

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté des Sciences**

**Thèse de Doctorat LMD**

Présentée par :

**IKHADDALENE Soumia EP OUALI**

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

**Filière : Chimie**

**Option : Physico-chimie des matériaux**

**PROPRIETES MULTI-ECHELLES ET**  
**PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES DE**  
**MATERIAUX MAGNETO-STIMULABLES**

**Devant le jury composé de :**

DJELALI Nacer –Eddine	Professeur	UMB Boumerdès	Président de jury
ALIOUCHE Djamel	Professeur	UMB Boumerdès	Examineur
KHIRREDINE Hafit	Professeur	UAM Béjaïa	Examineur
OUALIT Mehena	MCA	UMB Boumerdès	Examineur
PONTON Alain	Directeur de recherche	UP, CNRS, France	Co-directeur
ZIBOUCHE Fatima	MCA	UMB Boumerdès	Directrice de thèse

Année Universitaire 2020/2021

## Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu, le tout puissant miséricordieux, qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donné la patience et la force de concevoir cette thèse.

Ce travail est issu d'une collaboration entre le Département de Chimie de l'Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès et le laboratoire Matière et Système Complexes (MSC) de l'Université Paris Diderot, encadré et dirigé par Madame Fatima ZIBOUCHE et Monsieur Alain PONTON, que je tiens à vivement remercier pour leurs implication, disponibilité, patience et surtout leurs judicieux conseils toute au long de ma formation doctorale.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Laurent LIMAT, directeur générale du laboratoire MSC, de m'avoir accueilli au sein de son groupe Dynamique et Organisation de la Matière Molle, afin de mener à bien mon travail de recherche.

Je tiens spécialement à gratifier les efforts de Mr Amar IREKTI qui m'a assisté avec ses précieux conseils et sa contribution scientifique qui a été très instructive.

Je remercie aussi l'ensemble des membres du jury, Mr. Nacer-Eddine DJELALI, Mr. Djamel ALIOUCHE, Mr. Hafit KHIRREDINE, Mr. Mehena OUALIT pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche, en acceptant d'examiner, de corriger mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Je désire aussi remercier les professeurs de l'université de M'HAMED BOUGARA, Pour leur collaboration et leur aide ainsi que pour la qualité de l'enseignement fournis tout au long de mon parcours universitaire.

Je voudrais remercier tous les membres du Laboratoire MSC ; particulièrement Véronique THEVENET une personne formidable avec beaucoup de qualité humaines, je vous remercie infiniment pour votre patience et votre aide pour l'élaboration des nanoparticules. Je n'oublie pas Alberto VARELA FEIJOO qui m'a souvent aidé dans l'interprétation des mesures rhéologiques effectuées sur mes échantillons. Je pense également à Florent CARN qui a proposé l'idée de la fonctionnalisation par le PDADMAC pour résoudre le problème d'hydrophobicité.

Je veux aussi remercier Souad BOUZIZZA du Centre d'Etudes et de services Technologiques de l'Industrie des Matériaux de construction pour l'analyse DRX, et Khadidja du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) pour la réalisation des mesures en Spectroscopie Infrarouge. Sans oublier tous les techniciens et techniciennes du département de chimie de la faculté des sciences.

## **Dédicace**

Je dédie cette thèse en signe de respect et de reconnaissance

*A ma très chère Mère :*

Source inépuisable de tendresse et de sacrifice qui m'a toujours soutenu et encouragé pour surmonter les difficultés rencontrés tout au long de ma vie. Je te remercie infiniment Maman de m'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Que Dieu le tout puissant te garde et te procure longue vie, santé et bonheur.

*A mon très cher mari :*

Je tiens à te remercier Hamza, pour ta présence, ton soutien quotidien et ta confiance. Merci d'avoir constamment cru en moi, de ne m'avoir jamais déçu et de m'avoir donné les moyens d'accomplir mon travail dans les meilleures conditions. Je remercie Dieu qui a croisé nos chemins.

*A mes beaux parents et à ma belle sœur :*

Je voudrais remercier mes beaux parents et ma belle sœur Celya pour tout leurs conseils et soutiens moral.

*A mes grands parents*

*A toute ma famille*

Il me serait difficile de vous citer tous, vous êtes dans mon cœur, affectueusement.

*A tous ceux qui me sont chers.*

## ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى تطوير مادة مركبة قابلة للتحفيز المغناطيسي باستخدام طريقة الإدماج، ودراسة خصائصها الريولوجية تحت تأثير المجال المغناطيسي. تعتمد هذه الطريقة على مزيج جسيمات نانومترية (مكونة من جزيئات أكسيد الحديد) بمحلول البوليمر (شيتوزان). ثم يتم تشبيك الخليط باستخدام ثنائي ألدهيد (جليوكسال) لإنتاج الهيدروجيل المغناطيسي (فيروجيل)، في هذا السياق، نقترح صنع جسيمات نانومترية سيترينية من خلال عملية الترسيب المشترك، وتغطيتها بمحلول إلكتروليت كاتيوني الذي هو كلوريد بوليد بالديميثيل أمونيوم، ويتم تحديد الكمية اللازمة ليغطية سطح الجسيمات بالكامل عن طريق التنقل الكهربائي. تمت دراسة تأثير المجال المغناطيسي المستمر على الخواص الإنسيابية للفيروجيل المنتج تحت درجة حرارة مضبوطة قبل وبعد عملية التكون، باستخدام مقياس ريومتر دوار مجهز بخلية مغناطيسية ريولوجية جديدة.

بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة تأثير محتوى أكسيد الحديد على زمن التشابك للهيدروجيل المغناطيسي من خلال مقارنة إثنين من الهيدروجيل بمحتوى جزيئي مختلف. أظهرت قياسات التدفق والتذبذب أن تطبيق مجال مغناطيسي يسهل تكوين بنية جديدة، وهذا ما تم تأكيده من خلال الملاحظة المجهرية الضوئية في الموقع. توضح الدراسة الحركية التي تمت دراستها بواسطة التحليل الميكانيكي، أن زمن التكون يعتمد على كل من محتوى أكسيد الحديد (جسيمات نانومترية) والمجال المغناطيسي المطبق.

**الكلمات المفتاحية :** شيتوزان، خواص ريولوجية، هيدروجيل مغناطيسي، زمن التشابك.

## Résumé

Cette thèse a pour objectif d'élaborer un matériau composite magnéto-stimulable avec la méthode de fusion. Les propriétés rhéologiques de ce dernier ont été étudiées en présence et en absence d'un champ magnétique extérieur. Cette méthode d'élaboration se résume en une dispersion des nanoparticules de maghémite dans une matrice bio-polymère de chitosan. Ces deux précurseurs ont été mélangés et réticulés à l'aide d'un dialdéhyde (glyoxal) pour produire un hydrogel magnétique (ferrogel).

Le contexte que nous proposons est de synthétiser des nanoparticules de maghémite citratées par le processus de coprécipitation et de les recouvrir ensuite d'un poly-électrolyte cationique appelé poly chlorure de diallyldiméthylamonium (PDADMAC) ; la quantité nécessaire pour recouvrir toute la surface des particules a été déterminée par la mobilité électrophorétique. C'est à l'aide d'un rhéomètre rotatif, équipé d'une nouvelle cellule magnéto-rhéologique, que fut l'étude du comportement rhéologique de l'hydrogel magnétique sous température contrôlée, avant et après le processus de gélification en présence d'un champ magnétique continu.

L'influence de la teneur en oxyde de fer sur le temps de gélification de l'hydrogel magnétique a été étudiée en comparant deux ferrogels, ayant une teneur en particules différente.

Les mesures d'écoulement et d'oscillation ont montrés que l'application d'un champ magnétique provoque la formation d'une nouvelle structure. Ce qui a été confirmé par une observation au microscope optique in situ (structure sous forme de bâtonnet). L'étude cinétique réalisée par la spectroscopie mécanique, a démontrée que le temps de gélification dépend à la fois de la teneur en oxydes de fer et du champ magnétique appliqué.

**Mots clés :** maghémite, chitosan, propriétés rhéologiques, hydrogel magnétique, temps de gélification.

## **Abstract**

This thesis aims to synthesis a magnetic sensitive composite material with the blending method, and to study its rheological properties under the effect of continuous magnetic field. This method is based on the mixture of functionalized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with aqueous solution of biopolymer network (chitosan), the mixture is then crosslinked using dialdehyde (glyoxal) to produce a magnetic hydrogel (ferrogel)

In this context, we propose to synthesize the citrated maghemite nanoparticles by coprecipitation process, and to cover them with a cationic polyelectrolyte (polydiallyldimethylamonium chloride (PDADMAC)), the exact quantity needed to cover the entire surface of the particles is determined by electrophoretic mobility. The effect of magnetic field on the rheological behavior of the produced ferrogel was studied, under controlled temperature before and after the gelation process, using a rotating rheometer equipped with a new magneto-rheological cell.

In addition, the influence of the iron oxide content on the gelation time of the magnetic hydrogel was studied by comparing two ferrogels with different particles content. Flow and viscoelastic measurements showed that the application of a magnetic field provokes the formation of a new structure, which was confirmed by in situ optical microscopic observation. The kinetic study conducted by mechanical spectroscopy shows that the gelation time depends on both iron oxides content and magnetic field.

**Keywords:** maghemite, chitosan, rheological properties, magnetic hydrogel, gelation time.

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b>	Différents types de fluide magnétique .....	8
<b>Figure I.2.</b>	Classification des effets magnétiques .....	12
<b>Figure I.3.</b>	Représentation schématique des quatre étapes de la synthèse des particules de maghémite citratées .....	18
<b>Figure I.4.</b>	Structure chimique de la chitine et du chitosan .....	19
<b>Figure I.5.</b>	Structure d'un hydrogel de chitosan réticulé par des liaisons ioniques .....	25
<b>Figure I.6.</b>	Structures d'un hydrogel de chitosan réticulé par des liaisons covalentes..	26
<b>Figure I.7.</b>	Mécanisme de la réaction de Schiff formé par un groupe aldéhyde .....	27
<b>Figure I.8.</b>	Evolution de la viscosité $\eta$ et du module élastique d'équilibre $G_e$ en fonction du temps, au cours de la réticulation d'un polymère .....	28
<b>Figure I.9.</b>	Formule de la molécule de glyoxal .....	31
<b>Figure I.10.</b>	Structure du gel de chitosan réticulé par la molécule de glyoxal.....	31
<b>Figure II.1.</b>	Représentation schématique des méthodes de préparations des hydrogels magnétiques A) Méthode de fusion. B) Méthode de précipitation in situ. C) Méthode de greffage .....	38
<b>Figure III.1.</b>	Famille de plans cristallins en condition de Bragg .....	44
<b>Figure III.2.</b>	Le principe de la mesure DDL .....	47
<b>Figure III.3.</b>	Représentation simplifiée du modèle de la double couche électrique .....	48
<b>Figure III.4.</b>	Cellule capillaire pour la mesure du zêta potentiel .....	49
<b>Figure III.5.</b>	Tracé de la variation de la viscosité en fonction de la concentration .....	51
<b>Figure III.6.</b>	Cellule magnéto rhéologique .....	54
<b>Figure IV.1.</b>	Diffractogramme de Rayon X de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> synthétisé .....	61
<b>Figure IV.2.</b>	Spectre Infrarouge des Nanoparticules citarté .....	62
<b>Figure IV.3.</b>	Taille hydrodynamique pour une dispersion de 0,02% en volume de maghémite citraté .....	63
<b>Figure IV.4.</b>	Évolution de la mobilité électro-phorétique en fonction du rapport PDADMAC/Particule .....	64
<b>Figure IV.5.</b>	Extrapolation de la viscosité intrinsèque a partir des deux droites de Huggins $\eta_{sp}/C$ et Kraemer $\ln(\eta_{rel})/C$ .....	65
<b>Figure IV.6.</b>	Spectre Infrarouge du chitosan contenant les deux pics ; amide à 1320cm <sup>-1</sup> et $\delta_{CH_2}$ à 1420cm <sup>-1</sup> .....	66

<b>Figure IV.7.</b>	Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour la dispersion 0,7% en particule, sous champ magnétique .....	67
<b>Figure IV.8.</b>	Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement sous champ magnétique de la dispersion aqueuse de 0,7% en particule .....	67
<b>Figure IV.9.</b>	Exemple d'ajustement de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement par une loi de puissance de type Herschel Bulkley pour l'échantillon 0,7% mesuré à 19,32 kA/m .....	68
<b>Figure IV.10.</b>	La variation de l'effet magnéto-visqueux en fonction du taux de cisaillement pour la dispersion aqueuse de 0,7% en particule .....	70
<b>Figure IV.11.</b>	Variation du module élastique $G'$ en fonction de la déformation pour la dispersion aqueuse 0,7% en particules, sous champ magnétique .....	72
<b>Figure IV.12.</b>	Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement sous champ magnétique pour l'échantillon 0,7% NPs + 4,2g/L PDADMAC ...	72
<b>Figure IV.13.</b>	Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement sous champ magnétique pour l'échantillon 0,7% NPs + 4,2g/L PDADMAC ...	73
<b>Figure IV.14.</b>	Exemple d'ajustement de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement par une loi de puissance de type Herschel Bulkley pour l'échantillon 0,7% en particules + 4,2 g/L PDADMAC mesuré à 19,32 kA/m .....	73
<b>Figure IV.15.</b>	Structure formé des particules citraté enrobées par le PDADMAC sous l'application d'un champ magnétique de 13,02 kA/m, et une vitesse de $1s^{-1}$ .....	74
<b>Figure IV.16.</b>	La variation de l'effet magnéto-visqueux en fonction du taux de cisaillement pour l'échantillon 0,7% en particule + 4,2 g/L PDADMAC..	75
<b>Figure IV.17.</b>	Observation par microscopie optique pendant une mesure d'écoulement sous un champ magnétique de 13.02 kA/m pour une solution aqueuse de 0,7% Particules + 4,2g/L PDADMAC .....	76
<b>Figure IV.18.</b>	Évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de chitosan .....	77
<b>Figure IV.19.</b>	Ajustement de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement par une loi de puissance de type Cross (Éq IV-2).....	78
<b>Figure IV.20.</b>	Evolution de $G'$ et $G''$ de l'échantillon 1% en poids de chitosan au cours d'un balayage en déformation .....	79

<b>Figure IV.21.</b>	Evolution de ( $G'$ et $G''$ ) en fonction de la fréquence pour l'échantillon 1% de Chitosan .....	80
<b>Figure IV.22.</b>	L'effet du champ magnétique sur la viscosité du mélange particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan .....	81
<b>Figure IV.23.</b>	Exemple d'ajustement de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement par l'équation d'Herschel Bulkley pour l'échantillon particules citratée dans le chitosan .....	81
<b>Figure IV.24.</b>	Comparaison des deux viscosités du chitosan seul et du mélange particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan .....	82
<b>Figure IV.25.</b>	Variation de $G'$ et $G''$ du mélange (particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan) en fonction de la déformation .....	83
<b>Figure IV.26.</b>	Variation du rapport $(G''/G')_{LVE}$ en fonction du champ magnétique, dans la région viscoélastique linéaire pour l'échantillon (0,7 v/v% + 4,2 g/L PDADMAC + 1% en poids chitosane) .....	85
<b>Figure IV.27.</b>	Evolution de ( $G'$ et $G''$ ) en fonction de la fréquence pour le mélange (particules citraté recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan) .....	85
<b>Figure IV.28.</b>	Images de l'observation optique durant les mesures de balayage en fréquence sous champ magnétique pour l'échantillon particules citraté recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan, capturer a 0,1 Hz .....	86
<b>Figure IV.29.</b>	Évolutions de $G'$ et $G''$ au cours de la gélification de l'échantillon 1.3% de chitosan pour une fréquence de 1 Hz .....	87
<b>Figure IV.30.</b>	Évolution du rapport $G''/G'$ en fonction du temps, auprès de la transition sol-gel lors de la gélification de 1,3% en poids de chitosan, pour différentes fréquences .....	89
<b>Figure IV.31.</b>	Évolutions de $G'$ et $G''$ au cours de la gélification du premier hydrogel magnétique sans champ et pour une fréquence de 1 Hz .....	89
<b>Figure IV.32.</b>	Évolution du rapport $G''/G'$ en fonction du temps, auprès de la transition sol-gel lors de la gélification du premier ferrogel (0,7% NPs + 4,2 g/L PDADMAC + 1,3% chitosan) à différentes fréquences ( $H=19,32$ kA/m)..	90

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1.</b>	Quantité du chitosan utilisée pour la préparation des solutions très diluée .....	52
<b>Tableau IV.1.</b>	Caractéristiques des particules de maghémite synthétisé .....	65
<b>Tableau IV.2.</b>	Paramètres d'Herschel Bulkley pour la dispersion 0,7% en particules ..	68
<b>Tableau IV.3.</b>	Paramètres d'Herschel Bulkley pour le mélange 0,7% de particule + 4,2 g/l de PDADMAC .....	74
<b>Tableau IV.4.</b>	Paramètres rhéologiques déterminés par ajustement à l'aide de l'équation de Cross sur des mesures d'écoulement de chitosan à différent concentration (Éq IV-2) .....	78
<b>Tableau IV.5.</b>	Paramètres d'Herschel Bulkley pour le mélange particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan .....	81
<b>Tableau IV.6.</b>	Paramètres rhéologiques de trois gel de chitosan (1,3-1,5-1,7%) .....	88
<b>Tableau IV.7.</b>	Paramètres rhéologiques du premier hydrogel magnétique .....	91
<b>Tableau IV.8.</b>	Paramètres rhéologiques du deuxième hydrogel magnétique .....	91

## Liste des abréviations

<b>MSC</b>	Matière et Système Complexe
<b>NPs</b>	Nanoparticules
<b>DDA</b>	Degré de désacétylation
<b>PDADMAC</b>	Poly chlorure de diallyldiméthylammonium
<b>MEV</b>	Magnétomètre à Echantillon Vibrant
<b>EMV</b>	Effet Magnéto -Visqueux
<b>LVR</b>	Région Viscoélastique Linéaire
<b>PVA</b>	Alcool polyvinylique
<b>PEG</b>	Polyéthylène glycol
<b>HPN</b>	Réseau de polymère hybride
<b>IPN</b>	Réseau de polymère complètement interpénétrées
<b>semi-IPN</b>	Réseau de polymère semi interpénétrées
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>FTIR</b>	Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier
<b>DDL</b>	Diffusion Dynamique de la Lumière
<b>VLD</b>	Vélocimétrie Laser Doppler
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>RX</b>	Rayons X
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>MR</b>	Magnéto Rhéologique
<b>pH</b>	Potentiel Hydrodynamique
<b>pka</b>	Constante d'acidité
<b>Tg</b>	Temps de gélification
<b>H</b>	Champ Magnétique
<b>G'</b>	Module élastique
<b>G''</b>	Module visqueux
<b>D<sub>T</sub></b>	Diffusion de Translation
<b>R<sub>h</sub></b>	Rayon hydrodynamique
<b>S</b>	Amplitude de gel
<b>Δ</b>	Exposant de relaxation

# SOMMAIRE

Introduction générale .....	1
<b>CHAPITRE I. Notions Théoriques</b>	
I.1. Les Fluides magnétiques .....	6
I.1.1. Stabilité des fluides magnétiques .....	10
I.1.2. Généralités sur les propriétés magnétiques .....	10
I.1.3. Propriétés et caractéristiques des Ferrofluides .....	12
I.1.4. Méthodes de synthèse de nanoparticules magnétiques .....	14
I.2. La matrice polymère .....	18
I.2.1. Chitosan : Origine et structure .....	18
I.2.2. Synthèse .....	19
I.2.3. Propriétés physico-chimiques du Chitosan .....	20
I.2.3.1. Le Degré de désacétylation (DDA) .....	20
I.2.3.2. Cristallinité .....	20
I.2.3.3. Solubilité .....	21
I.2.3.4. Viscosité .....	21
I.2.4. Propriétés biologiques du chitosan .....	22
I.3. Les Hydrogels .....	22
I.3.1. Définition des Hydrogels .....	22
I.3.2. Classification des Hydrogels .....	23
I.4. Les Hydrogels de chitosan .....	24
I.4.1. Type de réticulation .....	24
I.4.1.1. Hydrogels de chitosan réticulé par des liaisons physiques (ioniques) .....	24
I.4.1.2. Hydrogels de chitosan réticulé par des liaisons chimiques (covalentes) .....	25
I.4.2. La gélification .....	27
I.4.3. Dynamique de la transition Sol-Gel .....	28
I.4.4. Gélification du chitosan .....	30
I.5. Rhéologie .....	31
I.5.1. Principe fondamentale de la rhéologie .....	31
I.5.1.1. La viscosité .....	32
I.5.1.2. La viscoélasticité .....	33
I.5.2. Modèles rhéologiques .....	33
I.5.2.1. Modèles sans contrainte seuil .....	34

I.5.2.2. Modèles avec contrainte seuil .....	34
<b>CHAPITRE II. Etat de l'Art</b>	
II.1. Généralités sur les hydrogels magnétiques .....	37
II.2. Etat de l'art sur les hydrogels magnétiques .....	39
<b>CHAPITRE III. Matériaux et Méthodes Expérimentales</b>	
III.1. Caractérisation du ferrofluide synthétisé .....	43
III.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	43
III.1.1.1. Principe de la mesure .....	43
III.1.1.2. Dispositif expérimental .....	44
III.1.1.3. Préparation de l'échantillon .....	45
III.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	45
III.1.2.1. Principe de la mesure .....	45
III.1.2.2. Dispositif expérimental .....	45
III.1.2.3. Préparation de l'échantillon .....	46
III.1.3. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) .....	46
III.1.3.1. Principe .....	46
III.1.3.2. Préparation de l'échantillon .....	47
III.1.4. Mesure du potentiel zêta ( $\zeta$ ) .....	47
III.1.4.1. Modèle de la double couche .....	47
III.1.4.2. Principe .....	48
III.1.4.3. Préparation de l'échantillon .....	49
III.1.5. Mesure de la mobilité électrophorétique de particules fonctionnalisées .....	49
III.1.5.1. Préparation des échantillons .....	50
III.1.6. Fraction volumique en particules .....	50
III.2. Caractérisation du chitosan utilisé .....	50
III.2.1. Détermination de la masse molaire par viscosité intrinsèque .....	50
III.2.1.1. Principe .....	50
III.2.1.2. Préparation des échantillons .....	51
III.2.2. Détermination du degré de déacétylation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	52
III.2.2.1. Principe .....	52
III.2.2.2. Dispositif expérimental .....	53
III.2.2.3. Préparation des échantillons .....	53

III.3.	Propriétés rhéologiques .....	53
III.3.1.	Présentation de la cellule magnéto-rhéologique .....	53
III.3.2.	Propriété rhéologique des particules de maghémite .....	55
III.3.2.1.	Protocole de mesures .....	55
III.3.2.2.	Préparation des échantillons .....	55
III.3.3.	Propriétés rhéologiques des particules recouvertes par le PDADMAC .....	55
III.3.3.1.	Protocole de mesures .....	55
III.3.3.2.	Préparation des échantillons .....	55
III.3.4.	Propriétés rhéologiques des solutions de chitosan .....	56
III.3.4.1.	Préparation des échantillons .....	56
III.3.4.2.	Protocole de mesure .....	56
III.3.5.	Propriétés rhéologiques du mélange particules fonctionnalisés par le PDADMAC et dispersés dans le Chitosan .....	57
III.3.5.1.	Préparation des échantillons .....	57
III.3.5.2.	Protocole de mesure .....	57
III.4.	Etude rhéologique de la cinétique de gélification .....	57
III.4.1.	Caractérisation des hydrogels de chitosan .....	57
III.4.1.1.	Préparation des échantillons .....	57
III.4.1.2.	Protocole de mesure .....	58
III.4.2.	Caractérisation des hydrogels magnétiques .....	58
III.4.2.1.	Préparation des échantillons .....	58
III.4.2.2.	Protocole de mesure .....	59
<b>CHAPITRE IV. Résultats et Discussions</b>		
IV.1.	Ferrofluide synthétisé .....	61
IV.1.1.	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	61
IV.1.2.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	62
IV.1.3.	Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) .....	62
IV.1.4.	Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) .....	63
IV.1.5.	Mobilité électrophorétique de particules fonctionnalisées .....	64
IV.1.6.	Caractéristiques du ferrofluide synthétisé .....	65
IV.2.	La matrice polymère « Chitosan » .....	65
IV.2.1.	Masse molaire par viscosité intrinsèque .....	65
IV.2.2.	Degré de déacétylation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ....	66

IV.3.	Rhéologie des différents systèmes étudiés .....	66
IV.3.1.	Particules de maghémite .....	66
IV.3.1.1.	Mesure d'écoulement .....	66
IV.3.1.2.	Mesure Oscillatoire .....	71
IV.3.1.2.1	Mesure de balayage en déformation .....	71
IV.3.1.	Particules recouvertes par le PDADMAC .....	72
IV.3.1.1	Mesure d'écoulement .....	72
IV.3.2.	Les solutions de chitosan .....	76
IV.3.2.1	Mesure d'écoulement .....	76
IV.3.2.2	Mesure oscillatoire .....	79
IV.3.2.2.1.	Balayage en déformation .....	79
IV.3.2.2.2.	Balayage en fréquence .....	80
IV.3.3.	Mélange chitosan / particules fonctionnalisés par le PDADMAC .....	80
IV.3.3.1.	Mesure d'écoulement .....	80
IV.3.3.2.	Mesure oscillatoire .....	83
IV.3.3.2.1.	Balayage en déformation .....	83
IV.3.3.2.2.	Balayage en fréquence .....	85
IV.3.	Les hydrogels de chitosan .....	86
IV.4.	Les hydrogels magnétiques .....	89
	Conclusion générale & Perspectives .....	94
	Références .....	97

# **Introduction générale**

Les matériaux stimulables aussi appelés adaptatifs ou intelligents, c'est-à-dire capables de répondre à différents stimuli externes comme la température, le pH, la lumière, la contrainte mécanique, le champ magnétique ou électrique.

Ils ont retenu récemment non seulement l'attention de la communauté de recherche, mais aussi celle des secteurs industriels. Grâce à leur développement et au large domaine d'application touchant la vie courante : transports (absorbeurs de chocs, freins), textiles (vêtements intelligents pour les métiers à risque), revêtements et polissages de haute précision, capteurs ou actionneurs (moteurs, sirènes, systèmes d'éclairage) et particulièrement en biologie et en médecine, on peut citer : la libération contrôlée de médicaments, régénération tissulaire, thérapie anticancéreuse, immobilisation cellulaire et beaucoup d'autres applications [1].

Ces matériaux intelligents sont des hydrogels, autrement dit des réseaux polymériques hydrophiles dotés de structures tridimensionnelles uniques offrant une grande capacité d'absorption d'eau ou de fluides biologiques. Ils ont le double caractère à la fois solide et liquide [2]. Ces réseaux polymériques peuvent être formés par des liaisons covalentes comme dans le cas d'une réticulation chimique, ou par de faibles liaisons comme dans les interactions ioniques, hydrogènes, électrostatiques et Van der Waals dès qu'il s'agit d'une réticulation physique.

La classe des matériaux sensibles est déterminée selon, la nature du stimulus appliqué dont on cite quelques-uns : matériau à mémoire de forme, matériau électro-stimulable, matériau magnéto-stimulable... Etc.

C'est à la fin des années quatre-vingts que les travaux de Y. Osada [3, 4] ont ouvert de nouvelles perspectives concernant les phénomènes observés sur les hydrogels déformables par un champ électrique ou thermique. Mais c'est dans les années quatre-vingt-dix qu'un nouveau type d'hydrogel hybride dopé par des particules inorganiques d'oxyde de fer de perméabilité magnétique élevée sont apparus sous l'impulsion de M. Zrinyi [5] connu par les « ferrogels » qui sont quant à eux déformables par un champ magnétique.

Les hydrogels sont beaucoup plus sensibles aux champs magnétiques qu'aux autres stimuli, comme le pH et la température. Étant donné que le champ magnétique est une force qui contrôle à distance sans aucun contact, ce qui rend les hydrogels magnétiques exceptionnels pour les appliquer dans le traitement par télé-médecine [6].

Récemment, de grandes avancées ont été réalisées dans le développement des matériaux magnéto-stimulables répondant de façon rapide et contrôlable aux champs magnétiques extérieurs. Ces hydrogels magnétiques appelés aussi ferrogels, sont généralement constitués de composants magnétiques en suspension (le plus souvent d'oxyde

de fer super- paramagnétique  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) incorporés dans une matrice polymère [7]. Il combine donc en un seul matériau la souplesse du réseau polymérique et les propriétés magnétiques des particules.

Z. Liu et Al. [8] ont révélé les méthodes de préparation des hydrogels magnétiques. Il est indiqué que les propriétés de ces hydrogels peuvent être affectées par plusieurs facteurs comme la concentration d'hydrogels et de particules magnétiques plus la taille et la répartition des particules dans l'hydrogel. C'est suivant le mode d'interaction entre l'hydrogel et les particules qu'on peut distinguer les deux voies de préparation physique et chimique.

La méthode de greffage (grafting-onto method) est celle utilisée dans la voie chimique pour former des liaisons covalentes entre l'hydrogel et les particules. Dans ce cas les particules magnétiques fonctionnalisées sont employées comme agents de réticulation formant ainsi le réseau d'hydrogel.

Par contre, dans la voie physique on trouvera les deux méthodes de préparation suivante :  
Méthode de précipitation in situ et méthode de fusion.

La plupart des hydrogels magnétiques sont fabriqués :

- en mélangeant les nanoparticules magnétiques avec un précurseur d'hydrogel préalablement préparé et c'est l'exemple de la méthode de fusion aussi appelée (the blending method)
- ou en générant les nanoparticules magnétiques pendant le processus de formation d'hydrogel, c'est le cas de la méthode de précipitation in situ.

La première consiste à préparer les particules avant leur mélange avec la matrice polymère et la deuxième est basée sur la synthèse des particules « in-situ » en présence du polymère.

L'utilisation d'un système hydrophile à base de polysaccharides comme le chitosane a créé une place fiable dans les sciences biologiques en raison de ses caractéristiques uniques, telles qu'une bonne biocompatibilité, biodégradabilité, capacité de gonflement et hydrophilie.

Plusieurs travaux ont été publiés concernant les hydrogels magnétiques à base de chitosan. Par exemple T. Miyazaki et al. [9] ont synthétisé via le procédé in situ des nanoparticules de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dans un hydrogel de chitosan avec différentes densités de réticulation (un rapport molaire en glutaraldéhyde variant entre 0,3 et 0,5).

Ils ont découvert que les deux paramètres (phase cristalline et quantité de magnétite) dépendent de la densité de réticulation du gel. Les auteurs ont observé aussi une diminution de la quantité d'oxyde de fer produite dans l'hydrogel de chitosan avec l'augmentation de la densité de réticulation, tandis que la taille des cristallites devenait plus grande pour une telle augmentation.

De même, Y. Wang et al. [10] ont produit par la méthode *in situ* des nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) via un assemblage d'ions de fer dont le précurseur (hydrogel de chitosan) a été préalablement préparé et réticulé par le glutaraldéhyde.

Les propriétés microstructurales et magnétiques des nanoparticules plus l'interaction entre la magnétite et le chitosan ont été bien étudiées, montrant que l'hydrogel de chitosan assure la nucléation des nanoparticules de magnétite et contrôle la diffusion de fer dans ce processus de synthèse via les groupements amine du chitosan.

Avec la même approche, R. Hernandez et al. [11] ont fabriqué des ferrogels de chitosane. Ils ont étudié l'effet des nanoparticules d'oxyde de fer et de la concentration de chitosane sur les propriétés rhéologiques de l'hydrogel magnétique. Les auteurs ont constaté que l'incorporation de nanoparticules de magnétite augmente le module d'élasticité, ce qui entraîne un renforcement de la structure du ferrogel. Selon cette étude, le ferrogel résultant (avec une concentration en chitosan de 2 % en poids) peut être considéré comme un candidat potentiel pour l'hyperthermie magnétique en raison de sa capacité à atteindre la température requise pour être efficace lorsqu'il est soumis à un champ magnétique alternatif.

M.E. Villamin et Al. [12] ont également synthétisé un hydrogel magnétique de chitosan par précipitation *in situ* de nanoparticules d'oxyde de fer pendant la formation du gel de chitosan. Ils ont montré expérimentalement que, les propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxyde de fer incorporées peuvent être affectées par le pH du chitosan et la région de sensibilité la plus élevée de l'hydrogel magnétique s'est avérée inférieure à pH 3.

Contrairement à S. Zhang et Al. [13]. Ils ont utilisé la méthode de fusion pour synthétiser des hydrogels magnétiques sensibles à base d'alcool polyvinylique (les composants magnétiques étaient la magnétite et la maghémite). Les hydrogels magnétiques résultants ont montré que les propriétés mécaniques des ferrogels de maghémite (PVA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sont bien meilleures que celles des ferrogels de magnétite (PVA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Cependant, l'hydrogel à base de magnétite présente de bonnes propriétés magnétiques donc une meilleure réponse magnétique.

On remarque qu'il y a très peu de littérature et de travaux réalisés sur les hydrogels magnétiques à base de chitosan synthétisée par la méthode de fusion.

Nous avons donc élaboré un hydrogel magnétique par introduction de particules inorganiques magnétiques de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dans une matrice biopolymère de chitosan qui présente à la fois des propriétés biocompatibles et biodégradables.

Cependant, par la méthode de fusion, il est difficile d'atteindre une distribution uniforme des particules magnétiques dans les hydrogels de chitosan, ce qui peut causer leurs diffusions hors

l'hydrogel magnétique. C'est pour cette raison que les particules sont mélangées avec une solution aqueuse de chitosan (au lieu du précurseur hydrogel) avant d'être réticulée.

