan la membrane colloïdale aux concentrations inférieures que l'AOT, même si le dernier a une concentration micellaire critique plus élevée. L'existence des micelles sphériques, plus petites et plus abondantes dans le cas du SDS, détermine la formation des membranes résistantes du point de vue mécanique à une concentration inférieure que pour l'AOT. La différence est plus évidente dans le domaine de concentration où l'AOT forme des micelles. À la différence de SDS, formant des micelles sphériques, pour l'AOT les degrés d'agrégaions sont beaucoup plus grands et les ensembles formés sont lamellaires.

Dans le cas du système chitosan-SDS, on a constaté que le mécanisme de la formation physique du gel a lieu par l'intermédiaire des micelles sphériques ayant un nombre d'agrégaion inférieur que dans la solution aqueuse de tensioactif.^{17,18} On a établi que les polymères agissant avec le SDS, dont les substances

cationiques, ont un effet décroissant (déstabilisateur) sur la stabilité des micelles; ils forment des agrégats avec un petit nombre d'agrégaion, inférieur à celui des micelles correspondantes.¹⁹ Cela signifie que les chaînes de chitosan se trouvant dans le gel peuvent être éloignées, en fonction du diamètre des micelles sphériques de SDS se formant au-dessus du domaine entier de concentration étudié.²⁰

Dans le cas du système chitosan-AOT il est possible qu'une bicouche simple soit située entre deux chaînes polycationiques; cela détermine l'obtention des structures plus denses et plus ordonnées. Plusieurs bicouches attachées dans le voisinage des chaînes polymérique peuvent conduire également aux structures ordonnées, mais moins denses. On peut nano-structurer les gels de chitosan-AOT dans tous les deux cas.

Dans l'hypothèse que la formation du gel de chitosan cationique-SDS a lieu par l'intermédiaire des micelles sphériques et que la formation du gel de chitosan-AOT a lieu par l'intermédiaire des bicouches lamellaires, les membranes résultantes devraient différer par leurs polarités.²¹ L'aspect des pellicules de l'AOT est totalement différent de celui des pellicules du SDS. Les premières sont claires et transparentes en comparaison avec les secondes, qui sont opalescentes.

À la différence du chitosan, où la formation des membranes colloïdales conduisant aux microparticules stables a lieu en présence des agents tensioactifs à charge opposée, l'alginate de sodium a besoin d'ions métalliques pour obtenir des structures stables.

En raison des réactions entre l'alginate de sodium et les ions des solutions du sel on peut observer plusieurs domaines: a) Solutions homogènes et claires – domaine SC; b) Précipités dans – le domaine PP; c) Agrégat irrégulier de polymère – domaine AIP; d) Formation des membranes colloïdales capables à séparer les deux solutions, du polymère et du sel, en présence ou à l'absence des tensioactifs, à l'intérieur du domaine PS (perles sphériques) et à l'intérieur du domaine de CNS (capsules non sphériques).

Dans le domaine où sont formées les membranes colloïdales, les microparticules présentent de différentes évolutions, dues à la résistance mécanique aussi bien qu'à la différence de pression osmotique à l'interface.

Des particules avec la taille et la forme idéales (sphériques, ayant le diamètre entre 1.5 - 2.5 μ m) ont été obtenues pendant un délai de réaction au

moins de 15 minutes. L'analyse en coupe a été exécutée par la microscopie électronique de balayage; elle a prouvé que les particules ont un extérieur relativement rugueux et uniforme et une structure interne homogène, caractérisée par une microporosité reflétant le temps d'incubation en présence des ions de calcium.

Il faut noter que la quantité d'ions de calcium semble être un paramètre très critique.^{22,23} Les études précédentes sur la sorption de cuivre par des perles de gel de alginate de calcium ont suggéré que la cinétique du processus de sorption soit limitée par diffusion dans le gel matrice.^{24,25} La limitation de la diffusion est également suggérée par la corrélation observée entre la concentration de sorbate dissout et la racine carrée du temps.²⁶ La présence du sel de calcium pourrait également avoir un effet creusant des rigoles; cela a déterminé une pénétration plus rapide de l'environnement dans les couches intérieures de la matrice.²⁷ Des ions de calcium sont situés dans les cavités électro-négatives comme des oeufs dans une boîte aux œufs; cette similitude donne le nom de la modèle "boîte aux œufs".²⁸

Le domaine PS représente un secteur où les perles sphériques formées ont la stabilité maximale. Les perles préparées ont un diamètre moyen de 1.5-2.5 mm. Pour évaluer l'effet du temps de réaction sur la morphologie des perles, on

a laissé les microsphères en présence de la CaCl_2 ou des solutions de la BaCl_2 pour de différentes périodes, s'étendant entre 10 minutes et 24 heures. Pour la gamme de la concentration en sel, entre 0.5 - 5.0 % (massique), on constate que, dans l'étape de maturation, l'équilibre a été réalisé après 24 heures. En raison du processus de réticulation dans l'étape de maturation, l'épaisseur de la couche de la capsule accroît de 0.01 à 0.03 mm, comment il en résulte par des déterminations faites par microscopie de VEM et de SEM. Après 24 heures de la préparation, l'épaisseur de la couche de la capsule demeure constante. La présence de TTAB ou de DDAB dans le système mène à un épaissement relatif de la couche de capsule avec 25-50%. En outre la période finale de formation du mur de capsule de gel dans l'étape de maturation diminue à 14 heures.

On obtient les perles sphériques selon le procédé décrit (le domaine PS). On a examiné les perles afin d'étudier leur forme et leur morphologie en utilisant la microscopie électronique de balayage (SEM). On a montrée la microparticule sphérique typique, obtenue selon les conditions du domaine de PS du diagramme de phase (voir Fig. 4 a). Les surfaces des microparticules sont plutôt rugueuses, avec des micropores (plis) comme on peut voir dans le micrographe d'un rapport optique plus élevé (Fig. 4 b).

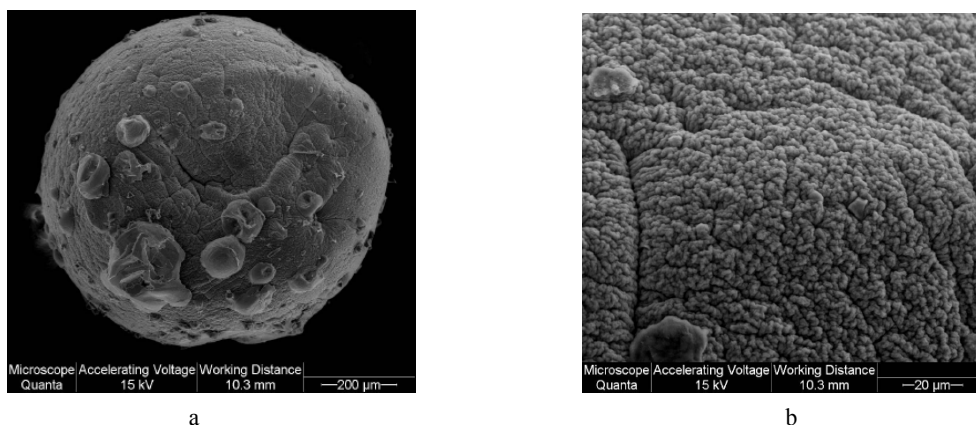


Fig. 4 – a) Aspect des membranes colloïdales, qui apparaissent en tant que structures stables – perle sphérique de Alg-Ca ; b) Micrographe de SEM de la porosité extérieure des perles Alg-Ca.

La solubilité dans le domaine PS reste pratiquement inchangée pour concentration en sel qui varie jusqu'à une valeur critique, appelée "la concentration minimale en sel" – CMS. La valeur de CMS représente la concentration de solution du sel à laquelle se forment les structures stables sphériques définies bonnes (perles). Elle est située à environ 0.9 % (massique) pour des échantillons

contenant DDAB, 0.5% (massique) pour TTAB et 0.7 % (massique) pour des échantillons sans tensioactif (Fig. 5).