L'agent de réticulation utilisé dans notre cas est un dialdéhyde de type glyoxal ( $C_2H_2O_2$ ).

Pour réduire l'agrégation des particules dans le fluide magnétique synthétisée par le procédé de co-précipitation. Nous avons stabilisé les particules de maghémite par une adsorption des ions citrate. Pour les fonctionnaliser après par un poly électrolyte cationique connue sous le nom de Poly chlorure de diallyldiméthylammonium (PDADMAC). Ensuite, disperser le tout dans une solution aqueuse de chitosan pour la réticuler à la fin.

Notre travail se place dans une étude générale des propriétés rhéologiques et viscoélastiques sous champ magnétique d'un matériau magnéto-stimulable à l'état dispersé et gélifié.

Pour cette raison, une collaboration avec le laboratoire, matières et systèmes complexes (MSC) de l'Université Paris Diderot (Paris VII) a été mise en place au cours de ce travail de recherche afin de synthétiser et caractériser le ferrogel élaboré.

L'étude des propriétés rhéologiques macroscopiques en présence du champ magnétique a été réalisée à l'aide d'une cellule magnéto-rhéologique développée par le laboratoire MSC. Cette cellule est un nouvel outil conçu pour réaliser des mesures en écoulement et en oscillation sous champs magnétique et à température contrôlée.

Avec une observation in situ de l'échantillon sous lumière blanche.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre donnera un aperçu théorique des matériaux précurseurs essentiels pour l'élaboration du matériau magnéto-stimulable. Les hydrogels de chitosan et leurs cinétiques de gélification seront aussi détaillés. La synthèse des nanoparticules de maghémite sera exposée dans ce chapitre après avoir abordé les deux procédés de synthèse « mécanique et chimique ».

Un deuxième chapitre bibliographique dans lequel nous présenterons un état de l'art sur le peu de travaux qui existent dans la littérature effectuée sur les hydrogels magnétiques, réalisé principalement par la combinaison des particules de maghémite et le chitosan.

Le troisième chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales qui nous ont permis de caractériser tous les systèmes étudiés.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats obtenus par l'exploitation des données expérimentales.

# **Chapitre I :**

## Notions Théoriques

Ce chapitre présente donc les deux matériaux précurseurs de base utilisés pour la formulation d'un matériau magnéto-stimulable.

La première partie est consacrée aux fluides magnétiques contenant les particules d'oxyde de fer : leurs caractéristiques, leurs propriétés magnétiques, leur stabilité et leur mode de synthèse seront présentés. Alors que la deuxième partie est dédiée au chitosan.

Nous allons décrire les spécificités de cette matrice biopolymère pour passer ensuite aux hydrogels et finalement nous nous intéresserons à la réticulation des hydrogels de chitosan et la théorie de l'étude cinétique de gélification, autrement dit la dynamique de la transition sol-gel.

### I.1. Les Fluides magnétiques

Les fluides magnétiques font généralement partie des matériaux intelligents ; vu qu'ils peuvent changer leur propriété physique en fonction d'un champ magnétique.

La recherche et le développement sur la préparation, la caractérisation et l'application des fluides magnétiques ont fait l'objet d'études depuis les années 1960. Ce qui explique leur présence dans différents domaines comme la chimie, la mécanique des fluides, le magnétisme et la nanotechnologie grâce à la taille nanométrique qu'ont les particules en suspension [15].

Un fluide magnétique est une solution colloïdale stable contenant une suspension de particules dispersées dans un liquide de base.

Cette stabilité est procurée grâce au surfactant enrobant les nanoparticules. La petite taille des nanoparticules magnétiques provoquent une excitation thermique continue, les poussant ainsi dans toutes les directions favorisant des collisions liquide-liquide, liquide-nanoparticules et nanoparticules-nanoparticules. Ces derniers absorbent de l'énergie et peuvent la transporter rapidement grâce au mouvement brownien. Ce mouvement empêche la décantation des nanoparticules et conduit à une meilleure homogénéité du fluide.

Le type de fluide magnétique est déterminé par un ensemble de critères comme la taille des nanoparticules, la fraction et autres.

Sur cette base deux types de fluides magnétiques peuvent être distingués :

- les fluides magnéto-rhéologiques
- les ferrofluides.

Les fluides magnéto-rhéologiques (MR) ont été introduits pour la première fois en 1948 par Rabinow au bureau des relations nationales des normes américaines [16]. Ces fluides sont constitués de suspensions de microparticules solides ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, leur taille dépasse généralement les 40nm, elle varie exactement de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  [17].

Les fluides (MR) présentent une fraction volumique (en microparticules) comprise entre 20 et 40 %. De plus, ils sont caractérisés par une forte interaction magnétique entre les particules, cette dernière excède l'énergie d'agitation thermique donc il suffit d'appliquer un faible champ magnétique pour que les particules s'agrègent entre-elles.

Cette agglomération ou structuration sous l'effet d'un champ extérieur engendre un changement de propriété mécanique du fluide MR comme la viscosité, par exemple, qui augmente 1000 fois par rapport au cas sans champ jusqu'à ce que le fluide se comporte comme un solide viscoélastique. Dans certaines conditions ; lorsque le champ magnétique dépasse l'aimantation à saturation du fluide MR, quelques fluides magnétiques peuvent se structurer sous forme fibreuse tout en passant de l'état fluide à l'état solide [18].

La principale différence entre les fluides MR et les ferrofluides, c'est la taille des particules magnétiques. En gros, lorsque la taille des particules est comprise entre 5 et 40 nm [19] le fluide est appelé ferrofluide.

Les ferrofluides sont un type de fluide magnétique qui a été décrit pour la première fois par Rosensweig en 1966 [20], aussi appelé liquide magnétique. Ce sont des colloïdes de particules nanométriques dispersées dans un liquide de support approprié (aqueux ou organique), ayant la particularité de conserver leur état liquide même sous l'action d'un fort champ magnétique [21], leur fraction volumique dans un ferrofluides est généralement inférieure à 15 %. Ces particules sont caractérisées par une forte capacité de magnétisation.

Selon la taille des particules, on distingue trois catégories de fluides magnétiques :

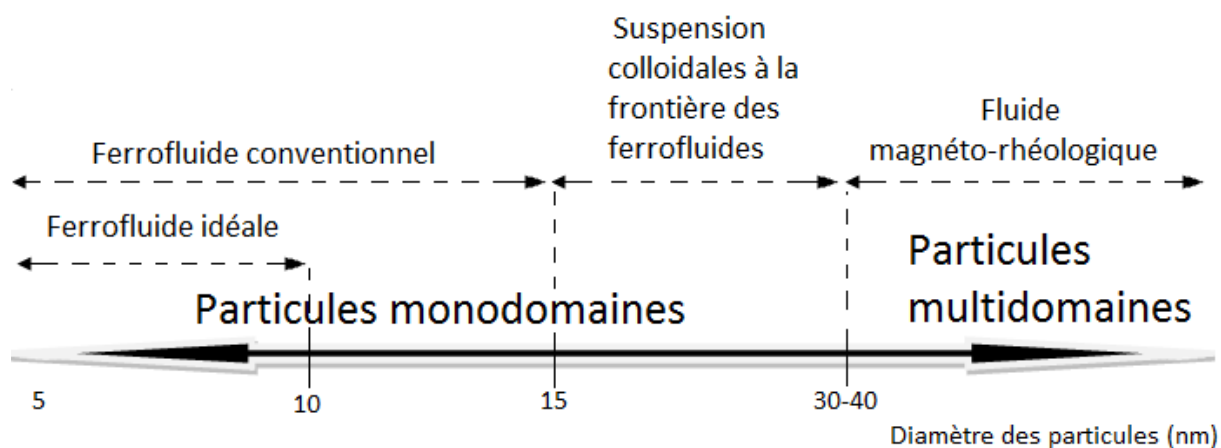
- Ferrofluide idéal dont le diamètre des nanoparticules est compris entre 5 et 10 nm,
- Ferrofluide conventionnel avec un diamètre de 5 à 15 nm, c'est la taille limite qui permet d'assurer la stabilité de la solution. En dessous de cette dimension minimale les propriétés magnétiques des particules tendent à disparaître [22]. À l'opposé au-dessus de cette taille maximale, le mouvement brownien dû à l'agitation thermique des molécules dans le fluide n'est plus assuré. Sachant que les nanoparticules d'oxyde de fer ont une surface hydrophobe donc une tendance à s'agglomérer si une modification de surface n'est pas appliquée [23].
- Suspensions colloïdales à la frontière des ferrofluides, ces derniers ont des propriétés intermédiaires entre les ferrofluides et les fluides MR avec un diamètre des nanoparticules compris entre 15 et 40 nm dans ce cas la forme des particules peut être sphérique ou fibreuse.

Les différents types de fluide magnétique sont détaillés sur la Figure I.1.

La viscosité des ferrofluides sans champ magnétique peut varier en fonction de la

concentration des nanoparticules magnétiques et la nature du liquide porteur utilisé.

À l'état initial, elle peut aller de 2 à 500 mPa.s. Sous l'application d'un champ magnétique les ferrofluides stables montrent un effet magnéto-rhéologique modéré. Entraînant une augmentation de viscosité sous champ magnétique, mais sans l'apparition d'un seuil d'écoulement (limite élastique ou contrainte seuil  $\tau_0$ ) correspondant à la contrainte nécessaire pour casser les chaînes de particules [15].



**Figure I.1.** Différents types de fluide magnétique [15]

La réponse magnétique d'un ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec les molécules du liquide porteur. Ces interactions confèrent au ferrofluide une stabilité et donc un comportement monophasique pour que la déformation ou le déplacement du fluide sous l'action d'un champ magnétique se fasse d'une façon homogène sans séparation de phase.

L'utilisation des ferrofluides est conditionnée par leur stabilité. Cette dernière peut être perturbée ou déstabilisée par différentes forces internes ou externes, comme la gravité, les interactions dipolaires magnétiques et les forces de Van der Waals, ce qui provoque l'agglomération des nanoparticules.

Deux constituants entrent dans la composition d'un ferrofluide :

- a) Les nanoparticules magnétiques solides
- b) Et le liquide porteur dans lequel elles baignent.

a). Les Nanoparticules solides : Les dispersions magnétiques utilisées dans les ferrofluides peuvent être, soit des nanoparticules inorganiques ou des particules hybrides (composées d'un mélange organique et inorganique). Bien que les métaux purs comme le fer (Fe), le cobalt (Co) et le Nickel (Ni) possèdent la plus haute aimantation à saturation, ils sont extrêmement sensibles à l'oxydation. En conséquence les particules magnétiques telles que

les ferrites comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ou autres formules stœchiométriques d'oxyde mixte comme la  $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$  où le M doit être un ion divalent (M : Mn, Zn, Ni, Co, Fe) sont couramment utilisés dans les ferrofluides [15]. Parmi ceux-ci, la maghémite et la magnétite sont les dispersions de nanoparticules les plus étudiées et utilisées, car ils sont faciles à synthétiser et à faibles coûts.

En plus de leurs propriétés magnétiques exceptionnelles, ils présentent des produits de biodégradation qui ne sont pas toxiques, donc une biocompatibilité qui a été déjà prouvée [23]. Ce qui leur permet d'être classés parmi les principaux candidats pour les applications in-vivo dans le domaine biomédicale.

Cependant, la magnétite ne reste pas très stable et sensible à l'oxydation, elle se transforme en maghémite en présence d'oxygène.

La magnétite est un oxyde de fer mixte de couleur noire, composé des ions ferreux et ferriques.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a une structure spinelle inverse dont les atomes d'oxygènes forment un réseau cubique compact. Dans cette structure tous les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) occupent la moitié des sites octaédriques alors que les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sont répartis uniformément sur les sites octaédriques restants et les sites tétraédriques [24].

La maghémite est un oxyde de fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) de couleur marron, qui dérive de la structure spinelle inverse de la magnétite. Chaque maille élémentaire de maghémite se compose de 32 ions  $\text{O}^{2-}$ ,  $21\frac{1}{3}$  ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $2\frac{1}{3}$  lacunes. Les ions ferriques sont répartis sur les sites tétraédriques (occupés par huit ions  $\text{Fe}^{3+}$  par unité élémentaire) et les sites octaédriques (occupés par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  restants plus les lacunes). Par conséquent, la maghémite peut être considérée comme une magnétite complètement oxydée [24] et comme nous l'avons expliqué auparavant la magnétite peut être précurseur de la maghémite.

b). Le liquide porteur : L'utilité du liquide porteur est de fournir un milieu dans lequel les particules magnétiques sont en suspension. Le choix du liquide porteur dépend du type d'application et doit être non réactif avec la phase magnétique. On en distingue deux types :

- Les solvants organiques : Ils doivent avoir une grande stabilité à la température. Comme exemple, on peut citer : hydrocarbure aliphatique, diester carboxylique, huile de silicone, polyphényléthers, Kérosène... etc.
- Les solvants polaires : principalement employés dans les applications médicales.

On donne comme exemple : L'eau, le méthanol, l'Ethanol et l'éthylène glycol.

On choisit l'eau comme milieu de dispersion dans le cas où les nanoparticules sont chargées. Pour un milieu de dispersion organique, il est indispensable de changer la polarité de la surface des particules en utilisant un tensioactif ou un polymère.

Le type de ferrofluide est déterminé selon la nature du solvant utilisé. On parle de ferrofluides « Surfactés » lorsque les molécules du solvant non polaire (organique ou huileux) assurent la répulsion stérique entre les particules, par l'adsorption des entités chargées de type tensioactif ou polymère sur la surface des particules. Alors que si la molécule du dispersant est caractérisée par un groupement chimique polaire (solvant polaire), à l'une de ses extrémités, elle adhère à la surface de la particule et à l'autre, elle présente une affinité avec le liquide de base. Les particules portent des charges superficielles et les répulsions sont de type électrostatique, dans ce cas le ferrofluide sera nommé « ionique » [25].

### **I.1.1. Stabilité des fluides magnétiques**

Les nanoparticules magnétiques ont tendance à s'agréger en raison de la forte attraction magnétique dipôle-dipôle entre les particules et les forces de Van der Waals. En plus du mouvement brownien, les répulsions stériques et électrostatiques sont les principaux mécanismes assurant la stabilité colloïdale du ferrofluide.

L'agglomération des suspensions peut être minimisée en créant des charges répulsives autour de chaque particule ou en adsorbant des molécules sur la surface des particules pour empêcher physiquement leurs approches par encombrement stérique.

La stabilité colloïdale des particules magnétiques dépendent donc de l'équilibre attractif/répulsif. Un surfactant tel que l'acide oléique ou une matrice de polymère entoure chaque particule pour fournir une répulsion électrostatique entre les particules à courte distance [26].

Généralement les plus utilisées sont : la silice, le chitosan, l'alcool polyvinylique (PVA) et l'éthylène glycol. Ces additives permettent au ferrofluide de maintenir sa fluidité même sous l'application d'un champ magnétique élevé [27].

Souvent, la dispersion de nanoparticules dans une matrice polymère conduit à des agrégats ou à une séparation en macro-phases [28]. En absence d'une interaction répulsive, l'attraction de van der Waals entre les particules favorise l'agrégation. Le greffage de polymères ou de surfactants sur la surface des nanoparticules peut empêcher leurs agrégations.

### **I.1.2. Généralités sur les propriétés magnétiques**

Avant de définir les deux grandes familles des matériaux magnétiques. Il est indispensable de préciser les trois principales grandeurs dont le matériau magnétique est caractérisé.

- Le moment magnétique ( $\mu$ ) : est une grandeur vectorielle qui permet de caractériser l'intensité d'une source magnétique. Elle peut être assimilée à des dipôles issus des moments orbitaux atomiques et de spin du matériau. Le moment magnétique se manifeste par la tendance qu'à un matériau à s'aligner dans la direction d'un champ magnétique extérieur imposé ( $H$ ), c'est ce qui induit au sein du matériau une aimantation ( $M$ )
- La susceptibilité magnétique ( $\chi_m$ ) (sans unité) : est la tendance des moments magnétiques du matériau à s'aligner par la présence d'un champ magnétique extérieur ou à lui résister. Autrement dit c'est le degré de réponse d'un matériau au champ magnétique appliquée.  $\chi_m$  peut être définie par le rapport de l'aimantation sur le champ magnétique ( $M/H$ ).
- L'aimantation à saturation ( $M_s$ ) (emu «electromagnetism unit») : sous l'effet de l'augmentation du champ magnétique extérieur, l'aimantation du matériau augmente pour atteindre une valeur maximale appelée aimantation à saturation.

Les matériaux se différencient du point de vue magnétique en deux grandes familles : les matériaux magnétiques non ordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés.

La première catégorie correspond au magnétisme non coopératif, dans ce cas l'énergie d'agitation thermique est supérieur à l'énergie d'interaction d'échange (celle responsable de l'ordre magnétique). Donc, ce type de matériau ne présente pas d'arrangement des moments magnétiques, pas d'ordre magnétique ni aimantation spontanée. Une classe dans laquelle on trouve les matériaux diamagnétiques et les matériaux paramagnétiques.

- Dans les substances diamagnétiques, la configuration électronique des atomes ne contient pas d'électron non apparié (célibataire) donc pas de moment magnétique en absence du champ. Mais lors de l'application d'un champ magnétique, ces matériaux acquièrent une faible aimantation orientée dans le sens inverse de ( $H$ ).
- Alors que les matériaux paramagnétiques en absence du champ magnétique extérieur, ils possèdent un moment magnétique nul (donc pas d'aimantation spontanée macroscopique) et si un champ est appliqué les moments magnétiques s'alignent avec la direction de ( $H$ ) dû à la présence d'électron non apparié dans la configuration électronique. Ce qui provoque une augmentation d'aimantation à l'intérieur du matériau.

Dans la seconde, le magnétisme est coopératif donc l'arrangement spontané des moments magnétiques est présent même en l'absence du champ appliqué. Cet arrangement spontané peut être :

- Parallèle dans le réseau cristallin des substances ferromagnétiques, ceci est maintenu par les forces d'échange des moments magnétiques. Ces matériaux possèdent une aimantation spontanée même en absence d'un champ extérieur.
- Antiparallèle avec compensation des moments magnétiques ; c'est le cas des matériaux antiferromagnétiques, dont les deux sous-réseaux cristallins alignés antiparallèlement se compensent intégralement donc pas d'aimantation globale mesurable en absence de (H). L'arrangement antiparallèle des moments individuels est le résultat de couplage antiferromagnétisme. Les interactions d'échange (interaction entre les atomes voisins) négatives sont la cause d'un arrangement antiparallèle des moments sans la présence d'un champ magnétique extérieur.
- Antiparallèle sans compensation des moments magnétiques, là on parle de matériau ferrimagnétique qui présente une aimantation mesurable même en l'absence du champ magnétique extérieur.

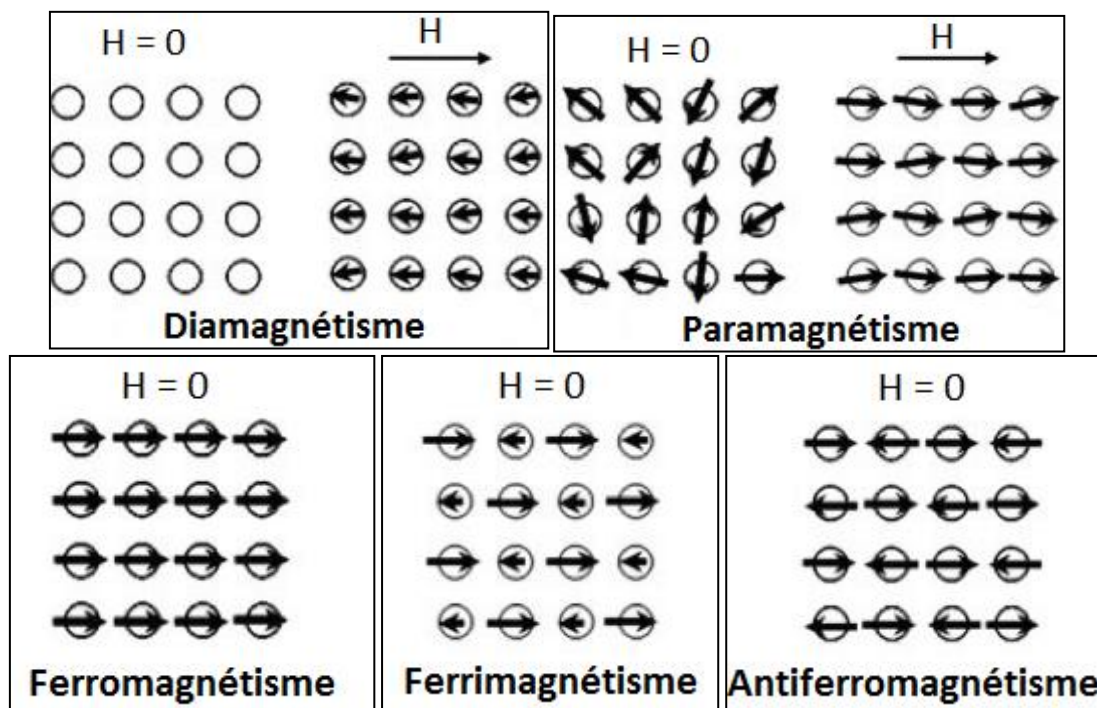


Figure I.2. Classification des effets magnétiques

### I.1.3. Propriétés et caractéristiques des Ferrofluides

Les ferrofluides peuvent changer leurs propriétés physiques lors de l'application d'un champ magnétique, sauf que le liquide porteur reste généralement insensible au champ. Donc, l'étude des propriétés magnétiques des ferrofluide sous champ revient essentiellement à déterminer le comportement des particules au sein du liquide de base. Par contre, la variation des propriétés mécaniques comme la viscosité en dehors du champ magnétique est conditionnée par celle du

liquide porteur [29], et par la concentration des particules dans le fluide qui augmente la viscosité.

En l'absence de champ magnétique, les ferrofluides présentent des propriétés similaires aux nanofluides. Ils se comportent comme un liquide visqueux isotrope et homogène. L'orientation des particules est aléatoire et l'aimantation moyenne du ferrofluide est nulle.

En présence d'un champ magnétique, le comportement du ferrofluide est modifié et ne reste plus homogène ni isotrope. Sa viscosité peut aussi varier en fonction du champ, cette variation dépendra de la taille des particules et de leur concentration [30].

Lorsqu'un champ est appliqué les propriétés physiques du ferrofluide varient fortement, provoquant l'alignement des particules magnétiques dans la direction du champ extérieur. Avec l'augmentation de l'intensité du champ, la polarisation augmente [31], formant ainsi des chaînes de particules aussi nommées agrégats. Une fois polarisée l'homogénéité du fluide est modifiée.

La principale caractéristique des ferrofluides est la forte augmentation de la viscosité avec l'application du champ magnétique, autrement dit c'est la distribution des particules dans des amas de chaînes, selon les lignes de champ et leur structuration, comme autant de dipôles grâce aux fortes interactions magnétiques entre les particules. Ce comportement est nommé « Effet Magnéto-Visqueux ».

L'effet du changement de la viscosité d'un ferrofluide, due à une influence magnétique extérieure s'explique comme suite :

Une fois, un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques de la particule s'alignent dans la direction de ce champ et si on applique une contrainte de cisaillement de telle sorte que la rotation de l'écoulement ne soit pas parallèle à la direction du champ magnétique, le moment magnétique sera tourné hors cette direction et l'angle résultant entre le moment magnétique et le champ forme ce qu'on appelle un couple magnétique. Ce dernier empêche la rotation libre de la particule et c'est ce qui augmente la viscosité du fluide.

L'augmentation de la viscosité induite par le champ magnétique est appelée viscosité de rotation qui a été d'abord prédicte par Shliomis [32] ensuite vérifiée expérimentalement par McTague [33] dans un ferrofluide dilué.

Les résultats des expériences de la viscosité de rotation sur des ferrofluides concentrés, utilisant des taux de cisaillements élevés, ont montré une grande différence entre la théorie et la pratique.

Cette différence a été expliquée par les fortes interactions entre les particules magnétiques agglomérées sous forme de chaînes et qui sont complètement négligées dans l'approche théorique.

#### **I.1.4. Méthodes de synthèse de nanoparticules magnétiques**

Deux procédés sont possibles pour la synthèse des nanoparticules magnétiques :

- Mécanique
- Chimique.

##### Procédé mécanique

Tout a commencé par Wilson [34] qui était le premier à tenter la synthèse d'un ferrofluide constitué de particules d'oxyde de fer dispersé dans l'eau en 1779. Juste après et en début des années 90 Bitter [35] et Elmore [36] ont préparé un fluide magnétique par des particules de magnétite, malheureusement ces derniers s'agrégeaient rapidement pour donner une solution instable. Ce n'est qu'en 1963 que Papell [37] a réussi à synthétiser les premiers ferrofluides stables à partir d'une magnétite en poudre (de taille de 10 micromètres) mélangée au kérosène en présence d'acide oléique.

Le broyage du mélange dura un mois jusqu'à obtention des particules de taille nanométrique inférieure à 10nm. L'acide oléique jouait un rôle important dans la stabilité stérique par recouvrement des particules.

Rosensweig améliorera peu après le ferrofluide synthétisé par Papell en collaboration avec les chercheurs d'Avco Corp [38] qui ont consacré leurs études sur l'influence des différents paramètres physico-chimiques (comme la nature du liquide porteur, le type des particules magnétiques...) afin de réussir l'élaboration d'un ferrofluide plus concentré et stable qui a une large utilisation de nos jours.

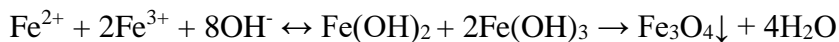
##### Procédé chimique

Ce fût pour la première fois au début des années 1980 que Massart [39] a réussi la synthèse d'un ferrofluide sans tensioactifs par un procédé chimique se basant sur la méthode de Elmore. Cette méthode de préparation connue sous le nom de la co-précipitation est désormais, la plus couramment utilisée en raison de son faible coût et de sa simplicité.

Elle permet ainsi l'obtention des particules magnétiques relativement sphériques d'une taille nanométrique avec une large distribution de taille et une grande stabilité colloïdale, assurée par la charge de la surface des particules (le solvant privilégié était l'eau).

Lors de cette méthode, les particules d'oxyde de fer (magnétite ou maghémite) sont préparées par un mélange stœchiométrique de sels ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  en milieu aqueux.

La réaction chimique de la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut s'écrire comme suit :



Suivant la thermodynamique de cette réaction, une précipitation complète de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut se produire entre un pH de 8 et 14 [40]. Après précipitation la magnétite est magnétiquement séparée et traitée par un acide ou une base pour inverser sa charge et stabiliser le ferrofluide de façon électrostatique. Vu que la magnétite est sensible à l'oxydation, elle se transforme en maghémite en présence d'oxygène suivant la réaction :



Plusieurs paramètres régissent la composition et la taille des nanoparticules telles que le pH, la température et le temps de la réaction, la concentration et le type de sel présent dans le milieu aqueux.

Récemment un grand nombre de méthodes de synthèse ont été développées pour mieux contrôler la morphologie et la taille des particules. La voie de synthèse utilisée dépendra de deux facteurs : la bonne maîtrise des étapes de formation et croissance des nanoparticules et le bon contrôle des différents paramètres physico-chimiques comme la température, le pH et autres. Parmi ces procédés chimiques, on peut citer quelques-uns :

La décomposition thermique, la méthode sol-gel, la synthèse par microémulsion et le procédé polyol.

La décomposition thermique. Le principe général de cette méthode consiste en la décomposition d'un précurseur métallique dans un solvant organique en présence d'agents tensio-actifs stabilisants. La taille et la morphologie des particules sont maîtrisées par des paramètres tels que la température, la durée de la réaction, les rapports entre le solvant, les composés précurseurs et les agents tensio-actifs.

La méthode sol-gel. Se fait via l'hydrolyse des précurseurs métalliques d'alcoxyde pour l'obtention d'une solution colloïdale nommée « sol », qui est ensuite condensé par élimination d'eau et polymérisé pour enfin produire un gel poreux, c'est en broyant ce gel que les nanoparticules sont obtenues.

La parution de grandes quantités d'alcool durant l'étape de calcination exige des conditions de sécurité élevées pour l'utilisation de ce procédé.

La méthode de microémulsion. La microémulsion se fait à base d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Le tensioactif (surfactant) est dissous dans un solvant organique pour former les agrégats sphériques appelés micelles inverses. En présence d'eau, les groupes polaires des

molécules de surfactant s'organisent autour de petites gouttes d'eau, entraînant la dispersion de la phase aqueuse dans une phase continue d'huile. Ainsi, les précurseurs en solution dans l'eau peuvent être convertis en nanoparticules insolubles. Après l'élimination du solvant plus des calcinations ultérieures on obtient le produit final.

La méthode Polyol. Elle est aussi connue comme méthode de sol-gel inverse. Sauf que la synthèse sol-gel utilise une réaction d'oxydation alors que la méthode polyol utilise une réaction de réduction. Le polyol dans cette synthèse ne sert pas seulement de solvant, mais aussi d'agent réducteur et de stabilisateur pour les nanoparticules formées. Il joue donc un rôle important dans la détermination de la morphologie, la stabilité colloïdale des particules résultantes et leur propriété magnétique.

Malgré que la co-précipitation produise des particules avec des caractéristiques morphologiques inférieures aux autres procédés, elle reste la méthode la plus utilisée pour sa simplicité, son faible cout de production, sa bonne reproductibilité et son rendement élevé.

Dans cette étude ce procédé chimique sera adapté pour synthétiser les particules de maghémite. La Figure I.3 représente les principales étapes de la synthèse des particules de maghémite citaté.

Cette synthèse se base sur quatre étapes :

**Etape 1 :** Co-précipitation d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  pour l'obtention de la magnétite.

On prépare tout d'abord séparément les deux solutions de chlorures ferrique et ferreux par la dispersion de 29,95g de  $FeCl_3$  dans 214 mL d'eau ultra-pure et de 20,16g de  $FeCl_2$  fraîchement dissous dans un mélange contenant 7mL d'acide chlorhydrique (HCl à 37 %) et 35,5 ml d'eau. Ces deux solutions sont mélangées et placer pendant 15min sous agitation pour leur ajouter 71,5 mL d'ammoniaque concentré (28-30% en poids).

L'ensemble est agité fortement (400 tr/min) pendant 30 min, puis décanté sur une plaque magnétique. On élimine le surnageant (non décanté par la plaque), ensuite on lave une fois à l'eau ultra-pure pour obtenir finalement un précipité contenant des particules de magnétite très agrégées.

**Etape 2 :** Oxydation de la magnétite en maghémite.

On disperse la magnétite dans un mélange de 250 mL d'une solution d'acide nitrique à 1,98 mol/L, contenant 33 ml d'acide nitrique  $HNO_3$  concentré (69%) dilué avec 217 mL d'eau ultra-pure, sous agitation vigoureuse de 30 min.

L'ensemble est décanté sur une plaque magnétique pour être dispersé dans une solution de nitrate ferrique bouillante  $Fe(NO_3)_3$  à 1,67 mol/L (38,55 g dans 57 mL d'eau) toujours sous agitation pendant 30 min puis décantation, le précipité est repris avec 125 mL d'une solution

d'acide nitrique (1,98 mol/L), contenant 16,5 mL d'acide nitrique concentré (69%) dilué avec 108,5mL d'eau ultra-pure.

Après 10 min d'agitation, la solution est décantée sur plaques magnétiques pour obtenir un précipité cationique de maghémite agrégée. Ce dernier est ensuite lavé trois fois à l'acétone et deux fois à l'éther avant d'être dispersé dans 71mL d'eau. L'éther résiduel est éliminé en chauffant à 40°C au bain-marie.

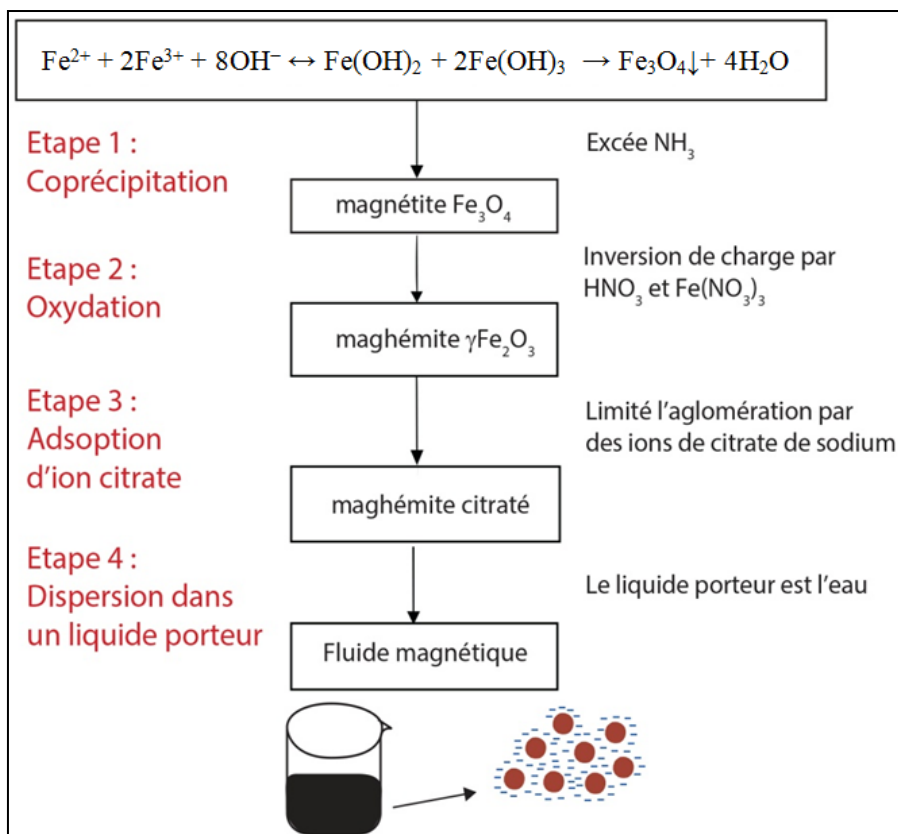
**Etape 3 :** Adsorption d'ion citrate.

Afin de réduire l'agglomération des particules de maghémite agrégée, la surface de ces derniers est stabilisée par des ions citrate. Donc, 2 g ( $6,8 \cdot 10^{-3}$  mol) de citrate de sodium sont ajoutés à la solution contenant la maghémite, avec une agitation pendant 30 min à 80 °C. Le mélange obtenu est ensuite précipité avec 75 mL d'acétone puis décanté sur plaque magnétique à température ambiante.

**Etape 4 :** Dispersion de la maghémite dans un liquide porteur.

La dernière étape consiste à disperser le précipité obtenu dans un liquide porteur, cette étape permet de produire un fluide magnétique avec des particules de maghémite en suspension. Vu que les particules sont chargées, le milieu de dispersion dans notre cas sera l'eau et c'est suivant la fraction volumique en particules voulue que le volume d'eau soit déterminé.

Donc, après deux lavages à l'acétone et deux à l'éther, le précipité est dispersé dans 25 mL d'eau. L'éther résiduel est évaporé à 40°C au bain-marie.



**Figure I.3.** Représentation schématique des quatre étapes de la synthèse des particules de maghémite citratée

## I.2. La matrice polymère

Dans cette partie du chapitre on décrit la matrice biopolymère du chitosan utilisé pour la préparation de l'hydrogel magnétique. Les propriétés physico chimique plus biologique de ce réseau polymérique seront aussi détaillées.

La caractérisation des échantillons de chitosan est nécessaire pour la détermination de sa masse molaire avec le degré de désacétylation de ces chaînes, ces deux derniers sont les principales caractéristiques qui déterminent la conformation du chitosan en solution.

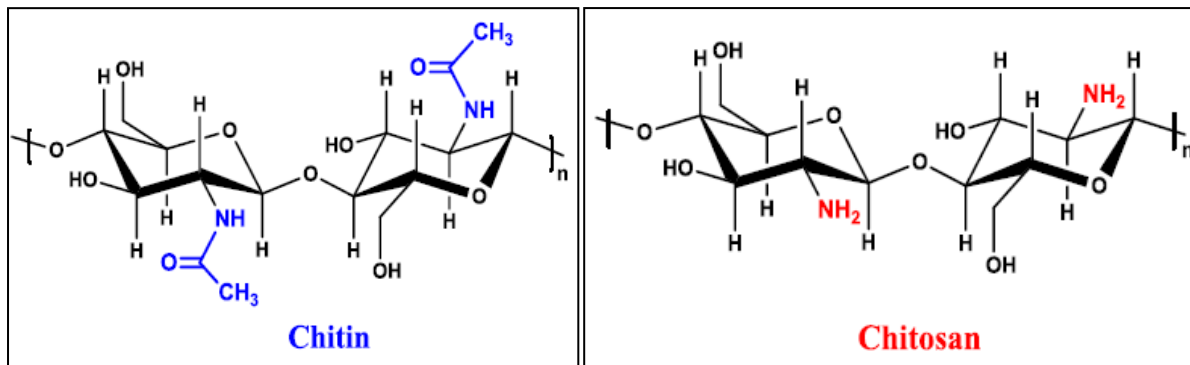
### I.2.1. Chitosan : Origine et structure

Le chitosan a été découvert pour la première fois en 1859 par C. Rouget durant le traitement de la chitine par l'hydroxyde de potassium concentré à température élevée [41].

C'est un copolysaccharide cationique constitué d'unités de répétition D-glucosamine liée en  $\beta$ -(1,4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose (groupement désacétylée) et de N-acétyl-D-glucosamine (2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose) (unité acétylée).

Les structures chimiques des deux polysaccharides chitine et chitosan sont représentées sur la Figure I.4.

Il est rarement présent dans la nature sous sa forme brute, donc produit industriellement par désacétylation chimique (en milieu alcalin) ou enzymatique de la chitine (le deuxième biopolymère abondant après la cellulose) que l'on retrouve dans la cuticule des arthropodes, la paroi cellulaire de champignons, levures et algues, d'une manière générale dans les carapaces des animaux marins [42].



**Figure I.4.** Structure chimique de la chitine et du chitosan

### I.2.2. Synthèse

Commercialement, l'obtention du chitosan à partir des carapaces des crustacés se passe par quatre étapes de base : déprotéinisation, déminéralisation, décoloration et désacétylation.

- La déprotéinisation : se fait par trempage dans une solution concentrée de soude (NaOH) (45-50 %) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) à température élevée (90°C) de 8 à 10 heures. Cette étape permet l'élimination des protéines associées à la chitine (chitinoprotéine).
- La déminéralisation : est généralement réalisée par un traitement à l'acide chlorhydrique (HCl) sous agitation à une concentration de 1 à 10 mol/L, d'une durée de 48 heures à température ambiante.
- La décoloration : cette étape permet d'enlever un complexe composé de chitine et d'un pigment communément présent sur les carapaces de crustacés. La décoloration peut se faire par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- La désacétylation : signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présent dans la chitine, pour avoir des groupes amines. Autrement dit, c'est le traitement alcalin à haute température qui permet la désacétylation de la chitine pour produire le chitosan.

Les principaux facteurs affectant la composition finale et les propriétés du chitosan (viscosité et degré de désacétylation) sont les suivants : la concentration de la solution en alcali, la température et le temps de réaction.

La couleur de la poudre peut varier du blanc au brun roux et le poids moléculaire moyen peut être compris entre  $0.12 \times 10^6$  et  $1.5 \times 10^6$  Da [43].

### **I.2.3. Propriétés physico-chimiques du Chitosan**

Les propriétés physico-chimiques du chitosan sont définies principalement par le degré de désacétylation et la masse moléculaire [44]. Ces deux paramètres varient en fonction de la source biologique parlant de la matière première et de la méthode de préparation. Ils dictent également les propriétés physico-chimiques, fonctionnelles et biologiques. Ils sont indispensables dans la définition des applications finales du chitosan.

#### **I.2.3.1. Le Degré de désacétylation (DDA)**

Le degré de désacétylation est le pourcentage d'unités 2-acétamido-2-déoxy-glucopyranose de la chitine de départ qui devient après déacétylation, des unités 2-amino-2-déoxy-glucopyranose. Ce degré est l'un des paramètres chimiques essentiels distinguant le chitosan de la chitine. En général, on parle de chitosan lorsque plus de 50 % des fonctions glucosamine sont désacétylées. Pour cela la valeur du DDA peut varier entre 56 et 99 %, mais le chitosan commercial est généralement désacétylé à 85 %, déterminant ainsi les propriétés de ce polymère; influant non seulement sur ces caractéristiques physico-chimiques, mais aussi sur :

- sa solubilité dans des solutions acides aqueuses,
- son gonflement dans l'eau,
- sa susceptibilité à la biodégradation,
- sa biocompatibilité et bioactivité.

Ces dernières années beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DDA, dont on peut citer la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV, la résonance magnétique nucléaire ainsi que la chromatographie gazeuse. Cependant, la méthode la plus simple reste la spectroscopie IR proposée par Khan et Al. [45].

#### **I.2.3.2. Cristallinité**

Le chitosan possède une structure semi-cristalline qui se cristallise dans un système orthorhombique. Deux structures sont connues :

- Une première c'est le chitosan I : beaucoup plus désordonné se présente sous forme de sel avec un faible degré de désacétylation DDA (60%).
- Une deuxième qui est le chitosan II : sous forme d'amine libre, possédant un fort degré de désacétylation (90%).

### **I.2.3.3. Solubilité**

Le chitosan est une base faible, insoluble dans l'eau, les acides concentrés et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées en raison de sa structure moléculaire, ses propriétés acido-basiques et sont pKa compris entre 6,3 et 6,7 [46]. Cela signifie que le chitosan (ou le groupe aminé du chitosan) peut être protoné à faible pH (pH 3-4) (soit inférieur à 6,3) en solution aqueuse et donc parfaitement soluble dans la plupart des solutions organiques acides [47].

Les acides les plus couramment utilisés pour préparer des solutions de chitosan sont l'acide acétique (1 % - 3 %, v/v) et l'acide citrique (3 % - 4 % v/v). La solubilité du chitosan est un paramètre très difficile à contrôler, car la valeur du DDA a une forte influence sur le pKa d'un côté et sur la solubilité d'un autre côté (via la distribution des groupes N-acétyl sur la chaîne polymérique). D'une manière générale la valeur du pKa augmente quand le DDA diminue et donc la solubilité diminue [48].

### **I.2.3.4. Viscosité**

La viscosité du chitosan dépend de plusieurs paramètres cités ci-dessous :

- Le degré de désacétylation : plus le chitosan est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, il est donc plus soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante.
- Le poids moléculaire : la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire.
- Le pH : la viscosité du chitosan tend à augmenter avec la diminution du pH du milieu dans l'acide acétique, mais diminue avec la diminution du pH dans l'HCl.
- La température : la viscosité chute lorsque la température augmente.
- La concentration : la viscosité augmente avec la concentration du chitosan
- La taille des particules : La viscosité de la dispersion de nanochitosan diminue avec la diminution de la taille des particules, l'effet d'une particule plus grosse est plus importante que les plus petites, parce qu'elles offrent une bonne résistance à l'écoulement et par conséquent la viscosité est plus importante [49].

L'influence des deux paramètres « pH et DDA » sur la viscosité du chitosan est directe. Vu qu'ils déterminent la densité de charge du polymère.

Lorsque cette densité est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et donc la viscosité est importante.

En revanche, lorsque le polymère est peu ou non chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques et la viscosité du milieu sera faible [50].

#### **I.2.4. Propriétés biologiques du chitosan**

Le chitosan possède des propriétés biologiques particulièrement intéressantes répondant à de nombreuses exigences.

C'est un polymère non toxique, biocompatible et biodégradable. Il est utilisé notamment comme immunoadjuvant, vecteur de médicaments non allergènes et également dans les stratégies d'ingénierie tissulaire [51]. Il montre de plus des propriétés antibactériennes antifongiques, anti-tumorales, cicatrisantes et inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections.

### **I.3. Les Hydrogels**

Dans cette partie on présente d'une manière générale les hydrogels pour détailler après les hydrogels de chitosan, leurs types, selon le mode de réticulation et le principe de formation.

#### **I.3.1. Définition des Hydrogels**

Vu qu'il existe une grande variété de procédés d'élaboration des hydrogels, donc une structure résultante très variable, on ne trouvera jamais une définition officielle pour ces matériaux. D'après Peppas [52] par exemple

- « un gel est un réseau constitué de polymères hydrophiles capables de gonfler dans l'eau ou dans une solution aqueuse ».

Par ailleurs, Guenet [53] propose une définition similaire

- « un gel est un réseau constitué de chaînes de polymères interconnectées et gonflées par un solvant dont la concentration est supérieure à 90% ».

Alors que, selon Almdal et Al [54] un matériau est dit gel lorsqu'il est à la fois déformable et élastique possédant certaine caractéristique d'un solide le distinguant d'un liquide de ce fait, il doit être capable de garder sa forme sous l'influence de son propre poids.

Les polymères formant des hydrogels ont des groupes fonctionnels hydrophiles dans leurs structures polymériques, telles que les groupes amine ( $\text{NH}_2$ ), hydroxyle ( $-\text{OH}$ ), amide ( $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{CONH}_2$ ) et sulfate ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Les groupes hydrophiles permettent à l'hydrogel d'absorber de l'eau et les fluides aqueux, ce qui entraîne l'expansion de l'hydrogel pour occuper un volume plus important, c'est le processus de gonflement.

### I.3.2. Classification des Hydrogels

Le classement des hydrogels est fondé sur différents critères, détaillés ci-dessous :

- L'origine ou la source du polymère : les hydrogels sont formés soit à partir de polymères naturels (chitosan, collagène, cellulose, etc. ...), soit de polymères synthétiques (polyéthylène, acide polyméthacrylique, polyéthylène glycol, etc.) ou hybride.
- La charge électrique ou ionique de l'hydrogel : les hydrogels peuvent être classés en quatre groupes, suivant la charge électrique des chaînes réticulées que ce soit en absence ou en présence de charges ;
  - o hydrogel neutre
  - o hydrogel ionique (anionique ou cationique)
  - o hydrogel amphoterique (ampholytiques) contenant à la fois des groupes acides et basiques
  - o hydrogel Zwitterionique (polybétaïnes) contenant à la fois des groupes anioniques et cationiques dans chaque unité répétitive
- La microstructure : dépend de la structure physique et la composition chimique :
  - o Amorphe (non-cristalline)
  - o Semicristalline : un mélange de deux phases, une cristalline et l'autre amorphe
  - o Cristalline
- La nature du réseau polymérique ou structure macromoléculaire : la méthode de préparation conduit à la formation de plusieurs types d'hydrogels comme les homopolymères, les copolymères, les multi-polymères et les hydrogels de type interpénétré
- Leur durée de vie dans l'organisme : hydrogel dégradable ou non-dégradable.
- La nature de la réticulation (physique et chimique) : les réseaux de macromolécules se divisent en deux principales catégories selon les interactions qui existent au sein du milieu. On distingue donc les hydrogels physiques des hydrogels chimiques.

Le réseau des hydrogels physiques est maintenu par le biais de liaisons faibles (hydrophobes, hydrogènes, ioniques), ce sont des liaisons non-permanentes ou réversibles, car ils se font et se défont continuellement dépendamment du milieu (pH, température, force ionique). Contrairement aux hydrogels chimiques

possèdent des réticulations covalentes fournissant un caractère irréversible ou permanent.

#### I.4. Les Hydrogels de chitosan

La réticulation du chitosan est nécessaire pour améliorer les propriétés de ce dernier, telles que la stabilité et la durabilité dans le but d'augmenter son champ d'application.

L'obtention de ces hydrogels peut se faire suivant deux modes de réticulation :

- le premier mode : soit sans ajout d'agent de réticulation, donc réticulé avec des interactions directes entre les chaînes du chitosan par complexations avec un autre polymère pour former des liaisons qui sont généralement de type ionique. Cette étude a été bien détaillée dans la littérature [55].
- Le deuxième mode se fait par l'ajout d'agent de réticulation avec la formation des liaisons covalentes (irréversible) ou ionique (réversible) et c'est justement ce mode qu'on va détailler puisqu'il a fait l'objet de notre étude.

Les propriétés d'un hydrogel réticulé dépendent principalement de sa densité de réticulation et de la quantité de l'agent réticulant utilisé [52].

De plus, un nombre critique de liaisons transversales par chaîne est nécessaire pour permettre la formation d'un réseau hydrogel.

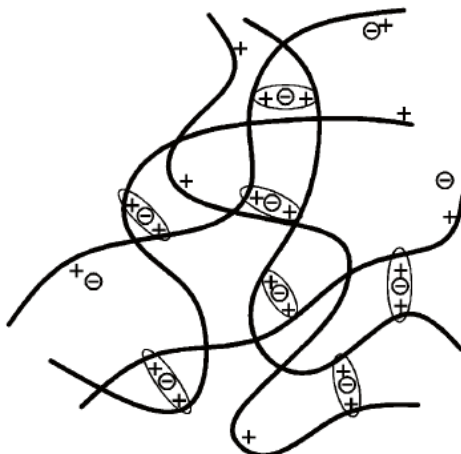
Lors de la formation des hydrogels à l'aide d'un agent réticulant, les chaînes de chitosan sont interconnectées, soit par des liaisons covalentes ou ioniques en fonction de la nature de l'agent de réticulation.

##### **I.4.1. Type de réticulation**

###### **I.4.1.1. Hydrogels de chitosan réticulé par des liaisons physiques (ioniques)**

Le chitosan est un polymère polycationique bien connu pour ses propriétés chélatantes. Par conséquent, les réactions avec des composants chargés négativement, soit des ions ou des molécules, peut conduire à la formation d'un réseau par le biais de ponts ioniques entre les chaînes polymériques.

La structure du réseau réticulé par des liaisons ioniques est représentée sur la Figure I.5, ce réseau est formé par des ponts entre les chaînes polymériques de chitosan chargé positivement, connecté par des entités chargées négativement. Les interactions ioniques entre les charges négatives de l'agent de réticulation et les groupes de chitosan chargés positivement sont les principales interactions au sein de ce réseau.



**Figure I.5.** Structure d'un hydrogel de chitosan réticulé par des liaisons ioniques [55]

#### I.4.1.2. Hydrogels de chitosan réticulé par des liaisons chimiques (covalentes)

En termes de structure ces hydrogels sont divisés en trois types ;a) Hydrogel de chitosan réticulé avec lui-même, b) Réseau de polymère hybride (HPN), c) Réseau de polymère semi ou complètement interpénétrées (IPN).

La structure la plus simple présentée ici est le chitosan réticulé avec lui-même. Tel que montré sur la Figure I.6.a) la réticulation implique deux unités structurels pouvant appartenir ou non à la même chaîne polymérique [56].

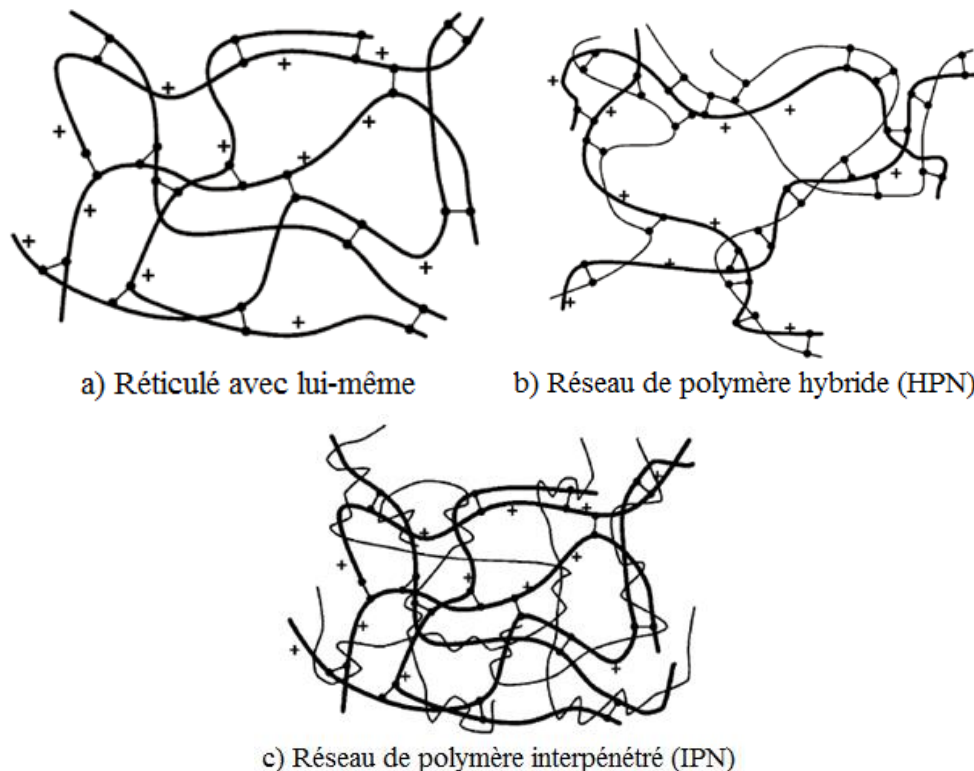
La réaction de réticulation dans les hydrogels formés par HPN, se produit entre une unité structurale d'une chaîne de chitosan avec une unité structurale d'une chaîne polymérique d'un autre type (Figure I.6.b)

Enfin, les réseaux de polymères semi ou complètement interpénétrées (IPN) (Figure I.6.c) peuvent contenir un polymère non réactif ajouté au chitosan avant sa réticulation. Chose qui peut engendrer la formation d'un réseau de chitosan réticulé dans lequel le polymère non réactif est piégé (semi-IPN).

Il est également possible de réticulé ce polymère supplémentaire (non réactif) afin d'obtenir deux réseaux réticulés enchevêtrés formant un réseau complètement interpénétré (IPN) dont la microstructure et les propriétés peuvent être très différentes à partir de son semi-IPN correspondant.

Dans chacun des trois types de structures, les liaisons covalentes sont les principales interactions qui forment les réseaux ; alors que d'autres interactions ne peuvent être exclues. En effet des interactions comme les liaisons hydrogènes et hydrophobes peuvent se produire entre les unités acétylées de chitosan pour donner formation à un gel avec un comportement

solide si le DDA est assez bas, mais si la densité de réticulation augmente, les liaisons covalentes tendent à devenir prédominantes.



**Figure I.6.** Structures d'un hydrogel de chitosan réticulé par des liaisons covalentes [55]

La préparation d'un hydrogel de chitosan réticulé par des liaisons covalentes, nécessite un chitosan dispersé dans un solvant approprié et un agent de réticulation.

Autres composants peuvent être ajoutés, tels que des polymères supplémentaires pour former un réseau HPN ou IPN (semi ou complètement interpénétré). Des molécules auxiliaires peuvent également être utilisées pour accélérer ou initier des réactions au cours de la préparation du réseau.

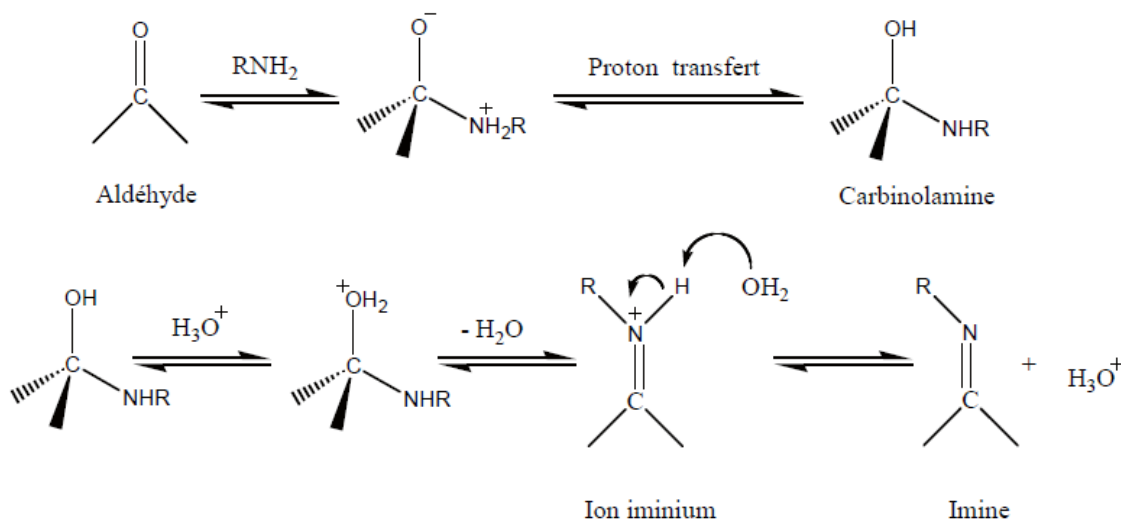
Les agents de réticulations sont des molécules contenant au moins deux groupes fonctionnelles réactifs permettant la formation de liens entre les chaînes polymériques [55].

La réticulation covalente nécessite des molécules multifonctionnelles alors que l'ionique nécessite des contre ions multivalents pour former des ponts entre les chaînes de polymères. Le chitosane est le plus souvent réticulé par des dialdéhydes tels que le glyoxal ( $C_2H_2O_2$ ) [57] et le glutaraldéhyde ( $C_5H_8O_2$ ) [58].

La réaction conduisant à la réticulation consiste à former une base de Schiff (imine) comme suit :

Les groupes aldéhydes forment des liaisons imine covalentes avec le groupe amine de

chitosan, en raison de la résonance établie avec les doubles liaisons éthylénique [56]. Le mécanisme de la réaction est détaillé sur la Figure I.7. Cependant, les liens avec les groupes hydroxyle du chitosan ne peuvent être exclus. Les dialdéhydes permettent une réaction directe en milieu aqueux, dans des conditions douces, sans l'addition de molécules auxiliaires.



**Figure I.7.** Mécanisme de la réaction de Schiff formé par un groupe aldéhyde [59].

#### I.4.2. La gélification

La gélification est une transition de phase ou un passage d'un état liquide viscoélastique appelé (Sol) à un état solide viscoélastique appelé (Gel). La phase sol est une dispersion en suspension de chaîne polymérique, de particules ou d'agrégats de particules dont les interactions entre elles peuvent être négligées (interactions faible). Alors que la phase gel est un réseau tridimensionnel mou, déformable, élastique ou plastique [60] dont les interactions sont fortes comparées à celles qui existent dans le sol, notamment pour les gels chimiques.

La rhéologie est un outil pertinent pour l'étude de la transition Sol-Gel et l'évolution du matériau au cours de la gélification. Durant cette transition, les propriétés mécaniques et rhéologiques du matériau évoluent de façon importante.

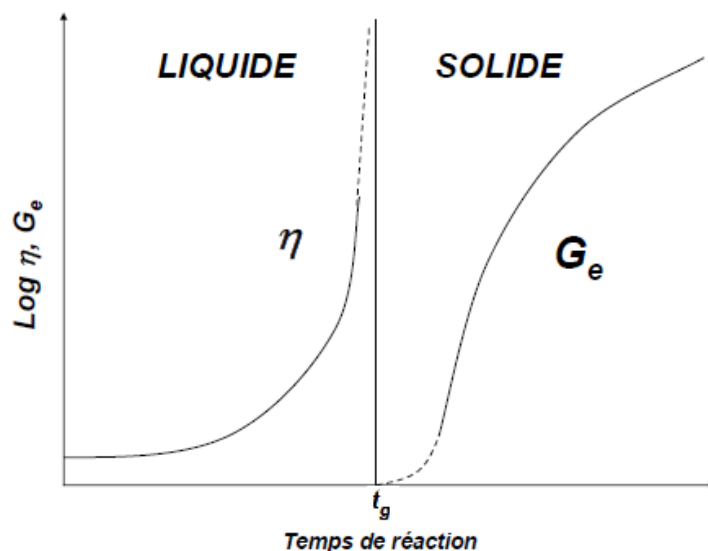
Les réactions de réticulation permettent de relier les macromolécules dans un réseau polymérique tridimensionnel par des liaisons temporaires (enchevêtrements, liaisons d'hydrogène...) et/ou permanentes (liaisons chimiques ou ioniques).

Au cours des étapes initiales du processus de gélification, des molécules ramifiées de taille largement distribuée et de structure variées se forment.

Leur poids moléculaire moyen augmente avec l'ampleur croissante de la réaction de

réticulation. Donc l'évolution du système est caractérisée par un certain taux d'avancement noté  $p$  (défini comme le rapport entre le nombre de liaisons formées sur le nombre total de liaisons possibles).

Le système atteint son point de gélification à un degré critique de réaction ( $p = p_c$ ), une valeur à laquelle le poids moléculaire moyen diverge à l'infini (taille d'échantillon infinie), à cet instant le gel est appelé gel critique. Par conséquent, le système perd sa solubilité, la viscosité à cisaillement constant diverge à l'infini et le module élastique d'équilibre commence à s'élever à une valeur finie (Figure I.8). La structure du réseau macroscopique nouvellement formée commence à se multiplier avec les molécules ramifiées restantes qui ne sont pas encore attachées. Au-delà du point de gélification, la rigidité du réseau continue d'augmenter régulièrement avec l'augmentation de la densité de réticulation jusqu'à ce que le système atteigne la fin de la réaction chimique [61].



**Figure I.8.** Evolution de la viscosité  $\eta$  et du module élastique d'équilibre  $G_e$  en fonction du temps, au cours de la réticulation d'un polymère [62]

Le changement critique de structure au point de gélification provoquant une modification des propriétés rhéologiques se produit à un temps qu'on appelle le temps de gélification noté  $t_g$ . Ce dernier sera déterminé par l'étude cinétique de gélification grâce à des mesures rhéologiques.

### I.4.3. Dynamique de la transition Sol-Gel

Cette partie présente les principales lois permettant d'étudier les propriétés viscoélastiques du système près de la transition sol-gel. Transition étant le passage continu entre les trois états viscoélastiques : fluide viscoélastique, gel critique et solide viscoélastique.

Afin de déterminer le temps de gélification, il nous a été proposé de faire des mesures en régime oscillatoire avec une contrainte de faible amplitude pour éviter la perturbation du système. On mesure alors les deux modules d'élasticité  $G'$  et de perte  $G''$  à fréquence fixe en fonction du temps. Ces derniers sont définis pour le sol et pour le gel, leur variation indique l'état du système. Par exemple dans le sol  $G''$  est supérieur à  $G'$ , alors que pour un gel le comportement s'inverse ( $G''$  est inférieur à  $G'$ ). Tung et al. [63] ont donc proposé de déterminer le temps de gélification comme étant le temps où les deux modules ( $G'$  et  $G''$ ) sont égaux. Alors que Winter et al. [62] ont constaté que ce critère varie avec la fréquence d'oscillation ; ainsi le temps de gélification ne peut donc être défini comme le croisement de  $G'$  et  $G''$ .

Dans un autre temps, Chambon et al. [61] ont proposé de refaire les mêmes mesures oscillatoire déterminant les deux modules  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps, mais à différentes fréquences. Ceux fussent une approche pour ces auteurs qui ont réalisé des mesures au cours de la formation de gels de PDMS (polydiméthylsiloxane) pour lesquels le processus de gélification était bloqué chimiquement à un temps donné du degré d'avancement de la réaction de réticulation. Ils ont observé expérimentalement pour le gel critique une même loi de puissance en fonction de la fréquence pour  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ .

$$G' \sim G'' \sim \omega^\Delta \quad \text{Éq I-1}$$

En fait, l'évolution du module de relaxation en loi de puissance s'écrit comme suit :

$$G(t) = St^{-\Delta} \quad \text{à } t = t_g \quad \text{Éq I-2}$$

où  $\Delta$  est l'exposant de relaxation généralement compris entre 0 et 1, alors que  $S$  est l'amplitude de gel.

Les travaux de Friedrich et al. [64, 65] ont permis d'étendre la description proposée par Winter valable uniquement au temps de gélification. Cependant ils ont proposé une fonction de relaxation étendue qui permet de décrire l'évolution des propriétés viscoélastiques d'un système au cours de la gélification. Cette fonction s'écrit :

$$G(t) = St^{-\Delta} \exp(-t/\lambda) + G_e \quad \text{Éq I-3}$$

où  $\lambda$  est le temps de relaxation moyen qui évolue au cours de la gélification

Après la gélification, on trouve l'état gel ou solide viscoélastique qui est caractérisé par un module de relaxation d'équilibre  $G_e$  (un paramètre qui était nul dans la phase sol ou l'état fluide viscoélastique) (Figure I.8).

À partir de l'équation Éq I-3, on détermine analytiquement les expressions de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence selon l'avancement de la réaction. Dans les équations suivantes,  $\Gamma$  est la fonction gamma.

Avant le temps de gélification (état fluide viscoélastique) :

$$G'(\omega) = \frac{S\Gamma(1-\Delta)\omega\lambda_m^\Delta \sin[(1-\Delta)\arctan(\omega\lambda_m)]}{[1+(\omega\lambda_m)^2]^{\frac{1-\Delta}{2}}} \quad \text{Éq I-4}$$

$$G''(\omega) = \frac{S\Gamma(1-\Delta)\omega\lambda_m^\Delta \cos[(1-\Delta)\arctan(\omega\lambda_m)]}{[1+(\omega\lambda_m)^2]^{\frac{1-\Delta}{2}}} \quad \text{Éq I-5}$$

Au temps de gélification (état gel critique) :

$$G'(\omega) = \frac{\pi S\omega^\Delta}{2\Gamma(\Delta) \sin(\frac{\Delta\pi}{2})} \quad \text{pour } \omega_1 < \omega < \omega_0 \quad \text{Éq I-6}$$

$$G''(\omega) = \frac{\pi S\omega^\Delta}{2\Gamma(\Delta) \cos(\frac{\Delta\pi}{2})} \quad \text{pour } \omega_1 < \omega < \omega_0 \quad \text{Éq I-7}$$

Après le temps de gélification (état solide viscoélastique) :

$$G'(\omega) = \frac{\pi S\omega^\Delta}{2\Gamma(\Delta) \sin(\frac{\Delta\pi}{2})} + G_e \quad \text{Éq I-8}$$

$$G''(\omega) = \frac{\pi S\omega^\Delta}{2\Gamma(\Delta) \cos(\frac{\Delta\pi}{2})} \quad \text{Éq I-9}$$

Où  $\omega$  est la pulsation pour les mesures en dynamique.

À partir des équations Éq I-6 et Éq I-7, on obtient au temps de gélification la relation suivante :

$$\tan\delta \frac{G''}{G'} = cst = \tan\left(\frac{\Delta\pi}{2}\right) \quad \text{Éq I-10}$$

$\delta$  aussi appelé l'angle de perte, représente le déphasage entre la contrainte et la déformation lors des expériences en oscillation.

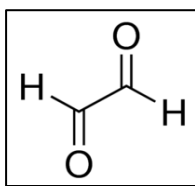
Au temps de gélification le rapport des deux modules, est indépendant de la fréquence, donc le gel critique peut être caractérisé expérimentalement par le point d'intersection des différentes courbes représentant les variations du rapport  $G''/G'$  en fonction du temps pour différentes fréquences. Par conséquent la projection de cette intersection sur l'axe des temps permet de déterminer le temps de gélification  $t_g$ ,

À  $t_g$  l'exposant de relaxation ( $\Delta$ ) qui caractérise le gel critique est déduit de la projection du point de croisement des courbes sur l'axe des ordonnées.