Le comportement des complexes entre l'alginate et les ions métalliques est très lié de la concentration d'alginate et de la concentration des sels, comment on peut observer par la suite.

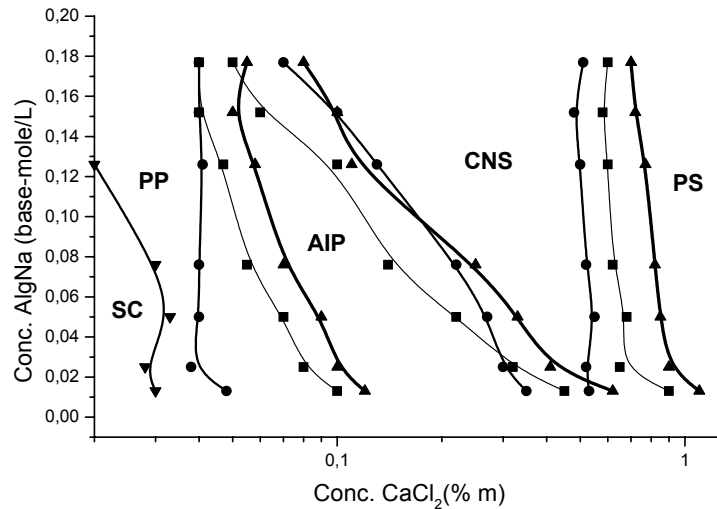


Fig. 5 – Domaine de la solubilité et de la formation des membranes colloïdales dans le système AlgNa-CaCl₂: PS-Perles Sphériques; CNS-Capsules Non-Sphériques; AIP-Agréats Irréguliers de Polymère; PP-Précipité; SC-Solutions Claires; (■) aucun agent tensioactif; (●) 2.4x 10⁻³M TTAB; (▲) 2.4x 10⁻³M DDAB.

À la concentration des solutions du sel s'étendant entre 0.1 et 0.5 % (massique), les complexes sont formés comme des capsules non-sphériques et semitransparentes (CNS), avec un diamètre moyen de 2.0-3.0 mm; ils ont des murs minces de gel et la surface striée. En raison du processus de réticulation dans l'étape de maturation, l'épaisseur des murs de la capsule accroît de 0.01 mm à 0.05 mm, comment montrent les déterminations de VEM et microscopie optique directe. Après 24 heures l'épaisseur de la capsule mure reste constant. La présence de TTAB ou de DDAB dans le système mène à un épaissement relatif des murs de capsule avec 25-50%. En même temps la formation finale des murs de

la capsule du gel dans l'étape de maturation diminue après 14 heures.

Quand l'agent tensioactif est présent dans le système, le secteur occupé par le domaine de CNS a la tendance de se déplacer vers des concentrations inférieures en sel avec l'augmentation de la concentration en alginate de sodium, plus évident pour le TTAB que pour le DDAB; on suppose que le phénomène se produit de cette manière parce que le CMC de TTAB est plus grande que le CMC de DDAB. L'expansion du domaine de CNS est plus grande pour des concentrations Alg-Na jusqu'à 0.05 base-mole/L ; elle est et mieux définie pour la CaCl₂ que pour la BaCl₂.

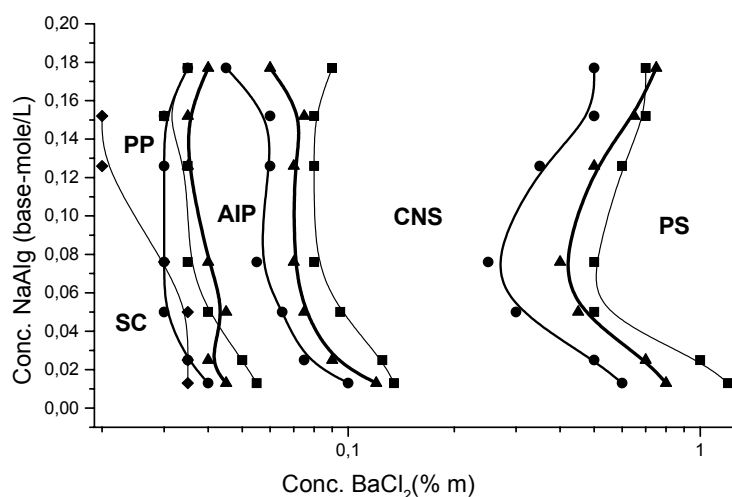


Fig. 6 – Domaine de la solubilité et de la formation des membranes colloïdales dans le système AlgNa-BaCl₂: PS-Perles Sphériques; CNS - Capsules Non-Sphériques; AIP-Agréats Irréguliers de Polymère; PP Précipité; SC-Solutions Claires; (■) aucun agent tensioactif; (●) 2.4x 10⁻³M TTAB; (▲) 2.4x 10⁻³M DDAB.

On peut voir que la réaction de réticulation dans des solutions de sel (0.03-0.1% massique) dans la présence ou à l'absence de l'agent tensioactif produit des agrégats irréguliers de polymère (le domaine d'AIP) pour toutes les concentrations d'alginate de sodium.

Les interactions entre l'alginate de sodium aux concentrations plus hautes que 0.08 base-mole/L avec des solutions de sel aux concentrations très basses (0.01-0.03% massique) produisent des précipités, en présence de TTAB; ces sont plus évidentes en présence du DDAB, selon le domaine de PP, tout probablement suite à la taille et la ramification de DDAB.

Pour les concentrations en alginate de sodium jusqu'à 0.12 base-mole/L et les solutions de sel (aux concentrations entre 0.01-0.025% massique), à l'absence des agents tensioactifs, le système reste clair, homogène – le domaine SC.

CONCLUSIONS

Les données présentées dans cette étude prouvent la possibilité d'obtenir des membranes colloïdales capables à séparer deux solutions aqueuses. Les systèmes de chitosan-SDS et de chitosan-AOT peuvent exister soit comme des solutions homogènes, soit comme des précipités, soit peuvent former des membranes colloïdales, selon le rapport molaire entre le chitosan et le tensioactif. La transition de phase, qui a lieu entre la solution homogène et les précipités, est considérée sur la courbe de solubilité du complexe chitosan-tensioactif; elle est caractérisée par l'existence d'une concentration minimale du tensioactif, sous laquelle la courbe de solubilité n'est pas influencée par la concentration du tensioactif. La solubilité du mélange chitosan-tensioactif est décrite par une concentration minimale en polymère, qui dépend du degré de protonation du chitosan. La taille du domaine où se forment des membranes colloïdales, particulièrement le domaine des microcapsules sphériques-MS, est fortement influencée par la nature du tensioactif et du degré de protonation du chitosan. Le chitosan et le SDS produisent des membranes colloïdales à une concentration beaucoup inférieure en tensioactif que le chitosan et l'AOT.

La formation des perles d'alginate a lieu suite à un processus de réticulation, par la diffusion des ions de calcium ou de baryum. L'épaississement des murs des capsules de gel est

accéléralé par la présence des tensioactifs. Les domaines des perles sphériques - PS et des capsules non-sphériques - CNS du diagramme de phase d'alginate se déplacent vers des concentrations plus basses plus fortement dans le cas du TTAB que dans le cas du DDAB. La solubilité dans le domaine PS – des perles sphériques – est pratiquement noninfluencée par la concentration de sel au dessus d'une valeur critique, appelée « concentration minimale en sel », localisée autour 0.9% (massique) pour les échantillons avec DDAB, 0.5% (massique) pour TTAB et 0.7% (massique) pour les échantillons sans tensioactif.

Remerciements au Conseil Nationale de la Recherche Scientifique de l'Enseignement Supérieur pour le soutien à la réalisation de cette étude par le Grant CNCISIS no. 727/2007.