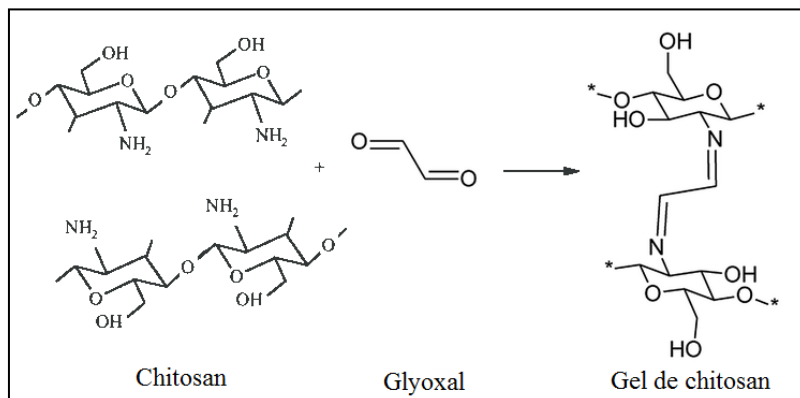
La valeur de  $S$  peut être déduite à partir des équations Éq I-6 et Éq I-7 tant que les valeurs des deux modules  $G'$  et  $G''$  à  $t_g$ , sont connus.

#### I.4.4. Gélification du chitosan

Pour réticuler le chitosan, on opte pour un dialdéhydes nommé glyoxal ( $C_2H_2O_2$ ) dont la formule est présentée ci-dessous (Figure I.9). La structure du gel de chitosan réticulée est montrée sur la Figure I.10.



**Figure I.9.** Formule de la molécule de glyoxal



**Figure I.10.** Structure du gel de chitosan réticulé par la molécule de glyoxal

Pour la réticulation du chitosan on fait appel à une formulation qui avait déjà été mise au point au laboratoire de physique pharmaceutique [57], ensuite refaite par le laboratoire : Matière et système Complexe [66]. Sauf que ces derniers ont remplacé le glyoxal en poudre par le glyoxal en solution aqueuse, étant donné que celui-là est constitué de monomère et non pas de trimère, donc son homogénéisation avec le chitosan se fait rapidement durant 1 min au lieu de 30 min, comme c'est le cas avec le glyoxal en poudre.

Il était donc intéressant de reprendre ce dernier Protocole pour réticuler notre matrice polymérique.

## I.5. Rhéologie

### I.5.1. Principe fondamentale de la rhéologie

Cette partie présente les principaux points fondamentaux de la rhéologie, c'est une initiation qui permettra de relier la théorie de la rhéologie à l'application expérimentale.

La rhéologie a été définie comme une branche de la physique concernant l'étude de l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet d'une contrainte appliquée [67], tout en tenant compte de la vitesse d'application de cette contrainte, autrement dit la variation du comportement de la matière au cours du temps.

Cette branche se décompose en plusieurs sortes d'études, citées comme suite :

La rhéologie structurale : où le comportement du matériau se base sur sa structure.

La rhéologie expérimentale qui est basée sur la détermination expérimentale de la variation de la contrainte et de la déformation en fonction de la vitesse de déformation.

Et en dernier, la rhéologie théorique : c'est l'étude qui permet d'expliquer le comportement du matériau à travers des modèles mathématiques.

Le comportement de certains matériaux est basé sur la combinaison de deux propriétés à la fois visqueuses et élastiques. Par conséquent, ils sont considérés comme viscoélastique et ce sont ces matériaux-là qui intéressent le domaine de la rhéologie, aussi appelé science de l'écoulement (rheos = qui coule, logie = science de).

On peut regrouper ces derniers en trois grandes classes :

- Les polymères
- Les suspensions de particules ou de gouttelettes
- Les autres fluides complexes comme gels, mousses, pâtes, etc.

Le comportement rhéologique de ces matériaux dépend largement de leurs concentrations et de la nature de la matière qui les constitue. Ils peuvent varier d'un comportement Newtonien à un autre plus complexe, comme rhéofluidifiant ou à l'inverse rhéoépaississant. Ils peuvent aussi présenter une contrainte seuil en dessous de laquelle ils ne s'écoulent pas (comportement solide) et au-dessus de laquelle ils coulent (comportement liquide).

Les grandeurs rhéologiques les plus couramment utilisées sont la viscosité et la viscoélasticité.

#### **I.5.1.1. La viscosité**

La viscosité  $\eta$  (Pa.s) est une propriété intrinsèque du matériau, utilisée pour décrire le comportement d'un fluide, par la mesure de sa résistance à s'écouler sous l'application d'une contrainte de cisaillement [68]. C'est pour cette raison que le matériau est placé entre deux plans parallèles d'aire  $S$  (aire de la section tangentielle à la force), où on exerce une force  $F$  sur le plan supérieur. La contrainte tangentielle de cisaillement est donnée par la loi  $\tau = \frac{F}{S}$ .

La vitesse de cisaillement et la contrainte sont reliées par la loi de Newton :  $\tau = \eta * \dot{\gamma}$

Un fluide est dit Newtonien si sa viscosité dynamique  $\eta$  est indépendante de la contrainte appliquée, donc le rapport  $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$  correspond à une constante. Alors que si la viscosité n'est plus indépendante, plus exactement diminue quand le cisaillement croît, le fluide devient rhéofluidifiant, ce phénomène complexe est expliqué soit par l'orientation ou la réorganisation des entités en suspensions dans le sens de l'écoulement (cas des suspensions),

soit par l'alignement de molécules anisotropes et leurs déstructurations moléculaires dans le cas des solutions [69].

À l'inverse le rhéoépaississement est le comportement opposé de la rhéofluidification et qui correspond à une augmentation de la viscosité lorsque la contrainte de cisaillement augmente. Dans la plupart des cas connus, le comportement rhéoépaississant n'est observé que sur une gamme limitée de taux de cisaillement. Le fluide possède également un comportement rhéofluidifiant à des taux de cisaillement plus faibles.

### **I.5.1.2. La viscoélasticité**

La viscoélasticité est un comportement non-newtonien, connu par l'équilibre entre les deux états visqueux et élastique. Un matériau visqueux présente le comportement d'un liquide, car sa déformation sous contrainte est permanente, cette dernière cesse lorsque la force appliquée est supprimée. Un matériau élastique est un corps solide qui se déforme proportionnellement lorsqu'il est soumis à une force appliquée, cette déformation s'inverse complètement et spontanément lorsque la force appliquée est retirée.

L'élasticité d'un matériau traduit sa capacité à conserver de l'énergie après déformation, alors que la viscosité d'un matériau traduit sa capacité à dissiper de l'énergie.

Ce comportement viscoélastique est très fréquent dans les solutions de polymères.

La viscoélasticité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre ou un rhéomètre utilisant une technique oscillatoire.

La relation entre les deux parties visqueuses et élastiques est décrite par le rapport ( $\tan \delta$ ) du module élastique  $G'$  (aussi appelé module de conservation) et du module visqueux  $G''$  (appelé aussi de perte).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Éq I-11}$$

Si le rapport  $\tan \delta$  est inférieur à 1, le module d'élasticité est dominant, alors que si  $\tan \delta > 1$  c'est le module visqueux qui l'emporte.

### **I.5.2. Modèles rhéologiques**

Le comportement rhéologique des fluides peut être décrit par plusieurs modèles et les plus couramment utilisés sont :

### I.5.2.1. Modèles sans contrainte seuil

- Oswald-de-Waele (1925) est une loi de puissance permettant de modéliser un fluide non-newtonien sans seuil, en reliant la contrainte au taux de cisaillement par la relation :

$$\tau = K\gamma^n \quad \text{Éq I-12}$$

ou k représente la consistance du fluide et n l'indice de fluidification.

La viscosité dynamique apparente est alors donnée par :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k\gamma^{n-1} \quad \text{Éq I-13}$$

La loi de puissance décrit le cas des fluides a comportement indépendant du temps, qui peut présenter la rhéofluidification ou le rhéoépaississement. Lorsque  $n < 1$  le fluide est rhéofluidifiant, alors que si  $n > 1$  il est rhéoépaississant, Enfin pour  $n = 1$  on retrouve le fluide Newtonien

- Le Modèle de Cross : a été proposé par Malcolm M. Cross en 1965 [70]. Ce modèle permet à la fois de décrire le comportement newtonien et rhéofluidifiant des polymères selon la valeur d'un des paramètres. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par  $\eta_0$  (Pa.s). Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelé viscosité à cisaillement infini désignée par  $\eta_\infty$  (Pa.s).

Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad \text{Éq I-14}$$

Où  $\lambda$  et n sont des constantes ;  $\lambda$  est un temps caractéristique de relaxation.  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

### I.5.2.2. Modèles avec contrainte seuil

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide en dessous d'une contrainte seuil ( $\tau_0$ ), pour commencer à s'écouler au-delà de cette dernière.

- Herschel Bulkley est un modèle généralisé d'un fluide non newtonien dans lequel la déformation est liée à la contrainte d'une manière compliquée et non linéaire. Ce modèle a été introduit par Winslow Herschel et Ronald Bulkley en 1926 [71].

Trois paramètres caractérisent la relation de ce modèle (présenté ci-dessous) : la consistance du fluide « k », l'indice de flux « n » et la contrainte seuil  $\tau_0$ .

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad \text{Éq I-15}$$

Avec  $\tau$  la contrainte et  $\gamma$  la vitesse de cisaillement.

La consistance est une simple constante de proportionnalité, tandis que l'indice de flux ou de comportement mesure le degré auquel le fluide est Rhéofluidifiant ( $n < 1$ ) ou Rhéoépaississant ( $n > 1$ ). Enfin la contrainte seuil quantifie la quantité de stress que le fluide peut éprouver avant qu'il commence à couler.

- **Modèle de Bingham** : Ce modèle théorique d'un milieu viscoplastique correspond à un comportement solide parfait sous faibles contraintes et à un comportement liquide visqueux au-delà d'une contrainte seuil [72].

La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est donnée par la relation suivante :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\gamma^n \quad \text{Éq I-16}$$

où  $\eta_{pl}$  est la viscosité plastique.

## **Chapitre II :**

Etat de l'Art

Ce chapitre est une initiation aux hydrogels magnétiques, dans lequel nous présenterons les approches de préparation utilisées pour l'élaboration de ce matériau. Par la suite, nous exposerons un résumé sur l'état de l'art sur le peu de travaux consacrés dans la littérature sur les ferrogels, réalisé principalement à base de nanoparticules magnétiques de maghémite et de chitosan.

## II.1. Généralités sur les hydrogels magnétiques

Les gels magnétiques ou ferrogels sont des matériaux composites élaborés par la combinaison des hydrogels avec des micro ou nanoparticules magnétiques comme la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou le cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). D'où les composants magnétiques se trouvent enchâssées dans la matrice polymère, ce qui améliore la contrôlabilité du matériau à distance par le champ magnétique [14].

Les propriétés des hydrogels magnétiques dépendent de plusieurs facteurs, y compris le type, la taille des particules magnétiques, plus leurs distributions dans la matrice.

La nature du polymère joue aussi un rôle important dans la fabrication du ferrogel [73].

Trois méthodes de synthèse ont été développées pour l'élaboration des hydrogels magnétiques [74] : méthode de fusion, précipitation in-situ et méthode de greffage.

La première est avantageuse, vu qu'elle est rapide, simple, moins coûteuse donc la voie la plus économique. Dans ce procédé, les particules magnétiques à base de fer sont d'abord synthétisées, soit par décomposition/réduction thermique, pyrolyse laser, soit par procédé hydrothermal ou co-précipitation.

Dans notre cas on avait choisi la co-précipitation une synthèse plus simple, économique et efficace (voir chapitre I). Le sédiment préparé (particules) est ensuite dispersé dans une phase aqueuse ou huileuse pour former le ferrofluide.

Par la suite les particules sont directement mélangées à la solution de polymère utilisant une agitation mécanique, entraînant ainsi des interactions physiques entre les chaînes de polymère et les particules.

Enfin un agent de réticulation pourrait être ajouté au système pour favoriser la réticulation des chaînes de polymère, d'où les particules magnétiques restent physiquement piégées dans le réseau polymérique [75].

Dans la deuxième méthode appelée « précipitation in situ », le réseau d'hydrogel fonctionne comme une enceinte chimique, apte à la réalisation de réaction et de procédé chimique dans lequel une solution aqueuse d'ions de fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) gonflés dans

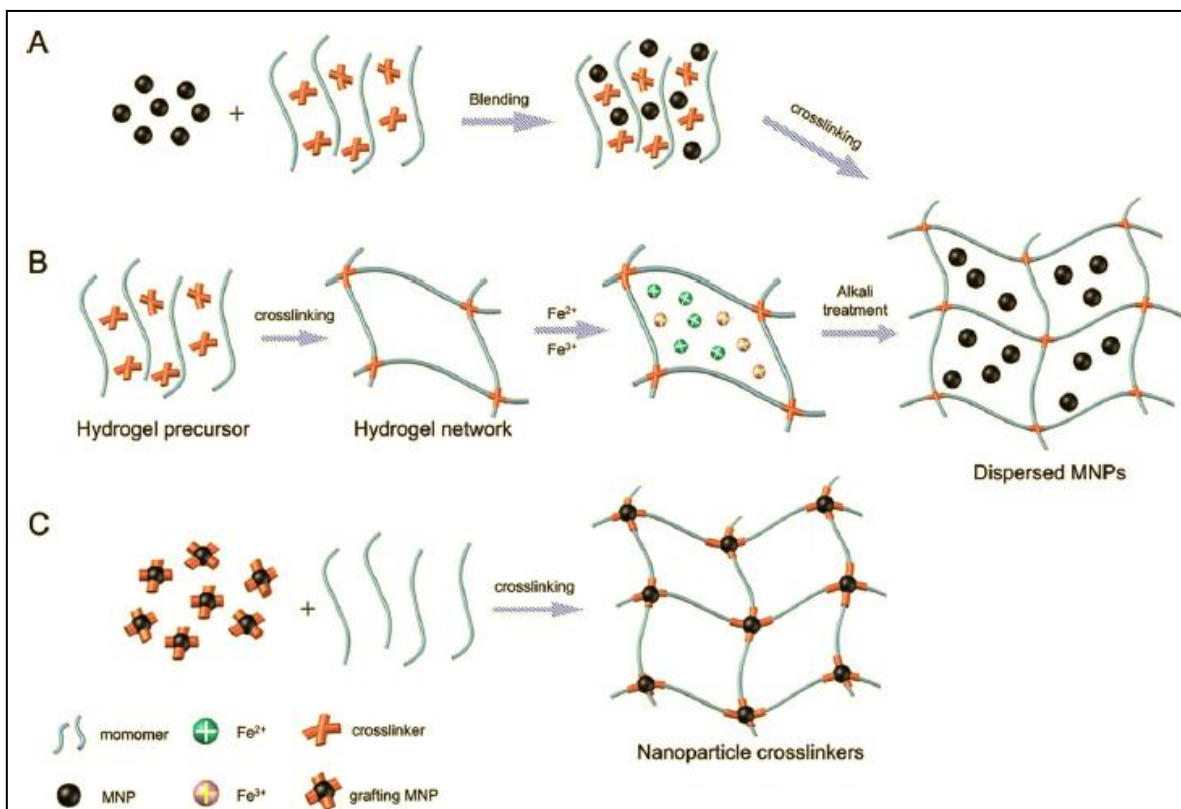
l'hydrogels réagit avec des agents précipitant (NaOH ou  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_2$ ) pour générer des particules magnétiques.

Premièrement, les hydrogels sont fabriqués par changement de température, polymérisation radicalaire ou réaction de photo-réticulation.

Deuxièmement, les hydrogels sont placés dans une solution aqueuse concentrée contenant les ions de fer. Ces derniers sont pris dans un rapport molaire de 1:2 ( $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ ) jusqu'à ce que l'équilibre de gonflement soit atteint [14].

Dans les deux méthodes précédentes, les liaisons covalentes entre les particules magnétiques et les réseaux d'hydrogel n'existent pas. Donc, la stabilité des particules magnétiques dispersées dans les hydrogels ne peut être garantie. Mais avec la méthode de greffage, des liaisons covalentes sont formées entre le réseau d'hydrogel et les particules magnétiques en greffant plusieurs groupes fonctionnels sur la surface des nanoparticules, joue le rôle d'un nano-réticulant pour former un couplage covalent avec les monomères lorsqu'ils sont polymérisés [14].

La Figure II.1 résume les trois méthodes de synthèses.



**Figure II.1.** Représentation schématique des méthodes de préparations des hydrogels magnétiques A) Méthode de fusion. B) Méthode de précipitation in situ. C) Méthode de greffage [14].

## II.2. Etat de l'art sur les hydrogels magnétiques

Plusieurs travaux ont été publiés concernant les hydrogels magnétiques à base de chitosan, par exemple : Y. Zhang et al. [76] ont synthétisé un hydrogel magnétique auto-cicatrisant par une simple méthode, basé sur le mélange des nanoparticules de magnétite  $Fe_3O_4$  dans une solution de chitosan

La surface des particules est fonctionnalisées par des groupes carboxyle (-COOH) et l'hydrogel magnétique est formé par l'ajout d'un polymère difonctionnel téléchélique (capable d'entrer dans une polymérisation ultérieure ou d'autres réactions) de polyéthylène glycol (PEG). D'après ces auteurs, l'hydrogel composite élaboré a de bonnes propriétés magnétiques et peut-être qualifié comme auto-guéissable, vu qu'il pourrait être facilement rassemblé et régénéré à nouveau sous l'effet d'un champ magnétique externe, après l'avoir coupé en plusieurs morceaux. L'évaluation de la cytotoxicité de l'agent réticulant (le polymère téléchélique) a indiqué un résultat presque non toxique.

L'excellente biocompatibilité des composants (chitosan,  $Fe_3O_4$  et le difonctionnel téléchélique-PEG) peut offrir à ce ferrogel un large domaine d'application dans les secteurs : biologique, médicale et environnementale.

Par contre, A. Konwar et Al. [77] ont focalisé leur recherche sur le développement de deux approches physiques de préparation des nanoparticules d'oxyde de fer à base de chitosan « in situ et ex situ » pour étudier la différence entre les deux méthodes et voir l'efficacité de ces systèmes dans l'élimination des composants bactériens toxiques.

La première est la méthode in-situ qui consiste à réticuler le chitosan par le glutaraldéhyde. Tout d'abord pour préparer l'hydrogel, puis former les particules d'oxyde de fer à l'intérieur de la matrice hydrogel par co-précipitation.

Et la deuxième nommé « ex-situ » sert à fonctionnaliser les nanoparticules synthétisées directement par le chitosan pour produire des particules enrobées. Ces auteurs ont révélé que la minéralisation in situ de l'hydrogel montre des particules avec une surface beaucoup plus chargée en chitosan que dans l'approche ex-situ. Cette quantité importante de chitosan rend le matériau biocompatible pour être utilisé comme produit biologique d'élimination des endotoxines.

D'un autre côté J. Wu et Al. [78] ont développé un ferrogel encapsulé au méthotrexate (MTX ; un agent utilisé pour le traitement de cancer). Le matériau obtenu

est composé de nanoparticules de magnétite et de chitosan gélifié en une seule étape. L'étude de libération de médicament *in vitro* a indiqué que le système a une bonne sensibilité au pH et une excellente capacité de libération contrôlée, ce qui lui permet d'être utilisé comme matériau promoteur pour la stratégie anticancéreuse.

Dans une autre étude T. Miyazaki et Al. [9] ont synthétisé *in situ* des nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dans un hydrogel de chitosan, réticulé par un glutaraldéhyde dont le rapport molaire varie de 0,3 à 0,5. La relation entre la densité de réticulation et la structure cristalline des nanoparticules a été étudiée. Ces auteurs ont remarqué que la phase cristalline et la quantité de magnétite utilisée dépendent de la densité de réticulation du gel.

De plus, une diminution de la quantité d'oxyde de fer produite dans l'hydrogel de chitosan a été observée avec l'augmentation du rapport molaire en agent réticulant, tandis que la taille des cristallites devenait plus grande pour une telle augmentation.

R. Hernández et Al. [11] ont synthétisé un ferrogel hybride à base de chitosan, avec la méthode *in situ* de co-précipitation en milieu alcalin.

Ils ont étudié l'effet des nanoparticules d'oxyde de fer et de la concentration en chitosan sur les propriétés rhéologiques de l'hydrogel magnétique. Ces auteurs ont constaté que l'incorporation de nanoparticules de magnétite augmente le module d'élasticité en rhéologie, ce qui entraîne un renforcement de la structure du ferrogel. D'après cette étude, le ferrogel contenant 2 % en poids de chitosan, peut être considéré comme un candidat potentiel pour le traitement magnétique par hyperthermie, en raison de sa capacité à atteindre les températures requises pour être efficace une fois soumis à un champ magnétique alternatif.

D'autres études ont été réalisées sur les ferrogels sensibles au champ magnétique, par exemple A. Galicia [79] a élaboré et étudié la stabilité d'un ferrogel, en incorporant des particules de maghémite dans une matrice polyacrylamide. Ce dernier est un polymère neutre, ce qui a permis de s'affranchir des problèmes électrostatiques. C'est beaucoup plus complexe avec le chitosan à cause de son caractère polyelectrolyte.

S. Zhang et Al. [13] ont utilisé la méthode de fusion pour synthétiser des hydrogels magnétiques à base d'alcool polyvinylique PVA et des entités magnétiques de maghémite et de magnétite (le pourcentage massique du PVA est de 15 % en poids). Les hydrogels magnétiques résultants ont montré que les propriétés mécaniques (résistance à la traction) des ferrogels de maghémite ( $\text{PVA}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sont bien meilleures que celles des ferrogels de magnétite ( $\text{PVA}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Cependant, l'hydrogel à base de

magnétite présente de bonnes propriétés magnétiques donc une meilleure sensibilité (réponse) magnétique. Le pourcentage de gonflement des deux ferrogels était presque similaire.

Satarkar et Al. [80] ont conçu un hydrogel magnétique avec la méthode de fusion. Des nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec un diamètre de 20-30 nm ont été incorporées dans une matrice à base de N-isopropylacrylamide.

La synthèse d'hydrogel a été déclenchée par l'utilisation d'un réticulant Tetra (éthylèneglycol) diméthacrylate. L'application d'un champ magnétique alternatif à haute fréquence aux nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  génère de la chaleur en raison du mouvement brownien. Les nanoparticules à leurs tours induisent de la chaleur dans le matériau, ce qui conduira à l'augmentation de la température de la matrice polymère.

À la limite d'une certaine température de transition critique, le gel s'effondrera entraînant ainsi l'expulsion du médicament encapsulé (ou l'eau absorbée). La libération peut également être pulsatile à distance grâce à un champ magnétique alternatif (un champ qui a une intensité proportionnelle à l'intensité du courant).

Messing et Al. [81] ont montré que les ferrohydrogels combinent à la fois les propriétés magnétiques avec les propriétés mécaniques du réseau polymère.

Ils ont étudié la morphologie du réseau, la microstructure de la particule (taille, position, homogénéité) et le degré de gonflement en fonction de l'agent de réticulation. Ils ont montré que le degré de gonflement est affecté par la concentration des nanoparticules. En effet, plus la densité de réticulation d'un réseau de polymère est élevée, plus la capacité de gonflement est faible en raison des limitations imposées par les contraintes entropiques (augmentation du désordre). Cependant, l'effet n'est pas observé si les nanoparticules ne sont pas utilisées comme agent réticulant, ce qui indique que les nanoparticules n'influencent pas la formation du réseau.

**Chapitre III :**  
Matériaux et Méthodes  
Expérimentales

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents moyens expérimentaux nécessaires pour la caractérisation des matériaux précurseurs de base (nanoparticules de maghémite et chitosan) utilisés pour la formulation de l'hydrogel magnétique. Par la suite le dispositif expérimental (cellule magnéto-rhéologique) de mesure d'écoulement et d'oscillation sous champ magnétique, qui a permis de caractériser tous les systèmes étudiés sera exposé.

### III.1. Caractérisation du ferrofluide synthétisé

#### III.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

##### III.1.1.1 Principe de la mesure

La diffraction est une technique qui permet d'accéder à de nombreuses informations contenues au sein d'un matériau cristallisé, comme l'arrangement des atomes, les paramètres de maille, la taille et la forme des domaines cohérents.

L'utilisation particulière des rayons X dans cette technique d'analyse est due à leurs longueurs d'onde ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) qui correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière condensée.

Les rayons x sont issus d'un bloc de cuivre refroidi, bombardé par des électrons et diffracté par les plans atomiques (hkl) des cristaux du matériau étudié (surface solide ou une poudre) à certains angles (voir Figure III.1). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Éq III-1}$$

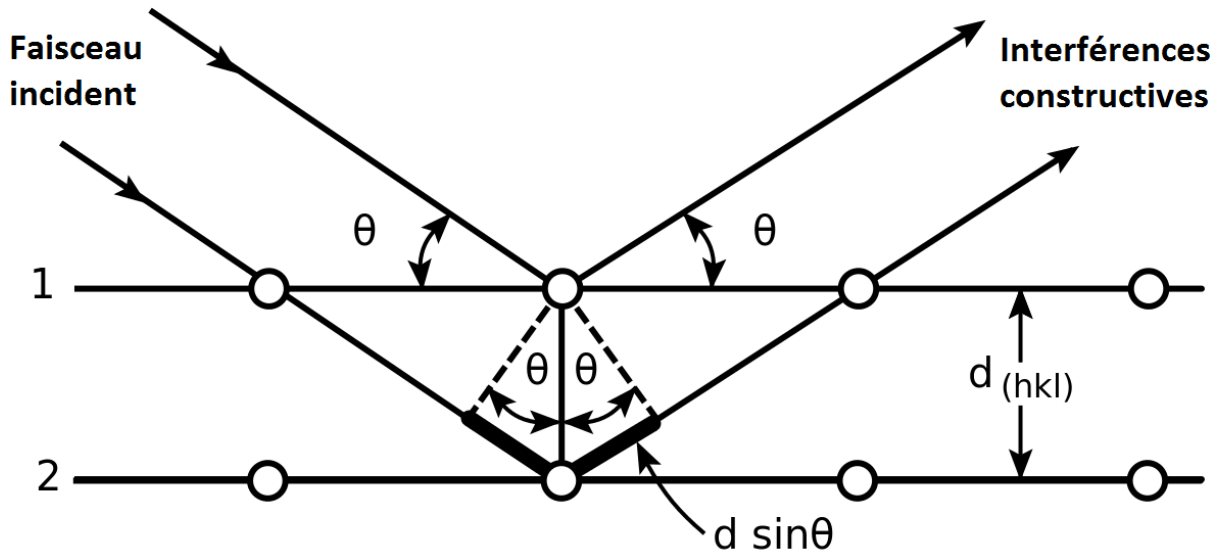
avec :

$d_{(hkl)}$  : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la réfraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.



**Figure III.1.** Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

En fin de mesure, le diagramme enregistré est formé de pics correspondant aux réflexions hkl. Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle  $\theta$ , déterminer les distances inter-réticulaire  $d$  (hkl) caractéristiques du matériau.

L'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon peut être effectuée par comparaison à des bases de données (fichiers JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

La diffraction des rayons x est une technique qui permet à la fois d'identifier la phase cristalline et de déduire la taille moyenne des nanoparticules, en mesurant la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction la plus intense, appliquant ensuite l'équation de Scherrer pour obtenir la valeur du diamètre cristallin.

$$D_{RX} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \Delta(2\theta)} \quad \text{Éq III-2}$$

$\lambda$  : longueur d'onde du rayon incident (radiation  $\text{CuK}\alpha$  avec  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )

$D_{RX}$  : diamètre des particules en nm

$\theta$  : angle de diffraction de la raie sélectionnée en radian

$\Delta(2\theta)$  : Largeur à mi-hauteur de la raie correspondante en radian

### III.1.1.2 Dispositif expérimental

L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre de marque Philip X'pert pro, équipé d'un tube à rayons x et une anticathode en cuivre ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Pour qu'une bonne résolution soit obtenue, un enregistrement à été effectué avec un pas de  $0,017^\circ$  et une vitesse de balayage de  $0,0701 \text{ }^\circ/\text{s}$ , pour une mesure sous température ambiante.

### **III.1.1.3. Préparation de l'échantillon**

Une quantité de ferrofluide synthétisé a été séché à 80°C dans une étuve pendant 5h, ensuite broyée pour obtenir l'échantillon à analyser.

### **III.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (FTIR)**

#### **III.1.2.1. Principe de la mesure**

Pour confirmer la formation de la maghémite, une technique complémentaire à la diffraction des rayons X a été utilisé, qui est la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR ; Fourier Transformed InfraRed spectroscopy)

Cette dernière permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un matériau grâce à l'observation des vibrations moléculaires dans le domaine 13000 - 10cm<sup>-1</sup> soit 0,8 -1000 μm.

On peut distinguer trois zones à l'intérieur de cette gamme d'énergie :

- Le proche infrarouge compris entre 13000 et 4000 cm<sup>-1</sup> (soit 0,8 à 2,5 μm) utilisé pour l'observation de certaines transitions électroniques.
- Le moyen infrarouge, compris entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> (soit 2,5 à 25 μm), pour l'observation des niveaux vibrationnels de la molécule.
- Le lointain infrarouge, compris entre 400 et 10 cm<sup>-1</sup> (soit 25 à 1000 μm), pour l'étude plus spécifique des rotations moléculaires.

Deux modes de vibrations sont généralement observables en infrarouge : Les modes d'élongation (symétriques ou antisymétriques) et les modes de déformation (torsion, cisaillement ...etc.). Ces derniers mettent en jeu des variations d'angles entre les liaisons atomiques.

L'analyse FTIR, mesure la quantité de lumière absorbée par un matériau lorsqu'une longueur d'onde (énergie) est apportée par un faisceau lumineux. L'intensité réfléchie ou transmise par les molécules de ce matériau sera enregistrée pour obtenir à la fin, un spectre de vibration des molécules en mode d'absorption ou de transmission.

#### **III.1.2.2. Dispositif expérimental**

Les spectres d'absorption FTIR ont été enregistrés à température ambiante dans la plage de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> en utilisant un spectromètre à transformer de Fourier de type Thermo NICOLET 6700, avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup>.

Le traitement informatique des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC.

### III.1.2.3. Préparation de l'échantillon

Pour cette mesure une pastille de KBr a été préparé avec  $10^{-1}$ g de KBr (Merck, MM = 119,01g/mol) et pressée à 160 KPa dans un moule à pastilles de  $13 \cdot 10^{-3}$  m de diamètre.

A la fin, une goutte du fluide étudié a été déposée sur la pastille de kBr préalablement préparée. Le spectre de cet échantillon représente une moyenne de 20 balayages, qui a été normalisé par rapport au spectre de référence de la pastille de KBr.

### III.1.3. Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)

#### III.1.3.1. Principe

Nous avons utilisé la diffusion dynamique de la lumière DDL, afin de déterminer le diamètre hydrodynamique des particules de maghémite dispersées dans l'eau. Cette méthode de caractérisation est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules en suspension dans un solvant, ce mouvement dépend de la taille des particules et de la viscosité du liquide porteur (là où ils sont dispersés). Une plus petite taille des particules favorise un mouvement brownien intense. De plus, une faible viscosité du fluide porteur augmente la fréquence et l'amplitude de ce mouvement. Sous l'effet de la fluctuation de concentration, le déplacement des particules peut être caractérisé par le coefficient de diffusion de translation ( $D_T$ ), un facteur proportionnel au rayon hydrodynamique de la particule d'après l'équation de Stokes-Einstein:

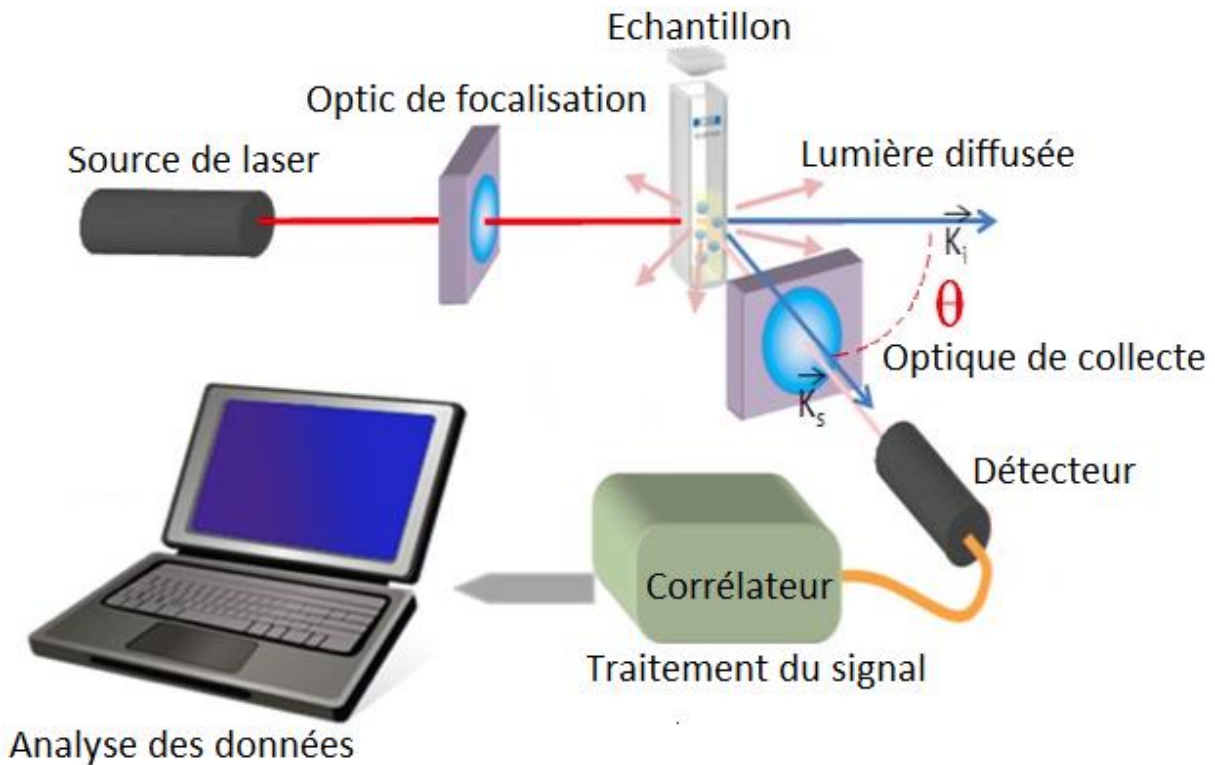
$$R_h = \frac{k T}{3\pi\eta_0 D_T} \quad \text{Éq III-3}$$

avec :

$k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $\eta_0$  la viscosité du solvant,  $D_T$  le coefficient de diffusion et  $R_h$  le rayon hydrodynamique de la particule.

La technique DDL consiste à envoyer un faisceau de lumière provenant d'une source laser monochromatique (laser He-Ne avec une longueur d'onde  $\lambda = 633$  nm) sur un échantillon composé de suspension colloïdale. L'intensité de lumière diffusée par les particules est ensuite mesurée par un photomultiplicateur et détectée sous forme d'un signal.

Le signal est traité par un corrélateur numérique, utilisant un processus mathématique, appelé fonction d'auto-corrélation, ce qui permet de déterminer le rayon hydrodynamique de la particule. Cette fonction signifie la probabilité de présence d'une particule à un instant  $t+t_1$  au même point de l'espace où elle se trouve à l'instant  $t$ . Le principe de la mesure DDL est résumé sur la figure III.2.



**Figure III.2.** Le principe de la mesure DDL

### III.1.3.2. Préparation de l'échantillon

Pour mesurer le diamètre hydrodynamique des nanoparticules de maghémite, une solution diluée de ferrofluide a été préparée. Puis un volume de 1ml a été introduit lentement dans une cellule en verre pour éviter la formation de bulles d'air.

### III.1.4. Mesure du potentiel zêta ( $\zeta$ )

Nous avons mesuré le potentiel zêta des nanoparticules de maghémite pour confirmer la présence des ions citrate sur la surface des particules.

L'instrument utilisé est le Nanosizer Malvern, fonctionnant avec un laser He-Ne de 633 nm. Avant de décrire la technique de mesure, il est indispensable de définir la notion de la double couche ionique.

#### III.1.4.1. Modèle de la double couche

La double couche électrique est un modèle simplifié décrivant la variation du potentiel électrique d'une particule mise en contact avec une solution contenant des ions.

Si cette particule est chargée, une répartition de charge se produit au niveau de l'interface particule-solution, ce qui conduit à un équilibre thermodynamique.

Donc, une double couche se forme autour de chaque particule (Figure III.3).

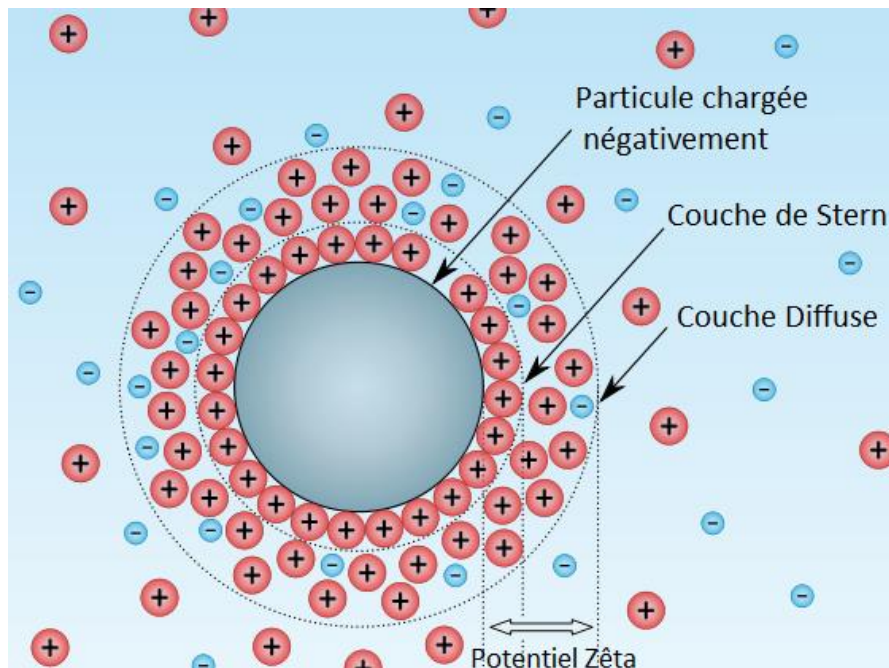
La première couche est stationnaire (aussi appelé couche de Stern) constituée des ions

fortement liés à la surface de la particule et située à la région intérieure dans les premières couches moléculaires de solvant.

La seconde couche c'est la couche de Gouy-Chapman plus diffuse et externe à la première. Elle présente une distribution ionique, déterminée par des mouvements thermiques aléatoires comme le mouvement brownien. Dans cette région les ions sont moins attachés à la particule.

Sous l'influence d'un flux hydrodynamique la particule bouge dans le milieu, mais on considère que la structure de ces couches reste stable.

Et le potentiel zêta est mesuré au niveau du plan glissant, c'est là où les molécules de solvant sont mobiles.



**Figure III.3.** Représentation simplifiée du modèle de la double couche électrique

#### III.1.4.2. Principe

Le potentiel zêta des particules en suspension est basé sur la mesure de leur mobilité électrophorétique. Sous l'effet d'un champ électrique, les particules chargées dans un solvant sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Et leur vitesse de déplacement dépend de l'intensité du courant électrique et de la viscosité de la particule.

On définit la mobilité électrophorétique par le rapport entre la vitesse de la particule et l'intensité électrique appliqué :

$$U_e = \frac{V}{E} \quad \text{Éq III-4}$$

Une fois la mobilité électrophorétique est mesurée la valeur du potentiel zêta est calculée par application de la loi de Henry :

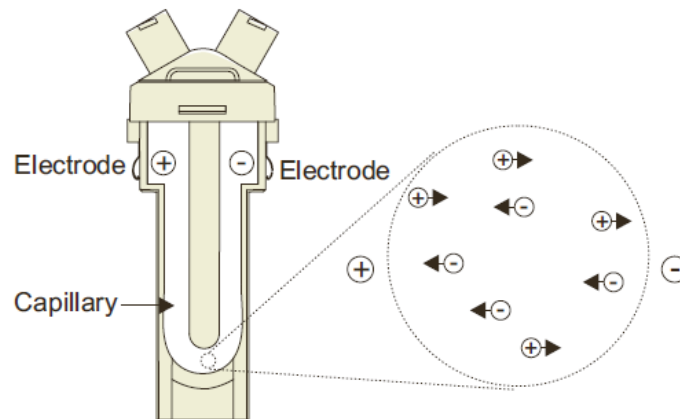
$$U_e = \frac{\varepsilon \zeta}{6\pi\eta} f(\kappa\alpha) \quad \text{Éq III-5}$$

Où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique,  $\eta$  la viscosité du milieu,  $\zeta$  le potentiel zêta,  $U_e$  la mobilité électrophoretique, le facteur  $\kappa$  est l'épaisseur de la double couche ionique,  $\alpha$  le rayon de la particule et  $f(\kappa\alpha)$  la fonction de Henry. Deux valeurs sont généralement utilisées pour cette fonction soit 1,0 ou 1,5.

Le  $f(\kappa\alpha) = 1$  pour de petites particules de taille nanométrique dispersée dans une solution aqueuse. Le  $f(\kappa\alpha) = 1,5$  pour de grosse particules avec une taille supérieure à  $0,2 \mu\text{m}$  dispersé dans un solvant organique.

### III.1.4.3. Préparation de l'échantillon

Pour mesurer le zêta potentiel du ferrofluide synthétisé, une dispersion aqueuse de 0,02 % en volume des particules a été préparée, par une simple dilution de la solution mère du ferrofluide synthétisé. La cellule utilisée pour la mesure du zêta potentiel est montré sur la Figure III.4.



**Figure III.4.** Cellule capillaire pour la mesure du zêta potentiel

### III.1.5. Mesure de la mobilité électrophorétique de particules fonctionnalisées

Depuis que les nanoparticules de maghémite citraté ne pouvaient plus être dispersées de manière homogène dans le réseau polymérique du chitosan, leur surface a été modifiée avec un polyélectrolyte cationique Poly (chlorure de diallyldiméthylammonium) PDADMAC avant d'être introduites dans la solution aqueuse de chitosan.

La quantité nécessaire pour couvrir la surface entière des particules de maghémite a été déterminée par la mobilité électrophorétique en utilisant la vélocimétrie laser doppler (VLD), une technique couplée aux mesures DDL, permettant la mesure du potentiel zêta.

### III.1.5.1. Préparation des échantillons

Dix échantillons avec différents rapports PDADMAC/Particules ont été préparés en mélangeant 0,01 % (v/v) des particules de maghémite avec différentes concentrations de PDADMAC variant de 0,005 à 0,1 g/L.

### III.1.6. Fraction volumique en particules

La fraction volumique en particules a été déterminée par extrait sec. Un volume de 1ml est prélevé de la solution mère du ferrofluide préparée, ensuite séché dans une étuve à 50°C pendant 2h pour faire évaporer l'eau contenue dans le ferrofluide.

La masse est pesée et la fraction volumique est calculée suivant l'équation :

$$\phi_{volumique} = \frac{m_{s\grave{e}che}}{\rho_m V_f} * 100 \quad \text{Éq III-6}$$

Avec  $m_{s\grave{e}che}$  la masse sèche,  $V_f$  le volume du ferrofluide initial (1ml) et  $\rho_m$  la masse volumique de la maghémite (5.24 g/cm<sup>3</sup>)

## III.2. Caractérisation du chitosan utilisé

### III.2.1. Détermination de la masse molaire par viscosité intrinsèque

#### III.2.1.1. Principe

Pour déterminer la masse molaire du chitosan, on fait appel à la viscosité intrinsèque déterminée graphiquement à partir des mesures directes à température donnée, sur une série de solutions macromoléculaires de concentrations variables en chitosan.

La viscosité intrinsèque  $\eta_{int}$  et la masse moléculaire  $M$  du polymère dilué, sont reliées par la loi de Mark (1983) et Houwink (1940) et par l'intermédiaire de deux constantes  $a$  et  $k$  :

$$\eta_{int} = KM^a \quad \text{Éq III-7}$$

- où  $K$  représente la constante de Mark –Houwink,
- et  $a$  le coefficient de Mark-Houwink,

Ces deux paramètres varient avec le couple Polymère-Solvant et la température.

Pour des solutions de chitosan dispersés dans 0,1M d'acide acétique + 0,2M de NaCl à température de 20°C, les valeurs sont les suivantes :  $K = 1,81 * 10^{-3} \text{ml/g}$ ,  $a = 0,93$ . à 20°C [82].

La masse moléculaire peut aussi être déterminée par diffusion de la lumière ou par chromatographie d'exclusion stérique.

Le procédé graphique ou les calculs expérimentaux employés le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques  $[\eta]$  dérivant de l'équation de Huggins et Kraemer.

➤ **Huggins [83]:**

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H[\eta]^2 C \quad \text{Éq III-8}$$

$$\text{où } b = K''[\eta]^2 C \quad \text{Éq III-9}$$

**b:** est la pente de la droite de l'équation de Huggins

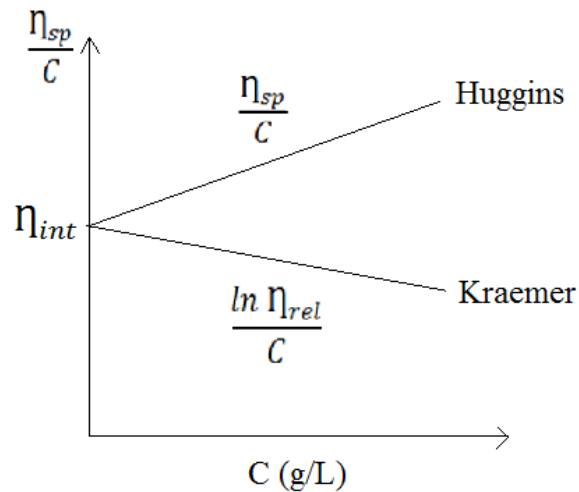
➤ **Kraemer [84]:**

$$\frac{(\ln \eta_{rel})}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 C \quad \text{Éq III-10}$$

$K_H$  et  $K_K$  sont respectivement les deux constantes de Huggins et Kraemer.

Les deux formes d'extrapolations (Huggins et Kraemer) consistent à représenter graphiquement la variation linéaire de la viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration  $C$ , pour des solutions à très faible concentrations en polymère.

La viscosité intrinsèque est tirée par extrapolation, c'est l'intersection entre les deux droites représentant la  $\eta_{sp}/C$  et  $\ln(\eta_{rel})/C$  en fonction de la concentration comme le montre la Figure III.5.



**Figure III.5.** Tracé de la variation de la viscosité en fonction de la concentration en (g/L)

**III.2.1.2. Préparation des échantillons**

Six échantillons dilués de chitosan (Aldrich) ayant des concentrations variant de 0,1 à 0,95 g/L ont été disperser dans 0,1M d'acide acétique avec 0,2M d'NaCl. Les quantités utilisées sont résumées dans le Tableau III.1 :

**Tableau III.1.** Quantité du chitosan utilisée pour la préparation des solutions très diluée

Pourcentage (%)	Concentration massique (g/L)	masse Chitosan (g)	volume CH <sub>3</sub> COOH (L)	masse NaCl (g)
0.00	0.00	0.00	0.01	0.116
0.01	0.10	0.001	0.01	0.116
0.025	0.25	0.003	0.01	0.116
0.045	0.45	0.005	0.01	0.116
0.055	0.55	0.006	0.01	0.116
0.075	0.75	0.008	0.01	0.116
0.095	0.95	0.010	0.01	0.116

PS : l'utilité d'ajouter le NaCl aux solutions de chitosan c'est de créer des forces de répulsions entre les chaînes du polymère (pour pouvoir déterminer leur masse molaire séparément)

Chaque viscosité absolue du solvant ainsi que celle des solutions de chitosan sont mesurées à l'aide d'un rhéomètre de marque ; Haake Mars II (Thermo Fisher Scientific, Etats-Unis)

### III.2.2. Détermination du degré de déacétylation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

#### III.2.2.1. Principe

La détermination du degré de déacétylation (noté DDA dans la suite) du chitosan par spectroscopie IR, est une méthode simple et rapide à mettre en œuvre.

Plusieurs procédures et équations ont été décrites dans la littérature pour le calcul du DDA. Les équations de différentes méthodes ont été calculées à partir des courbes d'étalonnage, où les valeurs d'étalonnage de DDA, ont été déterminées par des méthodes absolues. Et les procédures de calcul sont basées sur les rapports d'absorbance de différentes bandes spectrales.

Dans cette étude nous nous sommes basés sur la procédure de Brugnerotto et Al. [ 8 5 ] pour calculer le DDA d'un chitosan, en déterminant le rapport des bandes d'absorption respectivement à 1320 et 1420 cm<sup>-1</sup>. L'équation proposée par Brugnerotto et Al. Est la suivante :

$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0,3822 + 0,03133 * (100 - DDA) \quad \text{Éq III-11}$$

avec un coefficient de corrélation ( $r = 0,99$ ).

$A_{1320}$  est l'absorbance caractéristique à la formation de la fonction amine acétylée ou amide, tandis que  $A_{1420}$  est l'absorbance de la liaison  $\delta_{CH_2}$  qui est choisie comme pic de

références [85].

Cette équation a été obtenue avec des échantillons de chitosan de DDA préalablement déterminé par les techniques de RMN du solide ( $^{13}\text{C}$ ) pour les échantillons de DDA inférieur à 50 % et de RMN du liquide ( $^1\text{H}$ ) pour les échantillons de DDA supérieur à 50 %.

Nous avons donc déterminé le degré de déacétylation du chitosan qui va nous servir pour toute la partie expérimentale.

### **III.2.2.2. Dispositif expérimental**

Le spectre d'absorption IR du chitosan était enregistré à température ambiante pour des nombres d'onde compris entre 400 et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , en utilisant un spectrophotomètre Thermo Nicolet 6700. Le traitement informatique du spectre est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC.

### **III.2.2.3. Préparation des échantillons**

L'analyse est faite sur une pastille de chitosan/KBr, la concentration en chitosan étant de 1 % en poids. Pour produire les pastilles, le chitosan est préalablement broyé seul puis en présence de KBr pour constituer un mélange homogène. Le mélange est ensuite comprimé sous une presse hydraulique Specac avec une charge de 10 tonnes, pour obtenir une pastille de 13mm de diamètre. Le résultat final est normalisé par rapport au spectre de référence de la pastille de KBr seul.

## **III. 3. Propriétés Rhéologiques**

### **III.3.1. Présentation de la cellule magnéto-rhéologique**

L'outil de mesure est un rhéomètre de type Haake Mars II (Thermo Fisher Scientific, Etats-Unis), équipé d'une cellule magnéto-rhéologique développé au laboratoire Matière et Systèmes Complexes (MSC) [86]. Cette cellule est constituée d'un solénoïde divisé en deux bobines, pour assurer un accès direct à l'échantillon.

L'intérieur de la bobine inférieure comporte un support fixe en titane pour soutenir le plan de travail qui est une plaque transparente en verre. Ce dernier contient à son tour un circuit fermé, lié à un bain stabilisé et contrôlé par un régulateur, permettant de réaliser des mesures à température contrôlée.

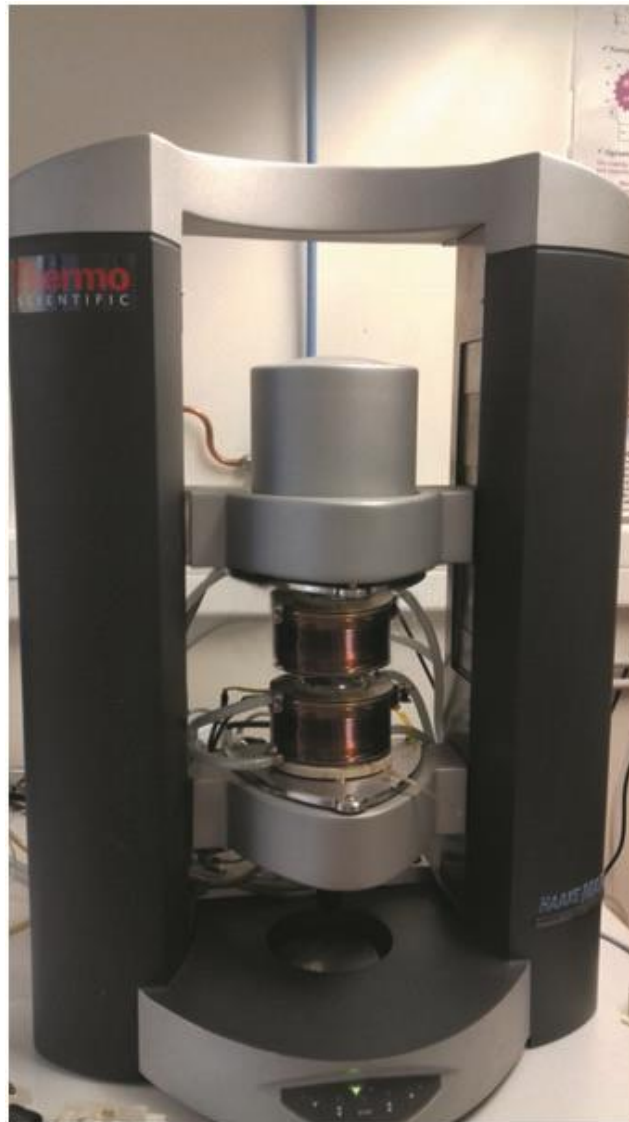
La bobine supérieure est soutenue par un système de positionnement mécanique solide nécessaire pour les mouvements de haut en bas et d'avant en arrière.

La position parallèle des deux bobines, permet l'application d'un champ magnétique homogène perpendiculaire au cisaillement. À cause de la manifestation thermique « effet joule » la température des deux bobines, augmente.

Cette dernière est contrôlée par la circulation d'un fluide dans un système de refroidissement fermé.

Ce rhéomètre utilise une géométrie cône/plateau en titane de 60 mm de diamètre, d'un angle de  $1^\circ$  entre la génératrice du cône et le plateau, puis une distance entre le cône tronqué et le plateau de 0,052 mm.

De plus, la cellule magnéto-rhéologique est équipée d'un système de visualisation sous lumière blanche. Une caméra est placée au-dessous du support (le plan de travail transparent) et sa position varie avec une précision micrométrique dans les trois directions, grâce à des vis micrométriques.



**Figure III.6.** Cellule magnéto rhéologique [86]

### III.3.2. Propriétés rhéologiques des particules de maghémite

#### III.3.2.1. Protocole de mesures

Dans un premier temps nous avons effectué des mesures d'écoulement pour la dispersion aqueuse de 0,7% en particule. Sur une gamme de vitesse de cisaillement variant de 1.0 à 2000.0 (s<sup>-1</sup>). Ensuite, des mesures de balayage en déformation ont été réalisées à une fréquence constante de 1 Hz et une amplitude de 0.0001-1000. Sous une Température fixe de 25°C.

Pour voir l'effet du champ magnétique sur l'écoulement et l'oscillation des particules étudiées, trois valeurs de champ ont été appliquées (13,02 kA/m – 19,32 kA/m – 25,63 kA/m).

#### III.3.2.2. Préparation des échantillons

Pour étudier les propriétés rhéologiques du fluide magnétique, une dispersion aqueuse de  $\phi_{\text{volumique}} = 0,7\%$  en particule à été préparé, par dilution du fluide magnétique préalablement synthétisé ( $\phi_{\text{volumique en NPs}} = 3,30\%$ ).

### III.3.3. Propriétés rhéologiques des particules recouvertes par le PDADMAC

#### III.3.3.1. Protocole de mesures

Le même protocole rhéologique que précédemment a été utilisé pour les particules recouvertes par le PDADMAC.

- Mesure d'écoulement : une vitesse de cisaillement variant de 1.0 à 2000.0 (s<sup>-1</sup>)
- Balayage en déformation : une amplitude de 0.0001-1000 à fréquence constante de 1Hz. Sous une Température fixe de 25°C.

L'application du champ magnétique est nécessaire pour comparer les différents résultats (13,02 kA/m – 19,32 kA/m – 25,63 kA/m).

#### III.3.3.2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons dans cette partie se base sur le mélange de la dispersion aqueuse de 0,7 % en particules avec la quantité exacte du PDADMAC qui permet de couvrir toute la surface des particules (cette quantité a été déterminée par la mobilité électro-phorétique).

Les proportions de PDADMAC utilisées sont détaillées dans le calcul suivant : Pour un rapport (PDADMAC/Particules) = 6

$$\frac{PDADMAC}{Particules} = 6 \leftrightarrow \frac{4,2 \left(\frac{g}{L}\right) PDADMAC}{0,7\% \left(\frac{v}{v}\right) Particules} = 6$$

$$\frac{m_{Poly\grave{e}me}}{V_{total} * \phi_{Particules}} = 6 \leftrightarrow m_{Polym\grave{e}re} = 6 * V_{total} * \phi_{Particules}$$

$$m_{Polym\grave{e}re} = 6 * \left( \frac{5}{1000L} \right) * 0,7$$

$m_{Polym\grave{e}re} = 0,021 \text{ g}$  , mais le flacon de PDADMAC contient 20% en poids H<sub>2</sub>O ; donc la

$$\text{masse total} = \frac{100}{20} * m$$

$$m_{total} = 5 * 0,021$$

$$m_{total} = 0,105 \text{ g de PDADMAC}$$

- la masse en particules citraté qui correspond à  $\phi_{\text{volumique en particules}} = 0,7\%$ , est de  $m_{\text{particules}} = 1,579 \text{ g}$  pour un volume final de 5ml.

Donc les échantillons ont été préparés par le mélange de 1.579g de particules de maghémite (fluide magnétique) et 0.105g de PDADMAC, sous une agitation mécanique constante (à l'aide d'une tige en verre) de 5min.

### III.3.4. Propriétés rhéologiques des solutions de chitosan

#### III.3.4.1. Préparation des échantillons

Dans cette partie nous présenterons l'étude des propriétés rhéologiques des solutions de chitosan à différente teneur en polymère variant de 0,05 à 2,0 % en poids.

Pour l'étude des propriétés rhéologiques des dispersions aqueuses. Huit échantillons de chitosan (Aldrich) ont été solubilisés dans 0,1M d'acide acétique (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ) pH = 2,9, toutes en variant la concentration massique du chitosan comme suite : 0,05 - 0,07 - 0,5 - 1,0 - 1,3 - 1,5 - 1,7 et 2,0%, les valeurs du pH sont respectivement 3,1 - 3,2 - 4,0 - 4,3 - 4,4 - 4,6 - 4,8 - 5,1.

La dissolution et l'homogénéisation des échantillons ont été assurées par un agitateur mécanique de marque «VELP Scientifica, Stirrer DLH » pendant 15 heures, toutes en utilisant une tige en verre.

#### III.3.4.2. Protocole de mesure

- Mesure d'écoulement : les mesures ont été réalisées à 25°C, sur une large gamme de vitesses de cisaillement variant de 0,01 à 2000 s<sup>-1</sup>.
- Mesure Oscillatoire :
  - Balayage en Déformation : des mesures de balayage en déformation ont été réalisées sur un échantillon de 1% en poids de chitosan. Pour pouvoir étudier la variation des deux modules élastiques G' et visqueux G'', ces mesures ont été effectuées à une fréquence constante de 1 Hz et une amplitude de 0.0001-

1000.

- Balayage en Fréquence : dans la région viscoélastique linéaire déterminée par le balayage en déformation, des mesures de balayage en fréquence ont été effectuées pour voir le comportement du chitosan (1%) à haute et basse fréquence. Une fréquence variant de 0.01 à 100 Hz a été appliquée, sous une amplitude de 1. La température de mesure a été fixée à 25°C.

### **III.3.5. Propriétés rhéologiques du mélange particules fonctionnalisés par le PDADMAC et dispersés dans le Chitosan**

#### **III.3.5.1. Préparation des échantillons**

Dans cette phase de notre étude, les particules citraté enrobé par le PDADMAC ont été directement introduites dans une solution de 1% en poids de chitosan (l'équivalent de 10g/L) toutes en respectant les proportions suivantes : 1,579g de particules citraté (0,7%) + 0,105g de PDADMAC (4,2g/L) + 5g de chitosan(1%)

L'homogénéisation de l'échantillon est assurée par un agitateur mécanique pendant 5min.

#### **III.3.5.2. Protocole de mesure**

- Mesure d'écoulement : une vitesse de cisaillement variant de 1.0 à 2000.0 ( $s^{-1}$ )
- Mesure Oscillatoire :
  - Balayage en déformation : une amplitude de 0.0001-1000 à fréquence constante de 1Hz.
  - Balayage en fréquence : une fréquence variant de 0.01 à 100 Hz avec une amplitude constante de 1.

Toutes les mesures se déroulent à température fixe de 25°C, sous l'application de trois valeurs de champ (13,02 kA/m – 19,32 kA/m – 25,63 kA/m).

## **III.4. Etude rhéologique de la cinétique de gélification**

### **III.4.1. Caractérisation des hydrogels de chitosan**

#### **III.4.1.1. Préparation des échantillons**

Afin d'étudier le processus de gélification, trois gels de chitosan ont été préparés avec les proportions suivantes : 1,3-1,5-1,7 %. Le chitosan a été acheté de chez Aldrich, solubilisé dans 0,1M d'acide acétique (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ) (pH=2,9), utilisant de l'eau ultra-pure comme solvant principale et le glyoxal en solution aqueuse à 40 % en poids provient de RIEDEL-DE-HAEN.

Le choix de ces trois proportions en chitosan se fait par rapport à la capacité de la dissolution du polymère, si la concentration augmente la dissolution devient beaucoup plus difficile à cause de l'augmentation de la viscosité du milieu. De plus, la gélification du chitosan étant presque instantanée, donc l'étude de gélification a été limitée à des concentrations inférieures à 2%, sinon elle sera impossible.

La dissolution des échantillons 1,3-1,5- 1,7% est assurée par une agitation mécanique à l'aide d'une tige en verre pendant 15H à température ambiante. La réticulation des gels, est initiée par l'ajout de 20 $\mu$ L de glyoxal liquide dans 5g de chitosan solubilisé.

L'échantillon de chitosan a été réticulé est homogénéisé par une agitation mécanique pendant 1min, ensuite placer immédiatement sous sa forme liquide dans la géométrie de mesure pour l'étude de la cinétique de gélification par rhéologie.

#### **III.4.1.2. Protocole de mesure**

Nous rappelons que le rhéomètre utilisé fonctionne à contrainte imposée, sa géométrie a bien été détaillée en dessus.

Les mesures rhéologiques consistent en 300 cycles successifs de balayage en fréquence de 0,1 à 1 Hz avec un pas de 0,15 Hz, suivie d'un temps de repos de 30s pour éviter des mesures en continu. Afin de rester dans le domaine linéaire et éviter la perturbation du système lors des mesures, une contrainte de 1 Pa a été imposée.

#### **III.4.2. Caractérisation des hydrogels magnétiques**

##### **III.4.2.1. Préparation des échantillons**

Pour produire un hydrogel magnétique homogène, nous proposons de gélifier la solution aqueuse précédemment préparée (particules fonctionnalisées dispersé dans le chitosan). L'agent de réticulation employé dans cette gélification est le même que celui utilisé pour l'hydrogel de chitosan (glyoxal liquide).

La concentration (1%) 10 g/L de chitosan n'a pas été choisie pour l'élaboration de ce ferrogel, à cause du long-temps de gélification que présente cette solution polymérique. Pour cette raison la fraction en polymère a été remplacée par 13 g/L (1,3% en poids).

Une comparaison entre deux hydrogels magnétiques, ayant une fraction en fer différentes est nécessaire, pour comprendre l'effet des particules de maghémite sur la gélification du ferrogel.

Les deux proportions du ferrogel sont les suivantes :

- *1<sup>er</sup> Hydrogel magnétique* : 1,579 g de particules (0,7%) + 0,105 g de PDADMAC (4,2 g/L) + 5 g de chitosan (1,3% en poids)
- *2<sup>ème</sup> Hydrogel magnétique* : 2,256 g de particules (1 %) + 0,15 g de PDADMAC (6 g/L) + 5 g de chitosan (1,3% en poids)

Une agitation mécanique pendant 5min est obligatoire après le mélange de ces proportions, pour l'homogénéisation des composants.

Une fois les composants sont mélangés ; 20 $\mu$ L de glyoxal liquide (40% en poids) est ajouté aux échantillons préparés. Ces derniers sont agités à nouveau, mais juste pour 50 secondes, c'est le temps nécessaire pour homogénéiser et aider le ferrogel à se former.

#### **III.4.2.2. Protocole de mesure**

Une fois les échantillons préparés. Ils sont directement déposés sur la plaque de la cellule magnéto-rhéologique (rhéomètre) pour étudier le temps de gélification à différentes valeurs de champ magnétique.

Afin d'éviter de perturber le système, il est préférable d'effectuer des mesures sous une contrainte constante de faible valeur ; 1 Pa. Cette mesure est constituée de cycles successifs (nombre de répétition 300 fois) de mesures de balayage en fréquence variant de 0,1 Hz à 1Hz avec un pas de 0,15 Hz.

# **Chapitre IV :**

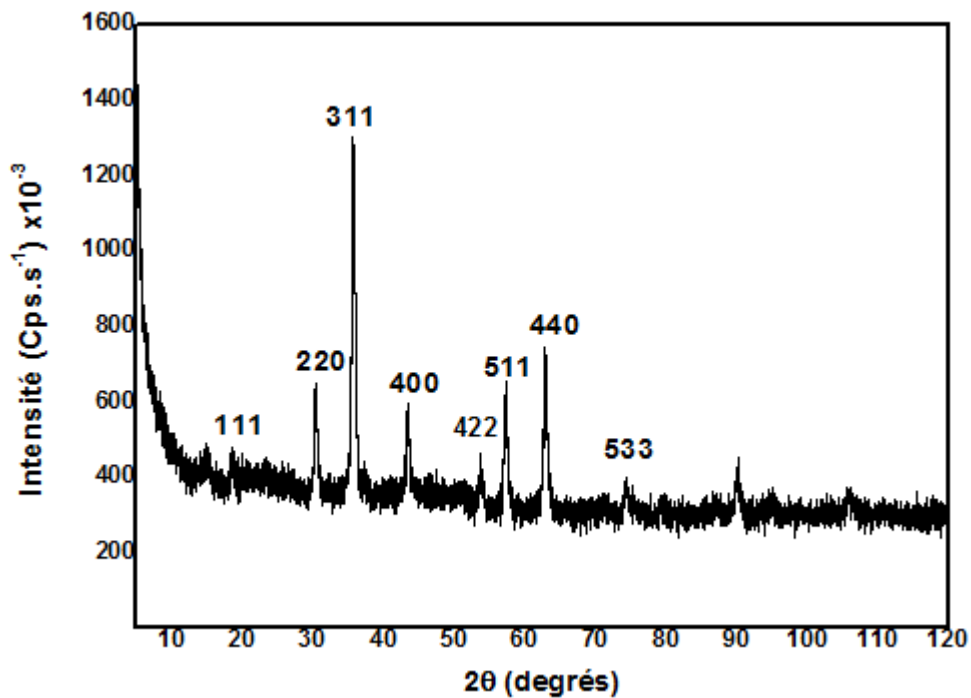
## Résultats et Discussions

Nous présenterons dans ce chapitre les principaux résultats expérimentaux, obtenus en caractérisant les matériaux de bases utilisés dans cette thèse, le ferrofluide synthétisé, le mélange Ferrofluide / chitosan, les gels de chitosan et les hydrogels magnétiques élaborés.