RÉFÉRENCES

1. K. Shirahama, "Polymer-Surfactants Systems" J.C.T. Kwak (Ed.), Dekker, New York, 1998, p.143-191.
2. M. Manabe, "Mixed Surfactants Systems" M. Abe et J.F. Scrametron (Eds.), CRC Press, Boca Raton, 2004, p.93-134.
3. A. Mezei et R. Mészáros, *Langmuir*, **2006**, 22, 7148-7151.
4. K. Thalberg et B. Lindman, "Surfactants in Solution" K.L. Mittal, et D.O. Shah (Eds.), Plenum Press, New York, 1991, vol. 11, p.243-260.
5. P. S. Chelushkin, E. A. Lysenko, T. K. Bronich, A. Eisenberg, V. A. Kabanov et A. V. Kabanov, *J. Phys. Chem.B*, **2007**, 111, 8419-8425.
6. P. Hansson et B. Lidman, *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.*, **1996**, 1, 604-610.
7. M. Antonietti, C. Burger et J.J. Effing, *Adv. Matter*, **1995**, 7, 751-783.
8. L. Illum, *Pharm. Res.*, **1998**, 15, 1326-1331.
9. J.P.Gong et Y. Osada, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 10971-10975.
10. V.G. Babak, E.A. Skotnikova, I.G. Lukina, S. Pelletier, P. Hubert et E. Dellacherie, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 225, 505-510.
11. T. Uragami et J. Tokura, "Material Science of Chitin and Chitosan" T. Uragami et J. Tokura (Eds.), Springer, Heidelberg, 2006.
12. M.X. Sharon et S.L. Cooper, *J. Rheology*, **2002**, 46, 339-350.
13. E.R. West, M. Xu, T.K. Woodruff et L.D. Shea, *Biomaterials*, **2007**, 28, 4439-4448.
14. A. Page, P. Hubert, L. Choplin, M.C. Houzelle, A. Siquin, P. Marchal et E. Dellacherie, *Oil & Gas Sci. Technol.*, **1997**, 52, 272-273.
15. L.W. Chan et P.W.S. Heng, *Int. J. Pharm.*, **2002**, 242, 255-258.
16. G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith et D. Thom, *FEBS Lett.*, **1973**, 32, 195-198.

17. V.G. Babak, E.A. Merkovich, L.S. Galraikh, E.V. Shtykova et M. Rinando, *Mendeleev Communication Electronic Version 2*, **2000**, 83-92.
18. V.G. Babak et E.A. Merkovich, *5th World Surfactant Congress CESIO 2000*, **2000**, 657- 663.
19. D. Dhara et D.O. Shah, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 7133-7154.
20. P.A. Hassan, S.R. Raghavan et E.W. Kaler, *Langmuir*, **2002**, *18*, 2543-2548.
21. Y.C. Wei et S.M. Hudson, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4151-4154.
22. Gh. Fundueanu, E. Esposito, D. Mihai, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaudo et C.Nastruzzi, *Int. J. Pharm.*, **1998**, *170*, 11-21.
23. S.J. Redevski et A.N. Andronovski, *Proceedings of the 5th General Conference of the Balkan Physical Union – Vrnjacka Banja*, **2003**, 2329-2333.
24. L.K. Jang, *Biotechnol. Bioenerg.*, **1994**, *43*, 183-185.
25. J. Chen, F. Tendeyong et S. Yiacoumi, *Environ. Sci. Techol.*, **1997**, *32*, 1433-1439.
26. J.H. Min et J.G. Hering, *Adv. Environ. Res.*, **1998**, *2*, 207-217.
27. K.S. Huang, M.K. Liu, C.H. Wu, Y.T. Yen et Y.C. Lin, *J. Micromech. Microeng.*, **2007**, *17*, 1428-1434.
28. N. E. Simpson, C. L. Stabler, C. P. Simpson, A. Sambanis et I. Constantinidis, *Biomaterials*, **2004**, *25*, 2603-2610.