## IV.1. Ferrofluide synthétisé

### IV.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diffractogramme de la poudre contenant les nanoparticules de maghémite synthétisées est représenté sur la Figure IV.1 avec les indices Miller correspondant aux réflexions expérimentales.



**Figure IV.1.** Diffractogramme de Rayon X de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisé

Après une simple comparaison du spectre enregistré avec les bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), on peut déduire que les pics de diffraction correspondent à la structure cubique du groupe d'espace P4<sub>3</sub>32 de la maghémite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS n° 39-1346).

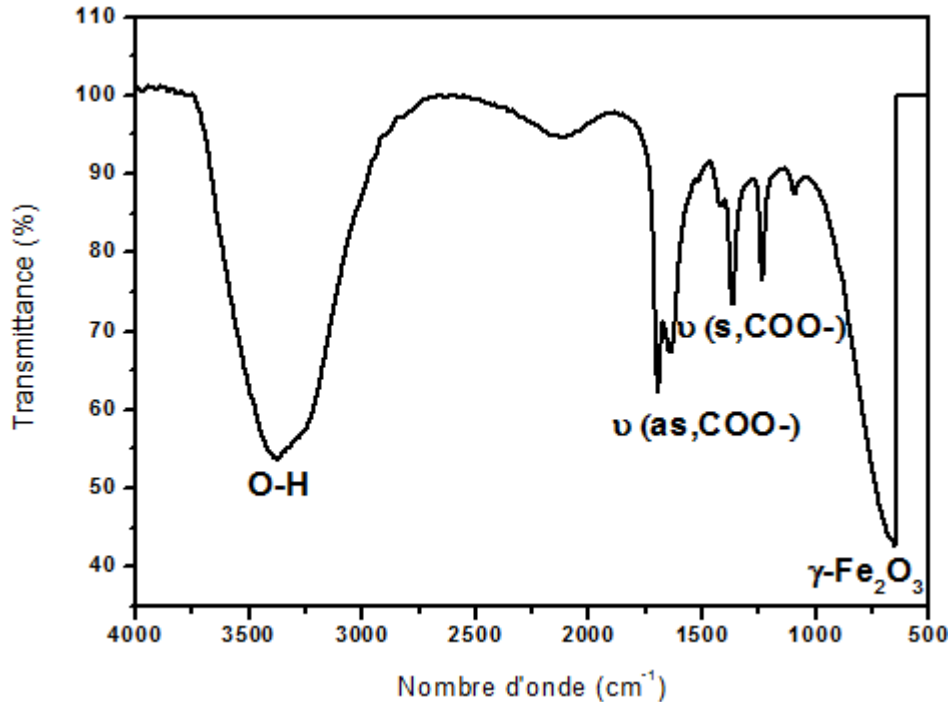
La présence de raies de structure montre que les nanoparticules de maghémite sont bien cristallisées, ce qui peut être expliqué par la répartition ordonnée des lacunes et des ions ferrique Fe<sup>3+</sup> [87].

Le diamètre moyen des particules du ferrofluide contenant la maghémite citraté (calculé par l'équation de Scherrer) est de l'ordre de 26nm, ce qui est considéré gros pour des nanoparticules.

En revanche, cette méthode ne donne pas d'informations précises sur la distribution en taille, de plus le diamètre moyen donné par la DRX est souvent supérieur à celui obtenu par d'autre méthode.

#### IV.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR de la synthèse des particules citratées a donné le spectre représenté sur la Figure IV.2.



**Figure IV.2.** Spectre Infrarouge des Nanoparticules citratées

La large bande autour de  $3381\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence de la liaison O-H [88]. La bande localisée à  $647\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'absorption caractéristique de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [89]. Les deux pics observés à  $1643\text{ cm}^{-1}$  et  $1368\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué respectivement, aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques du carboxylate de citrate [90], la présence de tels bandes confirme l'efficacité de l'adsorption des ions citrate sur la surface des nanoparticules de maghémite [91].

#### IV.1.3. Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)

La Figure IV.3 montre le résultat de la taille hydrodynamique des particules de maghémite citratées, mesurées par DDL pour une dispersion de  $\phi_{\text{volumique}} = 0,02\%$ , avec un pH de 7,1.

Dans le graphe on observe un pic principal et intense aux alentours de 25nm, Ce dernier est suivi d'une bosse, représentant la présence d'agglomérat. La mesure indique, un indice de polydispersité de 0,4. Une valeur qui reste un peu élevé pour des nanoparticules.

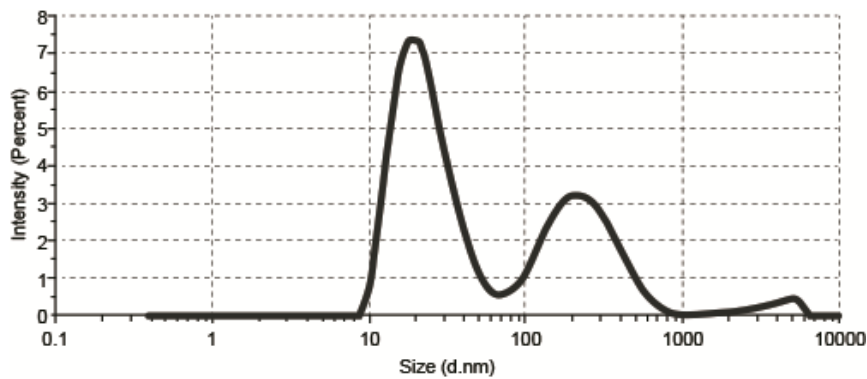
La taille des particules varie principalement avec la stabilité colloïdale du ferrofluide et la

stabilité à son tour dépend du pH du milieu.

D'après L. Obeid [92] les molécules organiques ionisables comme les ions citrate stabilisent le ferrofluide par leurs adsorptions à la surface des particules de maghémite, laissant une à deux ions carboxylate libres par ion citrate et c'est ce qui assure la charge négative des particules.

Mais cette stabilité est principalement modifiée par le pH. En milieu acide les fonctions carboxylates sont protonées, donc la charge de la surface s'annule pour favoriser une précipitation du ferrofluide. Contrairement à un milieu basique, où le ferrofluide est stable, car les particules portent une charge négative assurées par les contre-ions  $\text{Na}^+$ . Un pH voisin de 7, signifie un ferrofluide stable.

La même observation a été faite par C. Guibert [93] après une étude bien détaillée sur la variation du pH en fonction de la taille hydrodynamique des particules de maghémite synthétisées par coprécipitation et recouvertes d'ions citrate, où il a remarqué une diminution de la taille des particules pour atteindre une valeur plus proche de 10nm avec l'augmentation du pH.



**Figure IV.3.** Taille hydrodynamique pour une dispersion de 0,02% en volume de maghémite citratée

#### IV.1.4. Le potentiel zêta ( $\zeta$ )

Les résultats présentent un zêta potentiel de -49,6 mV. Cette valeur confère à la solution colloïdale une bonne stabilité, dont chaque particule aura tendance à repousser l'autre, vu que la valeur du zêta potentiel dépasse les  $|30|\text{mV}$  (en valeur absolue) [94].

Une suspension colloïdale présentant un potentiel zêta inférieur à  $\pm 30\text{mV}$  est souvent considéré instable puisque les particules tendent vers l'agrégation à cause des forces d'attraction de Van der Waals (entre les particules) qui deviennent supérieures aux forces de répulsion électrostatique [95].

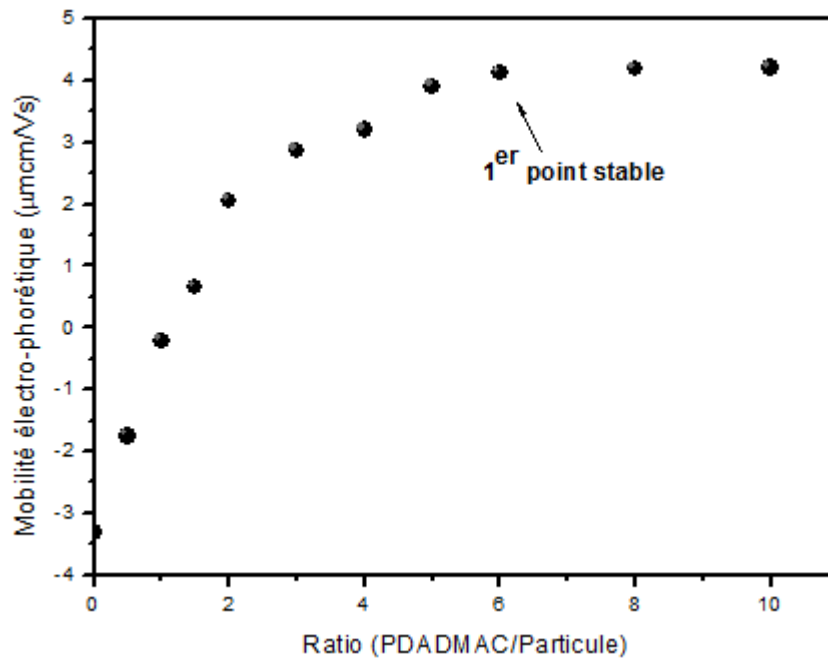
De plus, une valeur négative du potentiel zêta signifie la présence d'une charge négative sur la surface des nanoparticules, ce qui confirme la bonne adsorption des ions citrates.

#### IV.1.5. Mobilité électrophorétique de particules fonctionnalisées

La mobilité électrophorétique est la vitesse à laquelle une particule se déplace sous l'effet d'un champ électrique. Le potentiel zêta peut être défini comme la tension de la double couche (chargée positivement par le PDADMAC) recouvrant les particules chargées négativement (maghémite citratée). L'augmentation de la mobilité est proportionnelle à l'augmentation du potentiel zêta selon l'équation de Henry.

Donc, si on augmente la concentration du PDADMAC, les particules seront plus chargées en ions positifs du polyélectrolyte et le potentiel zêta augmente pour atteindre une valeur constante qui correspond à la saturation de la surface des particules. Pas besoin d'ajouter plus de PDADMAC après avoir atteint le premier point stable. Pour cette raison, le meilleur rapport a été fixé à 6 (0,06 g / L de PDADMAC pour 0,01% (v / v) de particules).

La Figure IV.4 montre l'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du rapport PDADMAC/Particule.



**Figure IV.4.** Évolution de la mobilité électro-phorétique en fonction du rapport PDADMAC/Particule

Nous avons mesuré le potentiel zêta après adsorption du poly-électrolyte PDADMAC, pour pouvoir confirmer l'efficacité de fonctionnalisation des nanoparticules de maghémite. La valeur donnée par le Nanosizer est de 60,8 mV.

On remarque que l'ajout du polyélectrolyte au ferrofluide entraîne une augmentation du potentiel zêta passant de -49,6 mV à 60,8 mV, jusqu'à neutralisation de la charge moyenne de la surface des particules, ensuite une inversion de signe du potentiel zêta. La valeur positive obtenue confirme la présence du PDADMAC sur la surface des particules.

### IV.1.6. Caractéristiques du ferrofluide synthétisé

Le Tableau IV.1 résume certaines caractéristiques du ferrofluide élaboré.

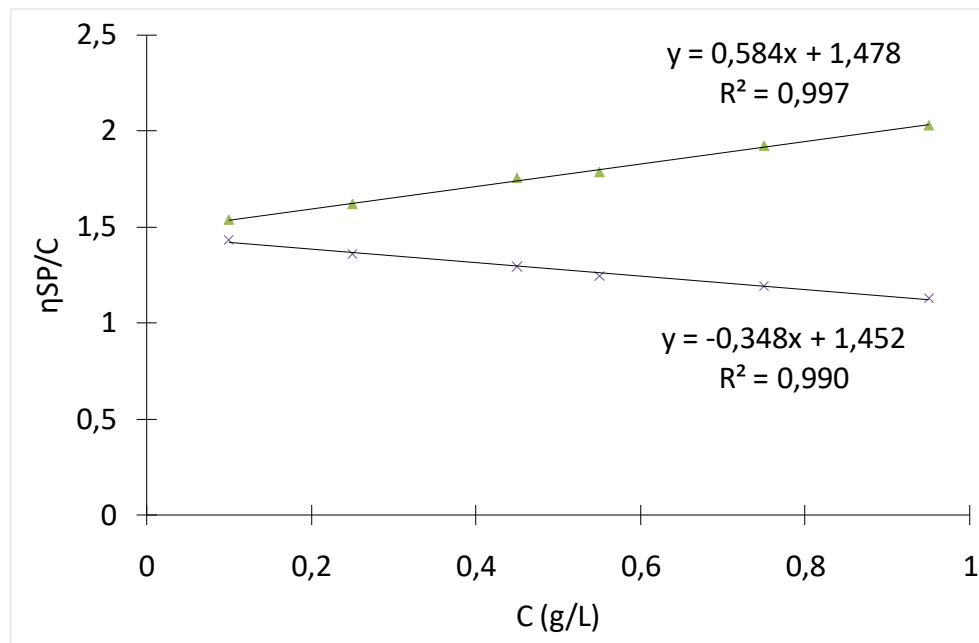
**Tableau IV.1.** Caractéristiques des particules de maghémite synthétisé

Indice de polydispersité (DDL)	$\sigma = 0,4$
Rayon hydrodynamique (DDL)	$R_h = 25 \text{ nm}$
Diamètre des nanoparticules (DRX)	$D_{\text{DRX}} = 26 \text{ nm}$
Fraction volumique en nanoparticules	$\phi = 3,30\%$
pH	7,1
Zêta potentiel avant fonctionnalisation par le PDADMAC	$\zeta = -49,6 \text{ mV}$
Zêta potentiel après fonctionnalisation par le PDADMAC	$\zeta = 60,8 \text{ mV}$

## IV.2. La matrice polymère « Chitosan »

### IV.2.1. Masse molaire par viscosité intrinsèque

Nous avons représenté sur la Figure IV.5, les variations de la viscosité réduite des deux droites de Huggins et Kraemer en fonction de la concentration en chitosan



**Figure IV.5.** Extrapolation de la viscosité intrinsèque à partir des deux droites de Huggins  $\eta_{sp}/C$  et Kraemer  $\ln(\eta_{rel})/C$ .

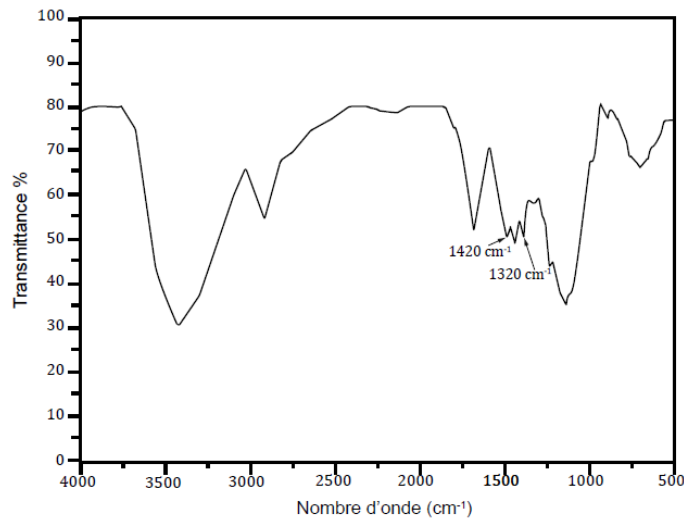
L'extrapolation à concentration nulle de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration permet de déterminer la viscosité intrinsèque  $\eta_{int}$  qui est égale à 1,479 L/g d'après Huggins et 1,452 L/g d'après Kraemer.

À partir de ces valeurs et de l'équation de Mark-Houwink (Éq III-7), on peut calculer la masse molaire du chitosan qui est égale à  $1,6 \cdot 10^4$  g/mol.

### IV.2.2. Degré de déacétylation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le spectre infrarouge du chitosan étudié est présenté sur la Figure IV.6, après l'application de l'équation de Brugnerotto et al. [85] le DDA =  $81 \pm 3$  %,

Notez bien que la valeur du DDA de ce chitosan n'était pas donnée par le fournisseur.



**Figure IV.6.** Spectre Infrarouge du chitosan contenant les deux pics ; amide à  $1320\text{cm}^{-1}$  et  $\delta_{\text{CH}_2}$  à  $1420\text{cm}^{-1}$

## IV.3. Rhéologie des différents systèmes étudiés

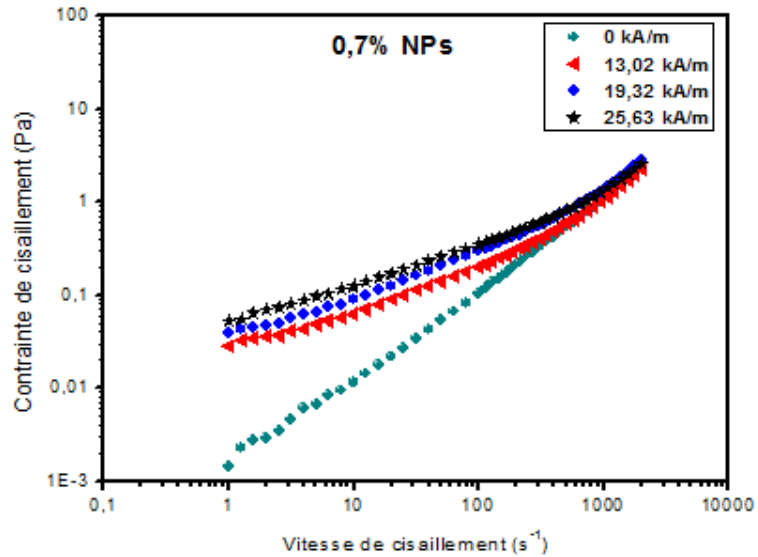
### IV.3.1. Particules de maghémite

#### IV.3.1.1. Mesure d'écoulement

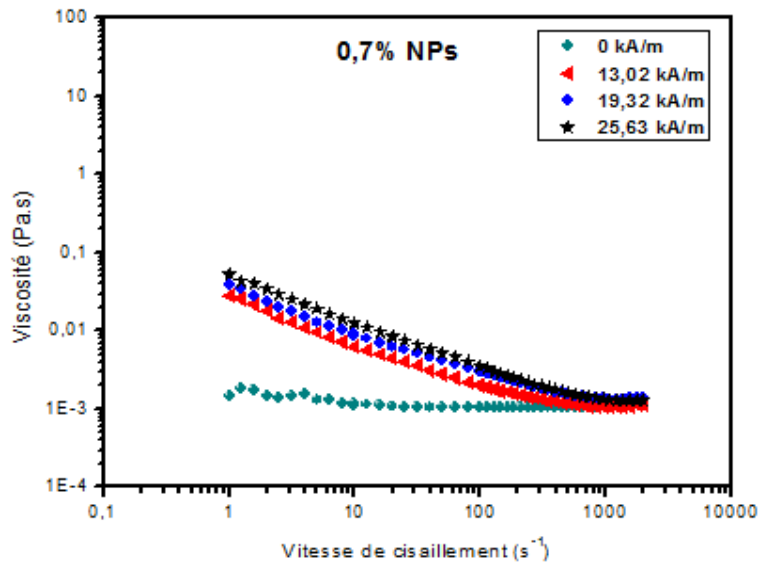
La variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour une dispersion aqueuse de 0,7% en particule mesurée sans et sous champ magnétique est représentée sur la Figure IV.7.

On remarque sur le graphe que la contrainte sans champ est proportionnel a la vitesse de cisaillement, donc suivant l'approche de Newton ( $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ ) ce fluide (dispersion magnétique) à un comportement newtonien et la pente de la droite donne une viscosité de  $\eta_{\text{FF}} = 1,1 \cdot 10^{(-3)}$  Pa.s, une valeur très proche de la viscosité de l'eau mesurer à  $25^\circ\text{C}$  ( $\eta_{\text{eau}} = 0,98 \cdot 10^{(-3)}$ ). De plus, un léger comportement rhéofluidifiant est observé à faible vitesse de cisaillement, ceci est remarqué aussi sur la Figure IV.8 représentant la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. Ce comportement peut-être dû aux bruits générés par le rhéomètre à faible vitesse de rotation (limite inférieure de la précision de mesure de l'appareil). Lorsque la vitesse de

cisaillement augmente, le fluide magnétique retrouve le comportement Newtonien.



**Figure IV.7.** Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour la dispersion 0,7% en particule, sous champ magnétique



**Figure IV.8.** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement sous champ magnétique de la dispersion aqueuse de 0,7% en particule

En augmentant l'intensité du champ magnétique à 13,02 kA/m le comportement rhéologique du fluide magnétique étudié change de façon rapide, ceci est démontré par l'augmentation des deux paramètres rhéologiques (contrainte et viscosité) comme on peut le voir sur les figures IV.7 et IV.8. Dans ce cas le champ perturbe la linéarité existante entre la contrainte et

la vitesse de cisaillement donc la dépendance entre la viscosité et le taux de cisaillement commence à apparaître. De ce fait, le comportement obtenu est de type non-newtonien.

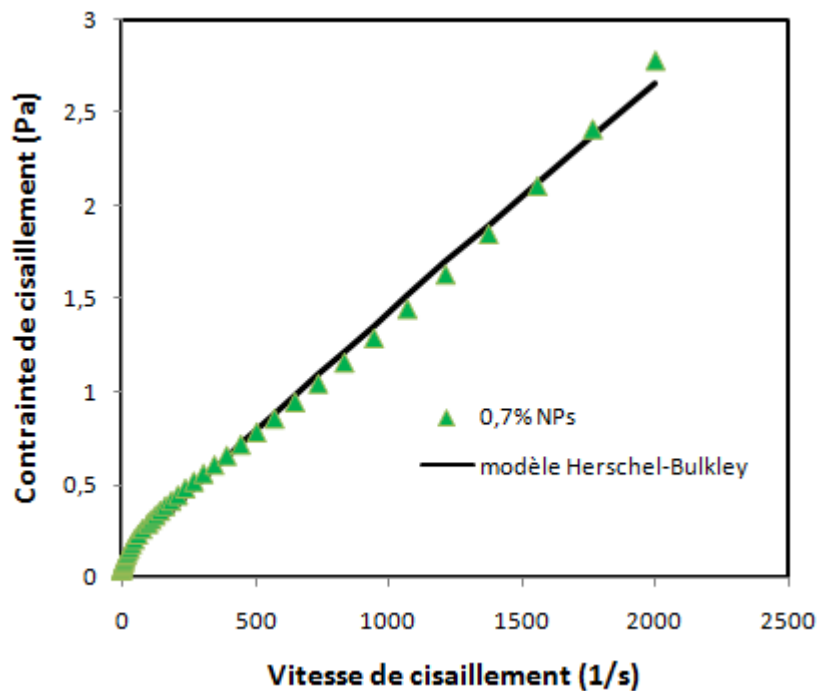
Plusieurs modèles existent pour décrire ce caractère non-newtonien, mais nos résultats expérimentaux sont très bien ajustés par le modèle d'Herschel Bulkley.

La figure IV.9.Représente un exemple d'ajustement pour la dispersion aqueuse de 0,7% en particules mesurées sous un champ magnétique de 19,32 kA/m.

Les différents paramètres obtenus à partir de l'ajustement de toutes les données expérimentales sont donnés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Paramètres d'Herschel Bulkley pour la dispersion 0,7% en particules

Paramètre	H = 13,02 kA/m	H = 19,32 kA/m	H = 25,63 kA/m
$\tau_0$	0,060	0,090	0,110
k	0,001	0,001	0,003
n	0,990	0,940	0,850



**Figure IV.9.** Exemple d'ajustement de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement par une loi de puissance de type Herschel Bulkley pour l'échantillon 0,7% mesuré à 19,32 kA/m

On remarque que les deux paramètres d'ajustements ; contrainte seuil ' $\tau_0$ ' et consistance 'k' augmente considérablement avec le champ magnétique ( $\geq 13.02$  kA/m) alors que l'indice de puissance 'n' diminue.

Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de la littérature [96].

J. Nowak et Al. ont expliqué cette variation de paramètre par le changement de comportement rhéologique du fluide étudié. Dans leur cas, c'était un ferrofluide de type commerciale (Fluid MAG\_DX: chemicell GmbH, Berlin, Germany). Ils ont constaté que le fluide magnétique devient rhéofluidifiant sous l'action d'un champ magnétique supérieur ou égal à 10 kA/m [96].

Une autre étude faite par J. Nowak et Al. [97] montre un comportement rhéologique similaire (rhéofluidifiant) à nos particules, pour un ferrofluide cette fois-ci non-commercial (FF054L ; fourni par le groupe de recherche Prof. Alexiou, Erlangen, Germany).

La transition d'un état newtonien à un autre non Newtonien (rhéofluidifiant) nous permet de conclure que le caractère rhéologique des fluides magnétiques peut changer en présence du champ magnétique [30] et l'explication qu'on peut donner à cette réaction, est liée à l'agglomération causée par la faible force de répulsion entre les particules.

Ces agrégats provoquent une séparation entre les deux phases liquide et solide dans le fluide et cela se traduit par la formation d'une structure de nature diphasique, dont les particules se regroupent seules pour former une telle structure [98].

Concernant la variation de la viscosité du fluide magnétique sous l'effet d'un champ extérieur, un grand nombre de travaux ont été publiés sur ce sujet. Par exemple P. Priyananda [99] et al. ont révélé une augmentation de la viscosité sous l'action d'un champ magnétique pour un ferrofluide à base de nanoparticules superparamagnétiques de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, stabilisé dans un liquide porteur hydrophobe ionique.

Le même comportement magnéto-rhéologique a été observé par Ghasemi et Al. [98] sur un ferrofluide de maghémite constituée de particules ayant une taille de 10,6 nm, synthétisé par la méthode de coprécipitation. Selon Ghasemi cette augmentation de contrainte et de viscosité avec le champ est due à l'agrégation des nanoparticules autrement dit à l'effet magnéto-visqueux.

Sous l'effet d'un champ magnétique, les suspensions colloïdales au sein d'un ferrofluide s'agglomèrent pour former des chaînes de particules, provoqué par l'alignement de dipôle, selon la direction du champ appliqué.

Si le champ magnétique s'intensifie, les interactions entre les particules deviennent plus fortes et les chaînes commencent à être plus longues. Éventuellement la résistance du fluide à l'écoulement augmente à mesure que la longueur des chaînes augmente, entraînant ainsi une augmentation de la viscosité [15].

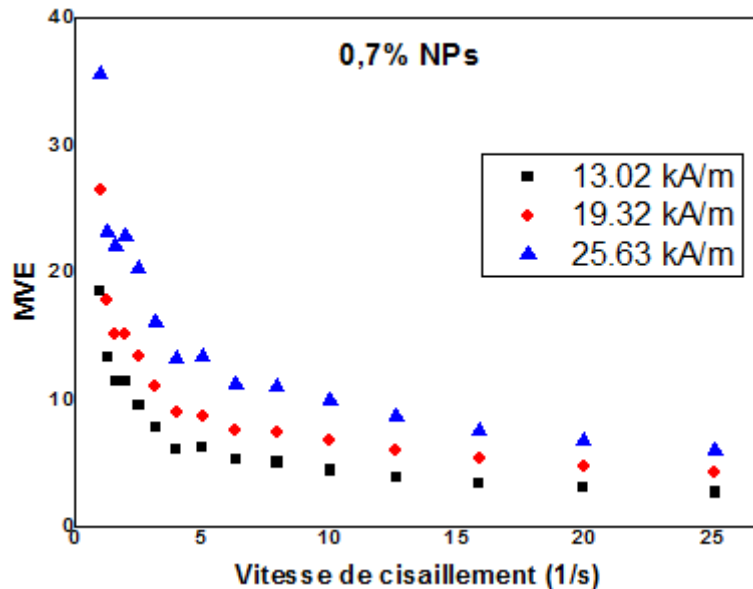
Le processus successif détaillé ci-dessus explique le phénomène de l'effet magnéto-visqueux (EMV) [100]. La viscosité relative peut quantifier cette augmentation de mesure

d'écoulement sous application d'un champ magnétique, en utilisant une méthode connue définie comme [30] :

$$MVE = \frac{\eta_H - \eta_0}{\eta_0} \quad \text{Éq IV-1}$$

Où  $\eta_H$  et  $\eta_0$  sont respectivement les viscosités du fluide magnétique avec et sans champ magnétique.

La variation de l'effet magnéto-visqueux en fonction du taux de cisaillement est représenté sur la figure IV.10 pour la dispersion aqueuse de 0,7% en particule.



**Figure IV.10.** La variation de l'effet magnéto-visqueux en fonction du taux de cisaillement pour la dispersion aqueuse de 0,7% en particule

On remarque qu'un fort effet magnéto-visqueux se produit et diminue régulièrement avec l'augmentation du taux de cisaillement.

À des vitesses de cisaillement élevés l'effet magnéto-visqueux devient presque indépendant du cisaillement.

Le champ magnétique provoque une agglomération des particules par leur regroupement dans le liquide porteur sous forme d'amas, cela aide à former une structure temporelle, ainsi l'établissement de forte liaisons entre les particules, le fluide devient beaucoup plus résistant à l'écoulement ayant une viscosité plus élevée et un effet magnéto-visqueux plus fort. A taux de cisaillement élevé, toutes les structures de particules magnétiques induites par le champ sont fragmentées et déstructurées par le cisaillement.

Une structure d'un fluide détériorée veut dire plus facile à faire écouler, car aucun frottement ne peut ralentir le mouvement du fluide.

C'est la raison pour lequel l'écoulement et l'effet magnéto-visqueux (viscosité et viscosité

relative) diminuent.

Odenbach et Raj [101] ont étudié l'influence de la taille des particules sur l'effet magnéto-visqueux des ferrofluides.

Ces auteurs ont trouvé que le comportement magnéto-visqueux est déterminé par l'influence des grosses particules seules, alors que les petites ayant un diamètre de 10 nm présentent un effet magnéto-visqueux négligeable.

La concentration des suspensions colloïdales, joue aussi un rôle important dans le comportement du fluide comme cela a été démontré par Hezaveh et Al. [102].

Ces auteurs ont effectué une recherche détaillée sur les propriétés rhéologiques des particules de maghémite  $Fe_2O_3$ , dispersées dans la paraffine en tant que liquide porteur, toute en variant la concentration des particules magnétiques de 5% à 30%.

Ils ont constaté une transition de comportement de l'état Newtonien à l'état non Newtonien avec l'augmentation de la concentration en particules. De plus, une élévation en viscosité a été observé avec l'augmentation du champ magnétique.

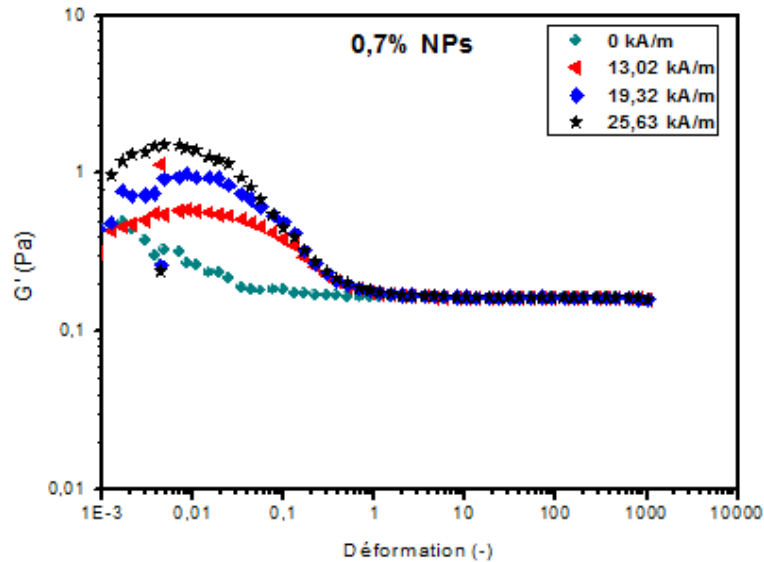
En revanche, l'augmentation de la viscosité avec l'application du champ magnétique est due à l'agrégation des nanoparticules, ou en d'autres termes, à l'effet magnéto-visqueux (EMV) [103]. Cet effet révèle que la formation d'une nouvelle structure se produit en fonction du champ magnétique [32].

### **IV.3.1.2. Mesure Oscillatoire**

#### **IV.3.1.2.1. Mesure de balayage en déformation**

Les résultats des mesures de balayage en déformation pour la dispersion aqueuse de 0,7% en particules ont montré une augmentation des deux modules élastiques et visqueux avec l'augmentation du champ magnétique. Mais vu que ces mesures étaient un peu perturbées avec une absence d'un domaine viscoélastique linéaire plus large, les mesures de balayage en fréquence n'ont pas été effectuées.

La Figure IV.11 représente un exemple de la variation du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation, sous champ magnétique.

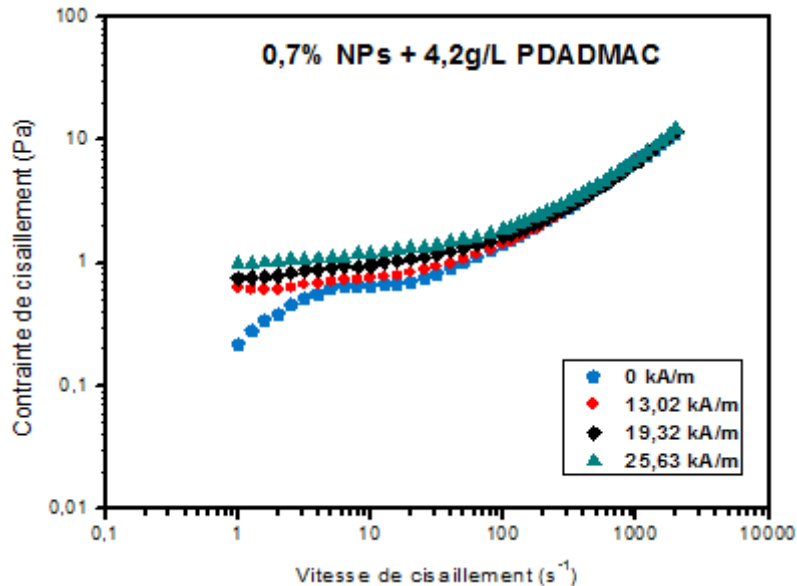


**Figure IV.11.** Variation du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation pour la dispersion aqueuse 0,7% en particules, sous champ magnétique

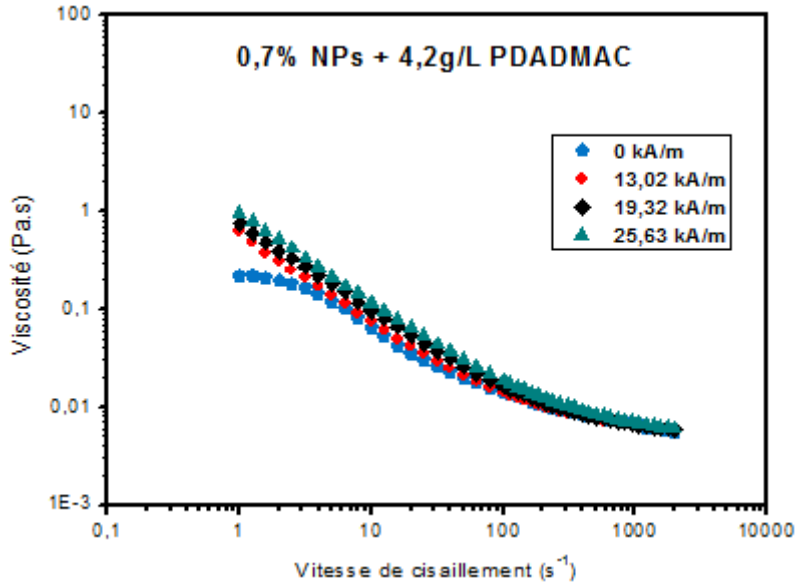
### IV.3.1. Particules recouvertes par le PDADMAC

#### IV.3.1.1 Mesure d'écoulement

L'évolution de la contrainte et de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour l'échantillon 0,7% NPs + 4,2 g/L PDADMAC sont représentés sur les Figures IV.12 et IV.13.

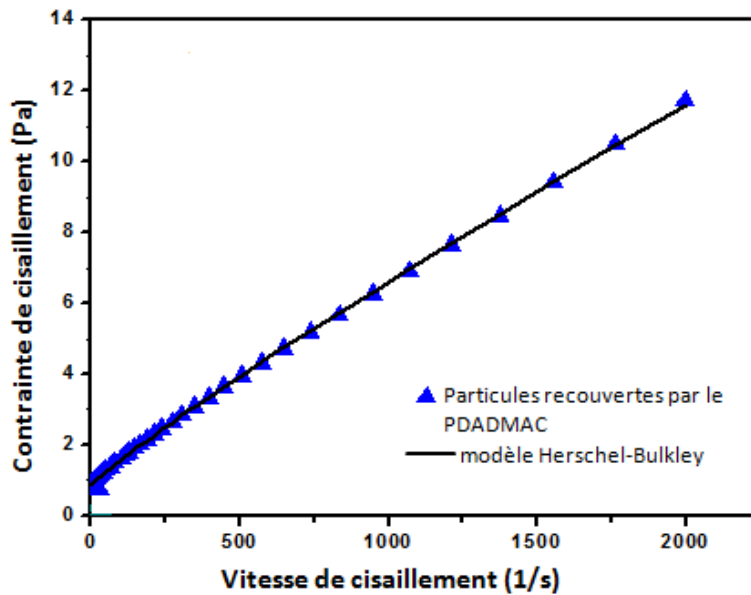


**Figure IV.12.** Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement sous champ magnétique pour l'échantillon 0,7% NPs + 4,2g/L PDADMAC



**Figure IV.13.** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement sous champ magnétique pour l'échantillon 0,7% NPs + 4,2g/L PDADMAC

On remarque que la variation de la viscosité dépend de la vitesse de cisaillement, puisque l'écoulement de l'échantillon est le résultat de la contrainte appliquée. De plus, les points expérimentaux peuvent être représentés par le modèle d'Herschel Bulkley. La Figure IV.14 montre la bonne conformité des résultats avec ce modèle. De ce fait le comportement obtenu est de type rhéofluidifiant. Les paramètres obtenus à partir de l'ajustement, sont représentés sur le Tableau IV.3.



**Figure IV.14.** Exemple d'ajustement de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement par une loi de puissance de type Herschel Bulkley pour l'échantillon 0,7% en particules + 4,2 g/L PDADMAC mesuré à 19,32 kA/m

**Tableau IV.3.** Paramètres d’Herschel Bulkley pour le mélange 0,7% de particule + 4,2 g/l de PDADMAC

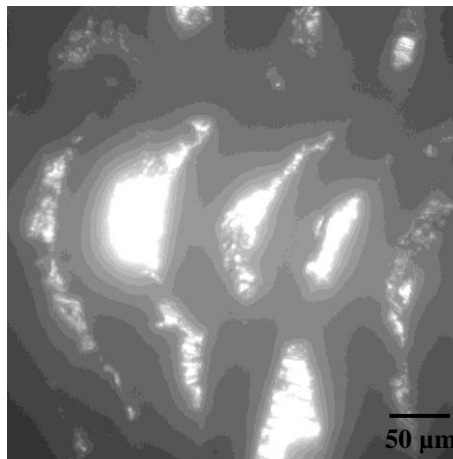
Paramètre	H = 0 kA/m	H = 13,02 kA/m	H = 19,32 kA/m	H = 25,63 kA/m
$\tau_0$	0,421	0,644	0,864	1,064
K	0,011	0,012	0,012	0,013
N	0,903	0,894	0,884	0,804

La même variation de paramètres d’ajustements que celle de 0,7% en particule (augmentation de  $\tau_0$  et k avec le champ et diminution de n) est observée pour l’échantillon 0,7% de particule + 4,2 g/L PDADMAC.

Comparé au résultat découlement de particules non recouvertes par le PDADMAC, le caractère non-Newtonien est présent avant et après application du champ magnétique. Ceci est dû à la structuration de l’échantillon avec l’ajout du PDADMAC, qui enrobe les particules pour réduire leurs agglomérations et augmente à la fois la consistance du milieu.

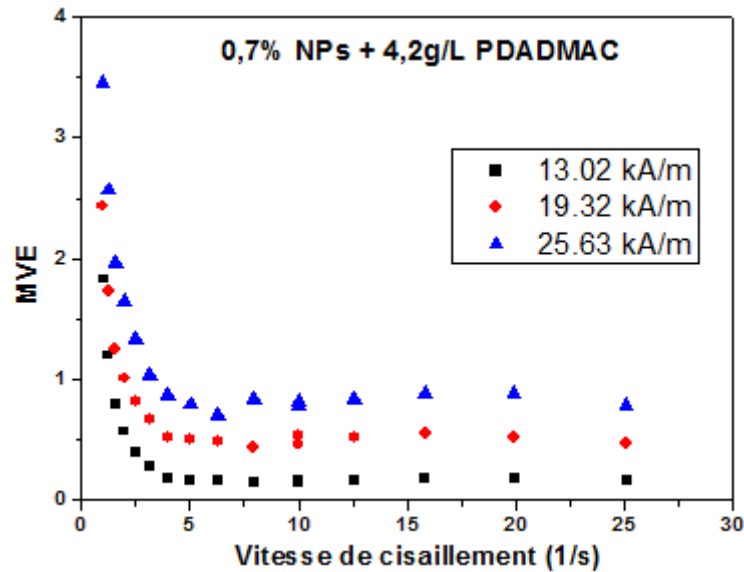
Les structures sous forme de bâtonnets ainsi formés sont représentées sur la figure IV.15.

Les résultats des tests sous champ magnétique indiquent une augmentation de la viscosité et de la contrainte (par rapport au cas sans champ).



**Figure IV.15.** Structure formée des particules citratées enrobées par le PDADMAC sous l’application d’un champ magnétique de 13,02 kA/m, et une vitesse de  $1\text{s}^{-1}$

Comme pour le cas des particules citratées non recouvertes par le poly électrolyte PDADMAC, l’augmentation de la viscosité sous l’effet du champ magnétique pour l’échantillon 0,7% en particules + 4,2g/L PDADMAC, s’explique par la présence d’un certain effet magnéto-visqueux, calculé par l’équation (Éq II-7), sa variation en fonction du taux de cisaillement est représenté sur la figure IV.16.



**Figure IV.16.** La variation de l'effet magnéto-visqueux en fonction du taux de cisaillement pour l'échantillon 0,7% en particule + 4,2 g/L PDADMAC

Il convient de noter que lorsque le taux de cisaillement est nul, le champ magnétique constant conduit à la formation d'une structure ou des agglomérats.

Ces structures peuvent être réarrangées sous la contrainte de cisaillement appliqué, donc les interactions magnétiques des particules peuvent augmenter parce qu'ils sont corrélées à la taille des particules et des agrégats [30, 104].

A vitesse de cisaillement plus élevée, les structures provisoires et les agglomérations ainsi formées sont cisailées par l'écoulement, donc déstructurées impliquant une diminution de la viscosité [30, 105].

L'ajout du PDADMAC aux particules de maghémite citratée réduit l'agglomération des suspensions colloïdale. Cela conduit à un effet magnéto-visqueux plus léger lorsque la taille des agglomérats devient plus petite.

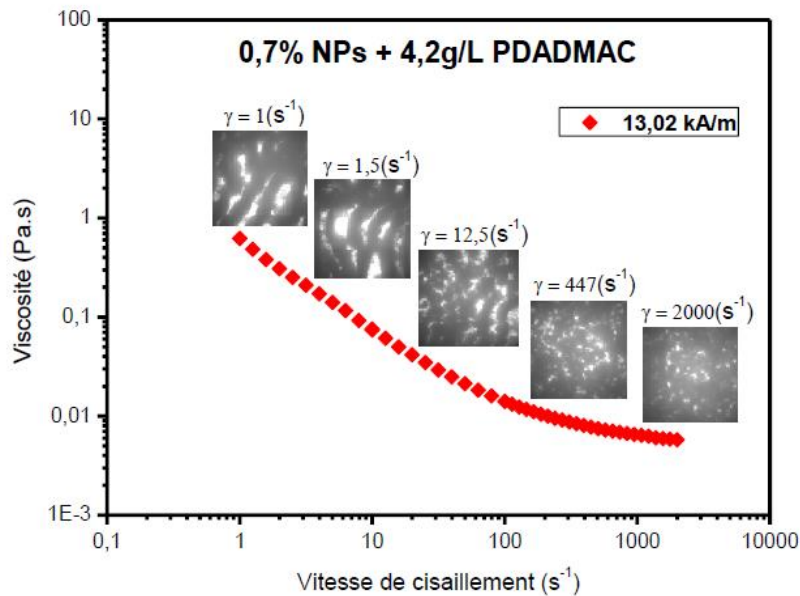
Il existe très peu de données dans la littérature sur le comportement rhéologique des particules d'oxyde de fer enrobé par le PDADMAC.

Pour mieux comprendre la structuration des chaînes sous champ magnétique et leur déstructuration à vitesse de cisaillement élevée.

On propose la figure IV.17 qui montre une observation par microscopie optique pendant une mesure d'écoulement sous champ magnétique de 13.02 kA/m pour le mélange 0,7% NPs + 4,2g/L PDADMAC.

L'effet du champ magnétique sur la viscosité peut être expliqué grâce à l'observation macroscopique. En effet après avoir appliqué un champ magnétique, les structures sous formes de bâtonnets sont formées (1<sup>ère</sup> image sur la Figure IV.17), en augmentant un peu

plus le taux de cisaillement, on remarque que les chaînes commencent à se déformer (2<sup>ème</sup> image) pour se déstructurer complètement avec un cisaillement plus élevé.



**Figure IV.17.** Observation par microscopie optique pendant une mesure d'écoulement sous un champ magnétique de 13.02 kA/m pour une solution aqueuse de 0,7% Particules + 4,2g/L PDADMAC

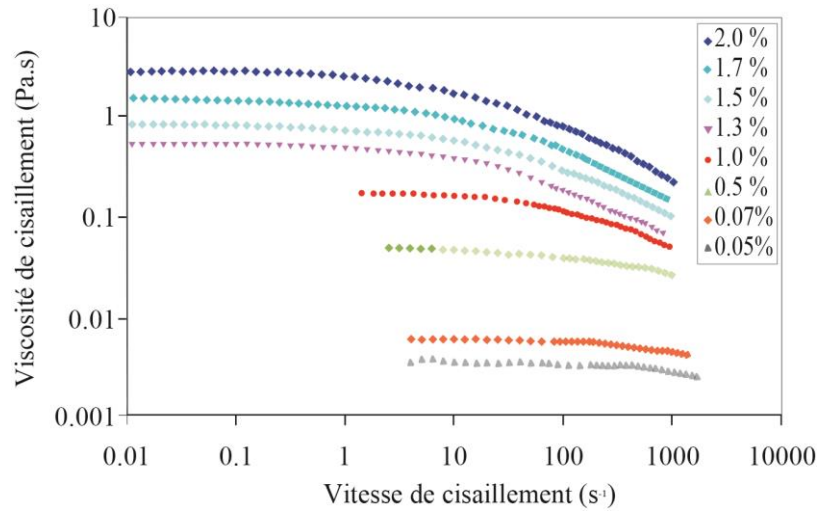
### IV.3.2. Les solutions de chitosan

#### IV.3.2.1 Mesure d'écoulement

La Figure IV.18 représente l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations en chitosan.

Sur la Figure IV.18 deux régions de viscosité distinctes sont observées :

Une première newtonienne, dont la zone d'écoulement montre une viscosité constante en fonction de la vitesse de cisaillement et une deuxième région typique à un système rhéofluidifiant dans laquelle la viscosité diminue en fonction de la vitesse de cisaillement.



**Figure IV.18.** Évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de chitosan

On remarque que le comportement rhéofluidifiant est observé sur toute la gamme de concentration. De plus, le plateau newtonien est d'autant plus étroit quand la concentration augmente.

A faible taux de cisaillement, la viscosité se rapproche d'une valeur constante ( $\eta_0$ ), puisque le taux intermoléculaire de désenchevêtrement provoqué par la force de cisaillement est presque le même que celui de l'enchevêtrement nouvellement formé [106] (expérimentalement cette région est atteinte sans difficulté si la distribution du polymère est uniforme) [107].

Cette viscosité ( $\eta_0$ ) est une représentation macroscopique de la nature microstructurale des biopolymères, elle a été fréquemment utilisée pour étudier la relation entre la structure et la fonction des systèmes biopolymères [108].

Une fois le taux de cisaillement est plus élevé, la viscosité décroît régulièrement et devient apparente ( $\eta_{app}$ ) dépendante de la vitesse de cisaillement, car le taux de désenchevêtrement est supérieur à celui de l'enchevêtrement du polymère [106].

Le même comportement et la même augmentation de la viscosité en fonction de la concentration sont observés par A. Martinez et al. [109] pour des solutions de chitosan solubilisées dans 1% d'acide acétique.

Nos données expérimentales ont été analysées à l'aide de l'équation de Cross.

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (a\dot{\gamma})^p} \quad \text{Éq IV-2}$$

Ou

- $\eta_0$  : est la limite de la viscosité à très faible vitesse de cisaillement

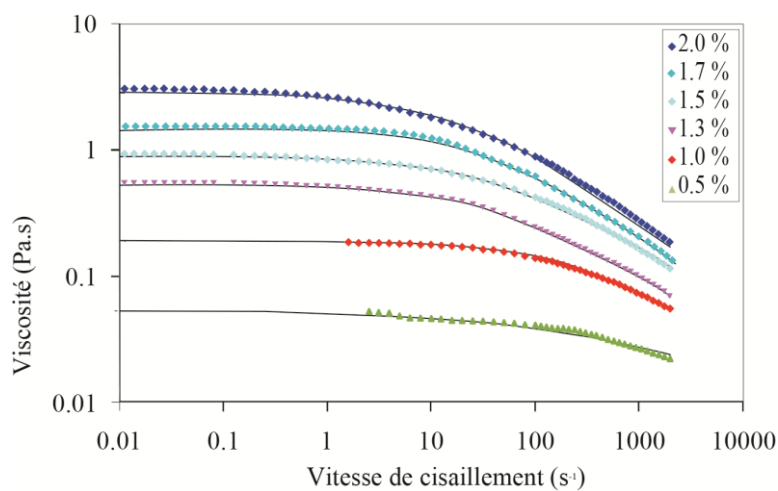
- $\eta_{\infty}$  : est la limite de la viscosité à très grande vitesse de cisaillement. Une valeur fixée à  $10^{-3}$  Pa.s étant la viscosité de l'eau.
- $a$  : est un temps de relaxation caractéristique de la solution de polymère. Il est défini comme l'inverse de la vitesse de cisaillement qui caractérise la transition entre le premier et le second régime newtonien.
- $p$  : est un exposant positif.

Les différents paramètres obtenus à partir de l'ajustement des courbes d'écoulement (Figure IV.18) sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau IV.4)

**Tableau IV.4.** Paramètres rhéologiques déterminés par ajustement à l'aide de l'équation de Cross sur des mesures d'écoulement de chitosan à différent concentration (Éq IV-2)

Concentration %	$\eta_0$ (Pa.s)	$a$ ( $s^{-1}$ )	P
0,5	0,052	$8.10^{-4}$	0.40
1,0	0,186	$1.10^{-3}$	0.53
1,3	0,302	$9.10^{-3}$	0.55
1,5	0,880	$1.10^{-2}$	0.57
1,7	1,026	$2.10^{-2}$	0.60
2,0	2,755	$3.10^{-2}$	0.64

On remarque que les résultats sont très bien ajustés par l'équation de Cross. La Figure IV.19 représente l'ajustement des mesures d'écoulement pour les concentrations 0,5 - 1,0 - 1,3 - 1,5 - 1,7 et 2,0 %.



**Figure IV.19.** Ajustement de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement par une loi de puissance de type Cross (Éq IV-2)

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature.

Linda Payet [66] a trouvé des valeurs de viscosité initiale de ( $\eta_0 = 0,573$  Pa.s) et ( $\eta_0 = 2,022$  Pa.s) lors de la dispersion de 1,5 et 2,0% de chitosan dans 0,1M d'acide Acétique respectivement. Une valeur de viscosité plus faible que celle obtenue par nos mesures ( $\eta_0 = 0,880$  Pa.s), ( $\eta_0 = 2,755$  Pa.s). Ceci peut être dû à la masse molaire élevée du chitosan qu'on a utilisé pour la préparation des échantillons.

D'après [66] le paramètre « a » caractérise la largeur de la plage newtonienne à faible vitesse de cisaillement, cette valeur peut augmenter avec l'augmentation de la concentration du chitosan. Alors que le paramètre « p » définit le comportement newtonien si sa valeur est égale à 0.

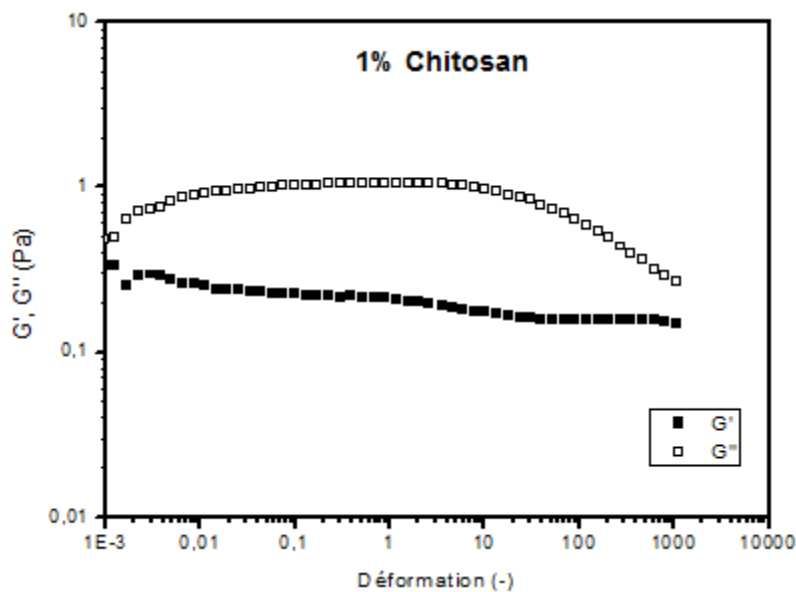
Dans notre cas le « p » est différent de 0, cela démontre un comportement rhéofluidifiant présenté par les solutions préparées.

### IV.3.2.2 Mesure oscillatoire

#### IV.3.2.2.1. Balayage en déformation

Cette mesure nous a permis de déterminer la région viscoélastique linéaire de l'échantillon 1% chitosan.

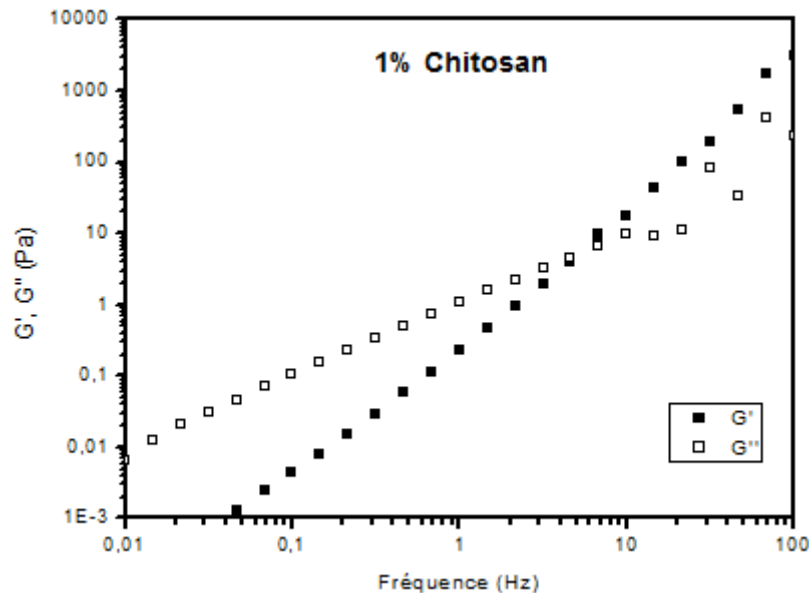
Comme on peut le voir sur la figure IV.20, le chitosan reste à l'état liquide durant toute la plage de déformation avec un module de perte  $G''$  supérieur au module élastique  $G'$ . Ceci est dû aux répulsions électrostatiques intermoléculaires qui sont plus importantes pour le chitosan étant un polymère chargé positivement.



**Figure IV.20.** Evolution de  $G'$  et  $G''$  de l'échantillon 1% en poids de chitosan au cours d'un balayage en déformation

#### IV.3.2.2.2. Balayage en fréquence

La Figure IV.21 montre l'évolution de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence pour l'échantillon 1% de chitosan. A faible fréquence, le module de perte est supérieur au module élastique ( $G'' > G'$ ) donc un comportement visqueux dominant, alors que l'on observe le comportement inverse à haute fréquence et plus exactement à  $F=4,642$  Hz. Ce point de transition explique un passage de l'état liquide à l'état solide.



**Figure IV.21.** Evolution de ( $G'$  et  $G''$ ) en fonction de la fréquence pour l'échantillon 1% de Chitosan

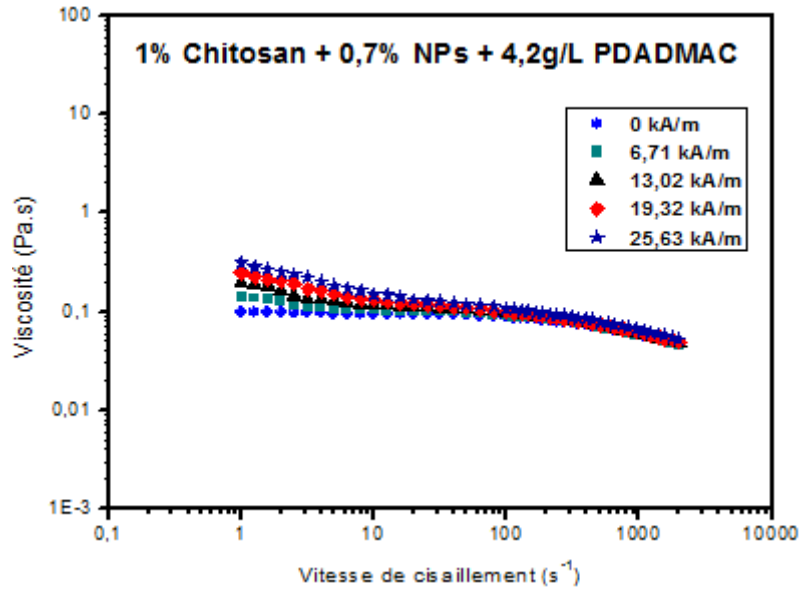
### IV.3.3. Mélange chitosan / particules fonctionnalisés par le PDADMAC

#### IV.3.3.1. Mesure d'écoulement

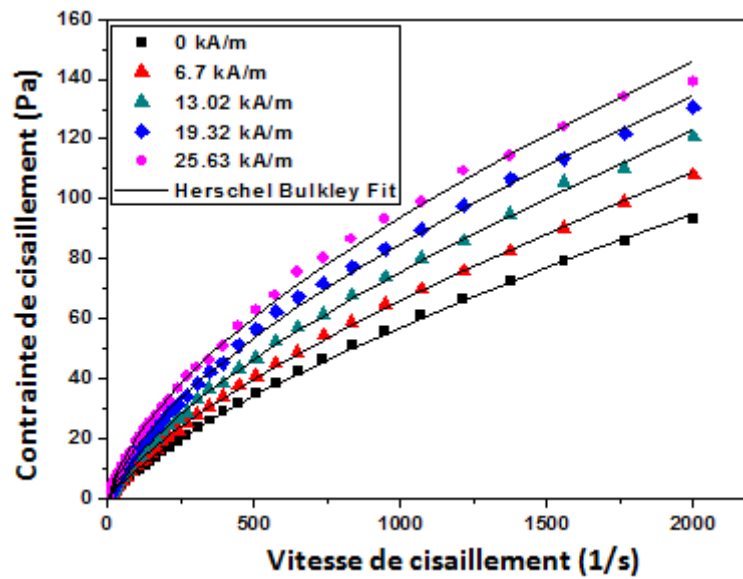
La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour l'échantillon (1% chitosan + 0,7% de nanoparticules de maghémite + 4,2 g/L PDADMAC) est représenté sur la Figure IV.22. La même augmentation de viscosité sous champ magnétique est observée.

Les données expérimentales ont été analysées à l'aide de l'équation d'Herschel Bulkley.

Nous avons observé que nos résultats sont très bien ajustés par ce modèle. Les courbes d'écoulement ajustées pour les quatre valeurs de champ (6,71 - 13,02 - 19,32 - 25,63 kA/m) sont représentées sur la figure IV.23. Les valeurs des différents paramètres obtenues à partir de l'ajustement des courbes de la figure IV.22 sont données dans le tableau IV.5.



**Figure IV.22.** L'effet du champ magnétique sur la viscosité du mélange particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan



**Figure IV.23.** Exemple d'ajustement de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement par l'équation d'Herschel Bulkley pour l'échantillon particules citratée dans le chitosan

**Tableau IV.5.** Paramètres d'Herschel Bulkley pour le mélange particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan

Paramètre	H = 0 kA/m	6,71 kA/m	13,02 kA/m	19,32 kA/m	25,63 kA/m
$\tau_0$	1,202	1,380	1,643	2,641	3,281
k	0,381	0,499	0,665	1,037	1,412
n	0,727	0,710	0,688	0,642	0,612

A partir du tableau nous observons qu'avec l'augmentation du champ magnétique, la contrainte seuil «  $\tau_0$  » et la consistance «  $k$  » augmente alors que l'indice de puissance «  $n$  » diminue.

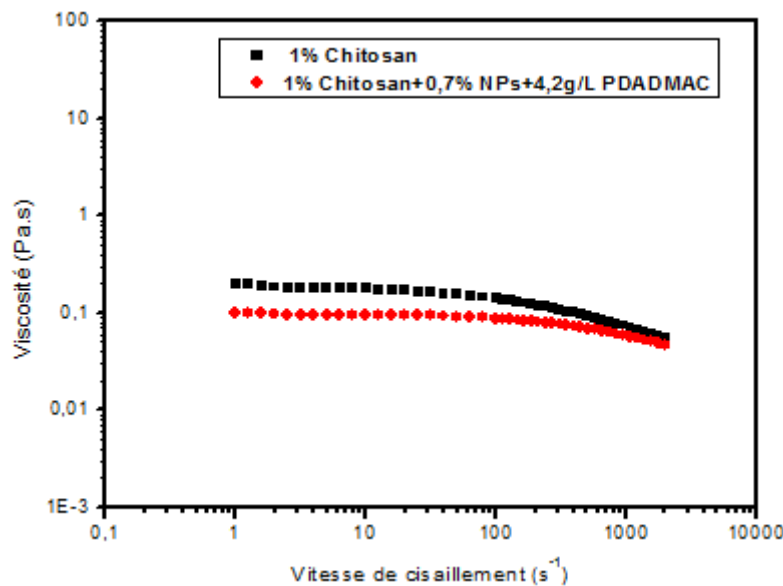
Le comportement général des particules magnétiques dispersées dans une matrice polymère est déterminé par les propriétés rhéologiques de l'ensemble.

Pour cette raison une comparaison a été faite entre les deux viscosités (celle du chitosan seul et l'ensemble particules dans le chitosan).

La figure IV.24 représente la variation des deux viscosités : du chitosan seul et du mélange particules / PDADMAC dispersé dans le chitosan.

Les résultats nous montrent que l'allure générale des deux courbes d'écoulement est similaire à un comportement rhéofluidifiant, avec une légère variation de viscosité (0,087 Pa.s) entre les deux courbes et c'est la valeur de la viscosité du chitosan seul qui l'emporte par rapport au mélange. Sachant que la présence des particules citratées dans le chitosan réduit le pH du milieu (pH =3 du mélange et pH=4,2 pour le chitosan seul).

Cette variation de viscosité à une relation directe avec l'acidité du milieu, autrement dit plus le milieu est acide plus sa viscosité est faible [110]. Donc, en conclusion on peut dire que la réponse rhéologique d'un tel matériau est sensible au changement du pH et à la nature du milieu que ce soit acide basique ou neutre.



**Figure IV.24.** Comparaison des deux viscosités du chitosan seul et du mélange particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan

Avec l'application du champ magnétique sur le mélange (particules dans le chitosan), on voit bien l'augmentation de la viscosité avec l'augmentation des valeurs de champ (Figure

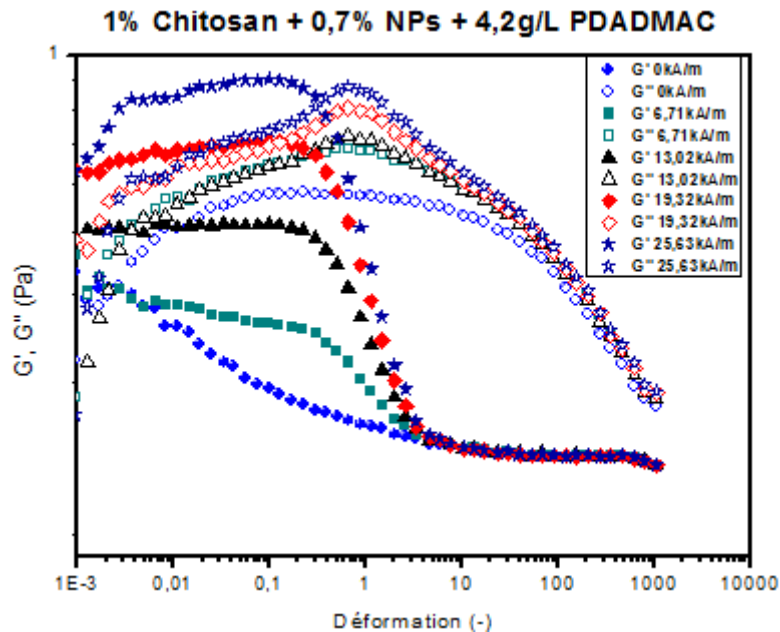
IV.24.) ce qui explique la formation d'une nouvelle structure (les images seront représentées dans la partie des mesures oscillatoires, réalisées avec un balayage en fréquence).

### IV.3.3.2. Mesure oscillatoire

#### IV.3.3.2.1. Balayage en déformation

Des mesures de balayage en déformation ont été réalisées sur l'échantillon (particules recouvertes par le PDADMAC et dispersé dans le chitosan) pour la détermination de la région viscoélastique linéaire (LVR) toutes en mesurant les deux modules ; élastique  $G'$  et visqueux  $G''$ .

Pour voir l'effet du champ magnétique sur la zone viscoélastique linéaire de l'échantillon, quatre valeurs de champ ont été appliqué : 6,71 (kA/m) - 13,02 (kA/m) - 19,32 (kA/m) - 25,63 (kA/m).



**Figure IV.25.** Variation de  $G'$  et  $G''$  du mélange (particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan) en fonction de la déformation

La figure IV.25, représente l'évolution des deux modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la déformation du mélange (particules recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan).

On remarque que pour le balayage en déformation, effectué sans champ magnétique, le module  $G'$  ne présente aucun domaine viscoélastique linéaire, c'est ce qui confirme la faible cohésion due aux forces de répulsions de charges positives entre les particules citratées enrobées par le PDADMAC et le chitosan.

En parallèle la Figure IV.25 nous montre que le module visqueux  $G''$  est plus grand que le module élastique  $G'$ , donc en absence et à faible valeurs de champ (6,71kA/m et 13,02kA/m) le système présente un comportement principalement visqueux (même comportement visqueux observé pour le chitosan seul). Alors qu'à des valeurs de champ plus élevées (19,32 kA/m et 25,63 kA/m) le comportement s'inverse et c'est le module élastique qui devient plus grand ( $G' > G''$ ), vu que les particules assurent des interactions plus fortes pour structurer le matériau sous champ, donc les suspensions colloïdal se comportent comme un gel.

En augmentant plus l'amplitude de déformation dans cette mesure oscillatoire, deux points de transitions sont observés :

- $\gamma = 0,128$  (pour  $H = 19,32$  kA/m)
- $\gamma = 0,289$  (pour  $H = 25,63$  kA/m)

Le passage après cette transition gel-sol est directement relié aux interactions entre les particules qui se sont affaiblies, les suspensions colloïdales présentent donc un comportement semblable à celui d'un liquide ( $G' < G''$ ).

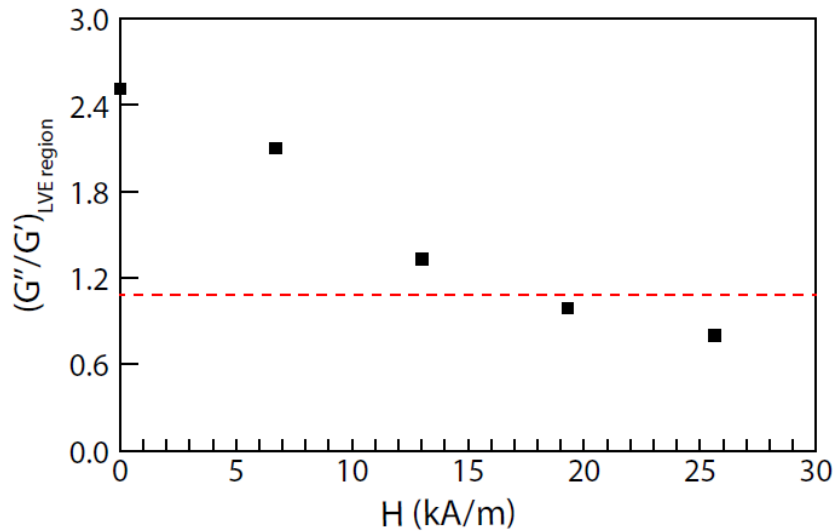
Il faut noter que la transition gel-sol dépend du champ appliqué ; Plus le champ augmente le matériau nécessite une déformation plus importante pour déstructurer son organisation et passer à l'état liquide [111].

La région viscoélastique linéaire commence à apparaître avec la première valeur de champ 6,71 kA/m et atteint des niveaux plus élevé à chaque fois que le champ magnétique augmente.

La figure IV.25, indique qu'à partir de la déformation  $\gamma = 0,22$ , la région viscoélastique linéaire est perturbée, mais au-delà de cette valeur une diminution constante de  $G'$  a été retrouvée pour toutes les valeurs de champ, cette diminution pourrait être due à la rupture des structures [112] formées sous l'effet du champ magnétique.

Cette transition sol-gel est clarifiée sur la figure IV.26 où la variation du rapport  $G''/G'$  à été tracée en fonction du champ magnétique dans la région viscoélastique linéaire. La phase de transition était représentée par une ligne ( $(G''/G')_{LVE\ region} = 1,1$ ).

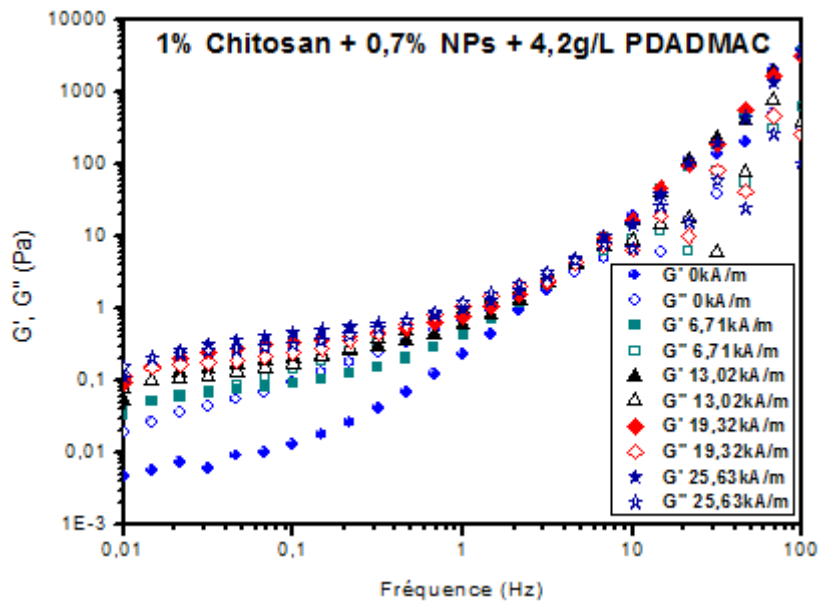
D'après le graphe, nous pouvons dire que notre échantillon est plus liquide que solide à faible valeur de champ magnétique ( $(G''/G')_{LVE\ region} > 1,1$ ) avec  $G'' > G'$ , avec l'augmentation progressive du champ en provoque la formation d'une nouvelle microstructure et l'échantillon se comportera plus comme solide que liquide ( $(G''/G')_{LVE\ region} < 1,1$ ) avec  $G'' < G'$ .



**Figure IV.26.** Variation du rapport  $(G''/G')_{LVE}$  en fonction du champ magnétique, dans la région viscoélastique linéaire pour l'échantillon (0,7 v/v% + 4,2 g/L PDADMAC + 1% en poids chitosan)

#### IV.3.3.2.2. Balayage en fréquence

Ce comportement rhéologique est étudié dans la région viscoélastique linéaire, sous champ magnétique avec visualisation.



**Figure IV.27.** Evolution de  $(G'$  et  $G''$ ) en fonction de la fréquence pour le mélange (particules citraté recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan)

La variation des modules (élastique et visqueux) en fonction de la fréquence est montrée sur la Figure IV.27.

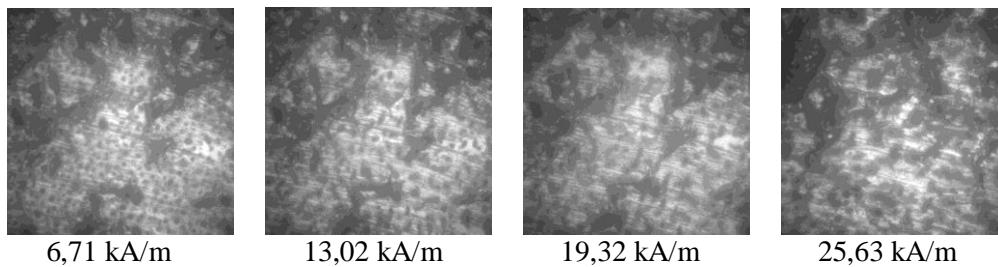
A faible fréquence le mélange présente un comportement dominant visqueux, vu que  $G''$  est supérieur à  $G'$ . En augmentant plus la fréquence, plus exactement à  $F=4,642$  Hz le comportement s'inverse pour devenir élastique  $G' > G''$  ce qui explique un passage de l'état

liquide à l'état solide, proprement dit une transition sol-gel à des fréquences légèrement plus élevées.

L'explication qu'on peut donner à ce phénomène peut être reliée à la présence des interactions dipôle-dipôle (vu que les forces de répulsions ioniques sont plus faibles à ce niveau). Ce type d'interaction tend à aligner les dipôles moléculaires à la manière de dominos (le pôle chargé positivement contre le pôle chargé négativement) poussant le système à s'ordonner formant une structure hydrogel plus élastique donc solide.

On remarque aussi que le point de transition sol-gel ( $F=4,642$  Hz) reste toujours le même quelle que soit la valeur de champs magnétiques appliqués.

L'observation par microscopie optique durant les mesures de balayage en fréquence, pour le mélange (particules citratées recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan) nous a permis de prendre les clichés suivant :



**Figure IV.28.** Images de l'observation optique durant les mesures de balayage en fréquence sous champ magnétique pour l'échantillon particules citraté recouvertes par le PDADMAC dans le chitosan, capturer a 0,1 Hz

### IV.3. Les hydrogels de chitosan

Nous verrons dans cette partie l'étude de la cinétique de gélification des réseaux de chitosan. Le temps de gélification est déterminé à partir du comportement en loi de puissance des modules élastiques et visqueux à la transition sol-gel. Après avoir déterminé le temps de gélification  $t_g$ , nous caractériserons la structure du gel critique par l'exposant de relaxation  $\Delta$  et l'amplitude du gel  $S$ .

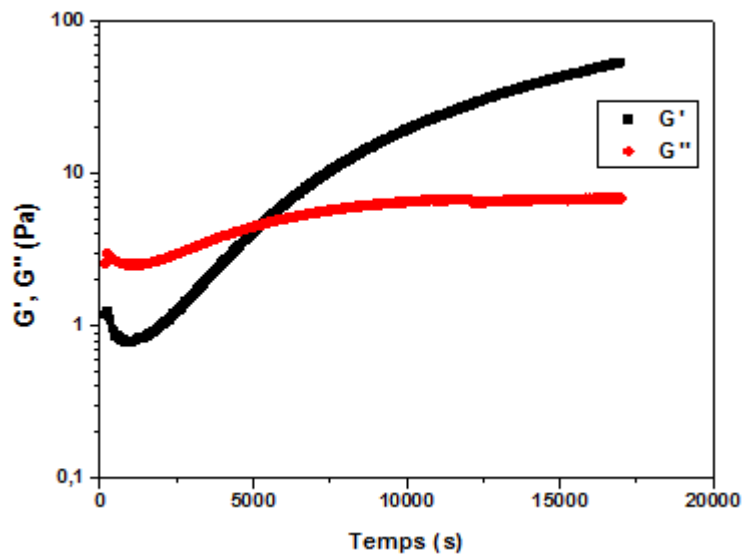
Les deux modules élastiques et visqueux ont été mesurés pour différentes fréquences variant de 0,1 à 1 Hz, au cours de la gélification des trois échantillons 1,3-1,5-1,7% de chitosan.

La Figure IV.29 représente un exemple d'évolution du module de conservation ( $G'$ ) et du module de perte ( $G''$ ) pour une fréquence de 1 Hz, au cours de la gélification de l'échantillon 1,3% de chitosan (13 g/L)

On remarque que  $G'$  est initialement inférieur à  $G''$ . A un point caractéristique les courbes

des modules se croisent et  $G'$  devient supérieur à  $G''$ . Cette intersection est connue comme le point de gélification. La variation du comportement obtenu est typique à l'évolution d'un matériau viscoélastique de l'état liquide à l'état solide.

Une légère perturbation a été enregistrée sur les deux modules, dès les premières secondes, ceci peut-être dû aux bruits générés par le rhéomètre. Au cours de cette gélification on constate que  $G''$  tend vers une valeur limite, alors que  $G'$  continue à augmenter en fonction du temps [66]. Selon [113, 114] ce comportement s'explique par la formation de liaisons hydrophobes. Ces interactions ou liaisons, participent à l'élasticité du matériau.



**Figure IV.29.** Évolutions de  $G'$  et  $G''$  au cours de la gélification de l'échantillon 1.3% de chitosan pour une fréquence de 1 Hz

Un exemple d'évolution du rapport  $G''/G'$  en fonction du temps, auprès de la transition sol-gel lors de la gélification de 1,3% en poids de chitosan est représenté sur la figure IV.30, pour différentes fréquences.

L'allure générale de la courbe est caractéristique au comportement rhéologique des polysaccharides [115].

$t_g$  est le temps auquel  $G' = G''$ , autrement dit c'est le temps pour lequel le rapport  $G''/G'$  est indépendant de la fréquence.

Le tableau IV.6 résume toutes les valeurs de  $t_g$  déterminées. Après avoir défini le temps de gélification, les valeurs des modules de perte et de conservation peuvent être calculées à  $t_g$  par interpolation linéaire entre deux données expérimentales.

L'exposant de relaxation et l'amplitude de gel sont déduits respectivement au temps de gélification à partir des équations Éq I-6 et Éq I-7.

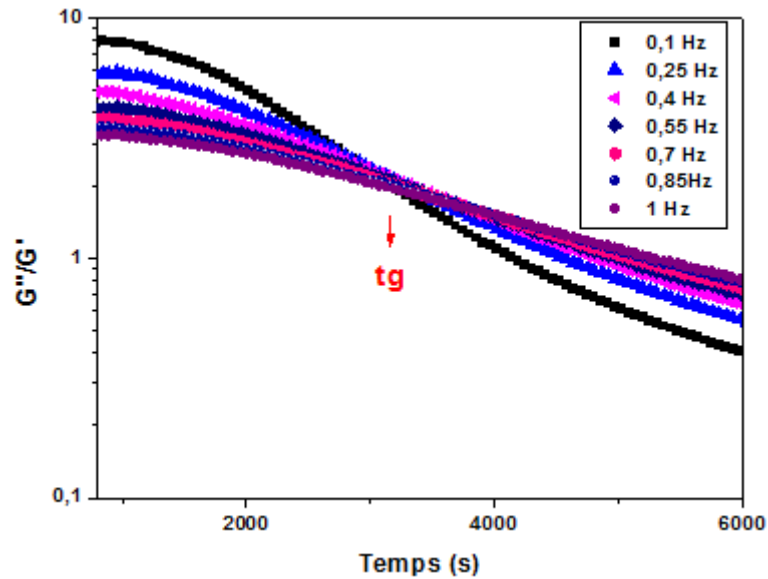
$\Delta$  caractérise la structure géométrique du gel ( $0 < \Delta < 1$ ), si sa valeur est proche de 0 le

comportement du gel sera solide alors que s'il se rapproche de 1, le gel se comportera comme un liquide. Par contre, le paramètre d'amplitude  $S$  traduit la viscoélasticité du système, une faible valeur de  $S$  implique la formation d'un gel mou. Alors que des valeurs élevées expliquent l'obtention d'un gel dur.

**Tableau IV.6.** Paramètres rhéologiques de trois gels de chitosan (1,3-1,5-1,7%)

Échantillon	Temps de gélification « tg » (s)	Exposant de relaxation « $\Delta$ » (-)	Amplitude de gel « $S$ » (Pa.s <sup><math>\Delta</math></sup> )
1,3 %	3550 $\pm$ 150	0.67 $\pm$ 0,02	0.43 $\pm$ 0,01
1,5 %	1380 $\pm$ 100	0.64 $\pm$ 0,01	0.90 $\pm$ 0,01
1,7 %	880 $\pm$ 40	0.58 $\pm$ 0,01	3.03 $\pm$ 0,01

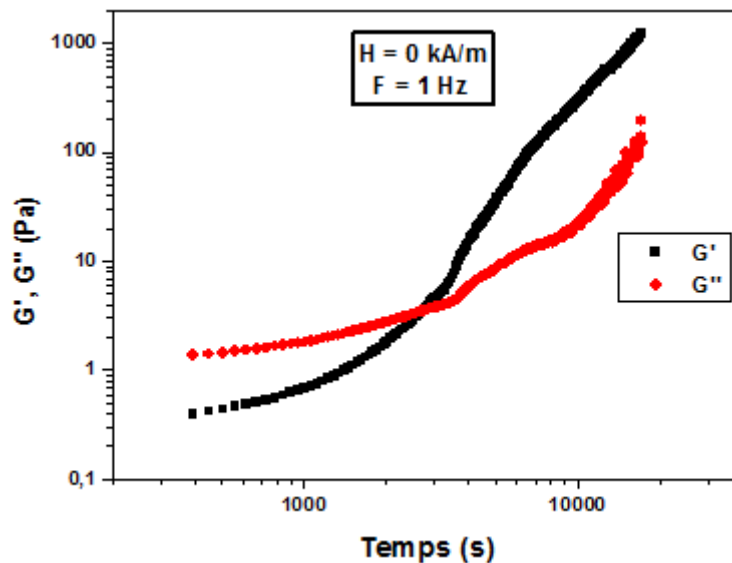
D'après le tableau nous observons que le temps de gélification diminue avec l'augmentation de la concentration en chitosan. Autrement dit, la cinétique est accélérée lorsque la concentration de l'échantillon augmente. Ceci est expliqué par l'augmentation de la densité des enchevêtrements avec la concentration de polymère, ce qui accélère la probabilité de pontage entre deux chaînes de chitosane. En revanche, l'exposant de relaxation diminue aussi avec l'augmentation de la concentration et cette diminution se rapproche du 0. Donc, l'aspect structural du gel 1,7% est beaucoup plus solide que celui de l'échantillon 1,3%. De plus, un gel avec une composition moins concentrée conduit à la formation d'un matériau moins dense. À l'opposé on remarque que l'amplitude de gel augmente avec l'augmentation de la concentration en polymère, cette augmentation confirme l'état viscoélastique du système et donc le passage d'un gel mou et ductile (échantillon 1,3 %) à un gel dur (échantillon 1,7%).



**Figure IV.30.** Évolution du rapport  $G''/G'$  en fonction du temps, auprès de la transition sol-gel lors de la gélification de 1,3% en poids de chitosan, pour différentes fréquences.

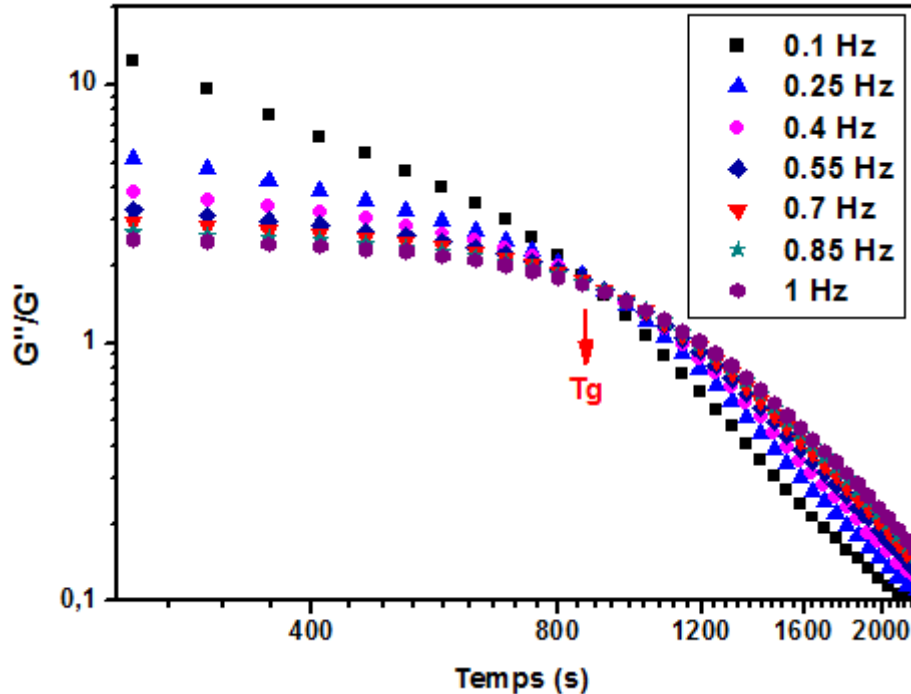
#### IV.4. Les hydrogels magnétiques

Comme dans le cas des hydrogels de chitosan, le temps de gélification est déterminé au point de la transition sol-gel et à partir du comportement en loi de puissance des deux modules élastiques et visqueux. Les différents paramètres rhéologiques (exposant de relaxation  $\Delta$  et amplitude du ferrogel  $S$ ) seront définis après la détermination du temps de gélification de chaque ferrogel.



**Figure IV.31.** Évolutions de  $G'$  et  $G''$  au cours de la gélification du premier hydrogel magnétique sans champ et pour une fréquence de 1 Hz.

La Figure IV.31 montre le temps de gélification du premier hydrogel magnétique (0,7 (v/v) % NPs + 4,2 g/L PDADMAC + 1,3 % en poids Chitosan), ce temps correspond à la durée à partir de laquelle le module élastique augmente rapidement et l'emporte sur le module visqueux.



**Figure IV.32.** Évolution du rapport  $G''/G'$  en fonction du temps, après de la transition sol-gel lors de la gélification du premier ferrogel (0,7% v/v NPs + 4,2 g/L PDADMAC + 1,3% en poids chitosan) à différentes fréquences ( $H=19,32$  kA/m)

On remarque d'après la Figure IV.32 que la variation du rapport (module visqueux par module élastique) diminue en fonction du temps pour toutes les fréquences. Ces courbes sont typiques au comportement rhéologique des hydrogels magnétiques et leur intersection définit le temps de gélification. De plus, l'augmentation du champ magnétique provoque une gélification rapide, due à la forte structuration du ferrogel.

Les temps de gélification mesurés à différentes valeurs de champ ainsi que tous les paramètres rhéologiques du premier hydrogel magnétique sont résumés dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7.** Paramètres rhéologiques du premier hydrogel magnétique

1 <sup>er</sup> Hydrogel magnétique : 0,7 (v/v) % NPs + 4,2 g/L PDADMAC + 1,3 % en poids Chitosan			
Champ magnétique (kA/m)	Temps de gélification « Tg » (s)	Exposant de relaxation « $\Delta$ »	Amplitude de gel « S » (Pa.s <sup><math>\Delta</math></sup> )
0	2019 $\pm$ 100	0,71 $\pm$ 0,01	0,32 $\pm$ 0,10
13,02	855 $\pm$ 40	0,67 $\pm$ 0,01	0,37 $\pm$ 0,10
19,32	836 $\pm$ 60	0,64 $\pm$ 0,01	0,38 $\pm$ 0,20
25,63	809 $\pm$ 70	0,63 $\pm$ 0,01	0,51 $\pm$ 0,20

Comme on peut le voir sur le Tableau IV.7, le temps de gélification diminue avec l'augmentation de l'intensité du champ magnétique. Plus le champ magnétique est élevé, plus le matériau se structure rapidement. En d'autres termes, l'augmentation de H provoque un passage rapide de l'état liquide à l'état solide, cela peut être confirmé par la diminution de l'exposant de relaxation, ce qui explique le comportement élastique du ferrogel résultant. La diminution du temps de gélification est accompagnée d'une diminution de l'exposant de relaxation  $\Delta$  pour atteindre des valeurs plus proches de 0. Ceci est associé à un comportement mécanique d'un gel solide élastique [116]. De plus, l'augmentation de l'amplitude de gel S montre la rigidité du ferrogel, reflété par la viscoélasticité du système. Autrement dit la croissance de S signifie une transition de phase de l'état mou à un état dure.

La même étude cinétique de gélification a été effectuée sur le deuxième ferrogel. Les paramètres rhéologiques sont résumés dans le Tableau IV.8.

**Tableau IV.8.** Paramètres rhéologiques du deuxième hydrogel magnétique

2 <sup>ème</sup> Hydrogel magnétique : 1 (v/v) % NPs + 6 g/L PDADMAC + 1,3 % en poids Chitosan			
Champ magnétique (kA/m)	Temps de gélification « Tg » (s)	Exposant de relaxation « $\Delta$ »	Amplitude de gel « S » (Pa.s <sup><math>\Delta</math></sup> )
0	1539 $\pm$ 80	0,70 $\pm$ 0,01	0,25 $\pm$ 0,01
13,02	784 $\pm$ 100	0,69 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,02

En comparant les paramètres rhéologiques des deux ferrogels, nous constatons que l'augmentation de la teneur en maghémite dans le deuxième hydrogel magnétique renforce la structure du ferrogel, pour provoquer une transition sol-gel rapide et donc le temps de gélification diminue de 2019 à 1539.

L'application d'une intensité magnétique élevée sur le deuxième ferrogel qui a une teneur en oxyde de fer plus élevée (1,0 v/v %), provoque une gélification instantanée. L'étude rhéologique de la transition sol-gel pour  $H = 19,32$  et  $25,63$  kA/m était donc impossible.

**Conclusion générale**  
**&**  
**Perspectives**

Nos travaux ont tout d'abord portés sur la synthèse d'un matériau magnéto-stimulable (sensible à un champ magnétique), composé de nanoparticules de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) citratée et d'une matrice bio-polymère (chitosan).

Puis nous nous sommes intéressés aux hydrogels magnétiques (ferrogel), élaborés par la gélification du matériau précédemment formé, autrement dit la réticulation du mélange nanoparticules dans le chitosan sous température ambiante.

Nos Objectifs étaient d'étudier l'évolution des propriétés rhéologiques avant et après gélification du matériau magnéto-stimulable.

L'étude a commencé par la synthèse et la caractérisation du premier précurseur (particules de maghémite), ces nanoparticules d'oxyde de fer ont été synthétisées par le procédé de coprécipitation.

Les analyses physico-chimiques nous ont permis de confirmer la présence de la maghémite et l'adsorption des ions citrates sur la surface des particules, sauf que la réactivité de cette dernière était plus difficilement contrôlable.

En parallèle la caractérisation du deuxième précurseur qui est le chitosan était nécessaire, pour la détermination de la masse molaire et le degré désacétylation, ces paramètres aident à comprendre la conformation du chitosan en solution.

Depuis que les nanoparticules de maghémite citratée ne pouvaient plus être dispersées de manière homogène dans le réseau polymérique du chitosane, leur surface a été modifiée avec un polyélectrolyte cationique Poly (chlorure de diallyldiméthylammonium) PDADMAC avant d'être introduites dans la solution aqueuse de chitosan. Et la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière de ces particules a été déterminée par la mobilité électrophorétique.

A l'aide des mesures d'écoulement et d'oscillation effectuées sous champ magnétique par une cellule magnéto-rhéologique, nous avons étudié le comportement rhéologique du matériau stimulable.

Une augmentation de viscosité en fonction du champ magnétique a été observée pour les nanoparticules de maghémite, avant et après leur fonctionnalisation par le PDADMAC. Cela a été expliqué par le phénomène de l'effet magnéto-visqueux, qui a révélé la formation d'une nouvelle structure sous l'effet d'une intensité magnétique.

La structure ainsi formée à l'allure de bâtonnet a été observée sous lumière blanche, avec le système de visualisation du rhéomètre.

Un comportement rhéologique rhéofluidifiant a été montré par le matériau stimulable (nanoparticules fonctionnalisées et introduites dans le chitosan) et des données expérimentales bien ajustées par l'équation d'Herschel Bulkley.

On avait vu aussi par comparaison des deux viscosités (celle du chitosan seul et du mélange particules dans le chitosan) que la réponse rhéologique était sensible au changement du pH et à la nature du milieu.

Les mesures oscillatoires nous ont permis de déterminer la zone viscoélastique linéaire, de voir également comment la fréquence affecte le comportement viscoélastique du matériau magnéto-stimulable et enfin d'étudier le caractère rhéologique en présence et en absence du champ magnétique, à haute et basse fréquence.

Les hydrogels magnétiques ont ensuite été élaborés, leur cinétique de gélification a été étudiée par spectroscopie mécanique. La dynamique de la transition sol-gel a été effectuée aussi pour des hydrogels de chitosan sans particules à différentes concentrations en polymère.

Nous avons trouvé que la cinétique de gélification est accélérée lorsque la concentration du chitosan augmente, ce qui a été expliqué par l'augmentation de la densité des enchevêtrements favorisés par la possibilité de pontage entre les chaînes de chitosan.

D'un autre côté le champ magnétique assure la structuration du ferrogel et accélère sa gélification. Plus le champ magnétique est élevé, plus le passage de l'état liquide à l'état solide viscoélastique est rapide. Les valeurs de l'exposant de relaxation et l'amplitude du gel ont confirmé cette transition sol-gel.

Une comparaison entre deux hydrogels magnétiques, ayant une fraction, en fer différente nous a permis de comprendre l'effet des particules de maghémite sur la gélification du ferrogel.

Nous avons constaté que l'augmentation de la teneur en maghémite dans le ferrogel cause une diminution du temps de gélification, au point de provoquer une gélification instantanée pour l'échantillon : 1 (v/v) % NPs + 6 g/L PDADMAC + 1,3 % en poids Chitosan, à des valeurs de champ moyennement élevées  $H = 19,32$  et  $25,63$  kA/m.

En conclusion, le temps de gélification d'un hydrogel de chitosan dépend de la concentration en polymère de la solution gélifiée, alors que pour un hydrogel magnétique, il dépend, à la fois de la teneur en oxyde de fer et du champ magnétique appliqué.

En perspective, on pourrait, par exemple refaire les mesures rhéologiques des différents systèmes étudiés sur des échantillons dispersés dans un milieu physiologique au lieu de l'eau ultra-pure, pour pouvoir déterminer le comportement du matériau magnéto-stimulable et décider quel domaine d'application biomédicale ce matériau pourrait servir en fonction des résultats expérimentaux.

Des essais de dégradation et toxicité des nanoparticules de maghémite peuvent être réalisés, si on envisage d'utiliser ce matériau dans l'organisme vivant (application in vivo).

D'un autre côté les tests magnétiques de MEV (magnétomètre à échantillon vibrant) seront indispensables pour la prédiction du magnétisme des particules d'oxyde de fer, sachant que ce comportement change en fonction de la taille et la composition des particules.

Nous pourrions aussi déterminer la géométrie du gel critique de l'hydrogel magnétique, par une technique expérimentale de la diffusion de rayonnement aux petits angles (RX et neutrons), qui nous permettra de visualiser la structure atomique.

## Références

- [01] Le Neindre, B. et Cancouët, P., Des matériaux intelligents: les polymères stimulables. 2009: Ed. Techniques Ingénieur.
- [02] Beebe, D. J., Moore, J. S., Bauer, J. M., Yu, Q., Liu, R. H., Devadoss, C., et Jo, B. H., Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels. *Nature*, 2000. 404(6778): p. 588-590.
- [03] Osada, Y., Conversion of chemical into mechanical energy by synthetic polymers (chemomechanical systems), in *Polymer Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1987. p. 1-46.
- [04] Osada, Y., H. Okuzaki, et H. Hori, A polymer gel with electrically driven motility. *Nature*, 1992. 355(6357): p. 242-244.
- [05] Zrínyi, M., Barsi, L., et Büki, A., Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields. *The Journal of chemical physics*, 1996. 104(21): p. 8750-8756.
- [06] Liu, T. Y., Hu, S. H., Liu, T. Y., Liu, D. M., et Chen, S. Y., Magnetic-sensitive behavior of intelligent ferrogels for controlled release of drug. *Langmuir*, 2006. 22(14): p.5974-5978.
- [07] Bonhome-Espinosa, A. B., Campos, F., Rodriguez, I. A., Carriel, V., Marins, J. A., Zubarev, A., Duran, J. D. G. and Lopez-Lopez, M. T., Effect of particle concentration on the microstructural and macromechanical properties of biocompatible magnetic hydrogels. *Soft Matter*, 2017. 13(16): p.2928-2941.
- [08] Liu, Z., Liu, J., Cui, X., Wang, X., Zhang, L. and Tang, P., Recent advances on magnetic sensitive hydrogels in tissue engineering. *Frontiers in Chemistry*, 2020. 8,124.
- [09] Miyazaki, T., Iwanaga, A., Shirotsaki, Y. and Kawashita, M., In situ synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles in chitosan hydrogels as a reaction field: Effect of cross-linking density. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019. 179 : p.334-339.
- [10] Wang, Y., Li, B., Zhou, Y., et Jia, D., Chitosan-induced synthesis of magnetite nanoparticles via iron ions assembly. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008. 19(9) : p.1256-1261.
- [11] Hernández, R., Zamora-Mora, V., Sibaja-Ballesteros, M., Vega-Baudrit, J., López, D. et Mijangos, C., Influence of iron oxide nanoparticles on the rheological properties of hybrid chitosan ferrogels. *Journal of colloid and interface science*, 2009. 339(1) : p.53-59.

- [12] Villamin, M. E. and Kitamoto, Y., Influence of pH on Dynamic Magnetic Susceptibility of Iron-Oxide Nanoparticles in a Chitosan Hydrogel Matrix, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2018. 55(2) : p.1-4.
- [13] Zhang, S., Zhai, Y. et Zhang, Z., Preparation and properties of magnetic sensitive hydrogel. *International Conference on Electronic and Mechanical Engineering and Information Technology*, 2011. 9 : p.4482-4484.
- [14] Li, Y., Huang, G., Zhang, X., Li, B., Chen, Y., Lu, T., Lu, T.J. et Xu, F., Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, 2013. 23(6): p.660-672.
- [15] Genc, S., Derin, B., Synthesis and rheology of ferrofluids: a review. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2014. 3: p. 118-124.
- [16] Rabinow, J., The magnetic fluid clutch., *AIEE Transactions*, 1948. 67: p. 1308-1315.
- [17] Lozada, J., M. Hafez, and X. Boutillon, Les fluides magnéto-rhéologiques en tant que frein haptique: application au rendu de toucher de piano. *Matériaux et Techniques*, 2009. 97(1): p. 75-80.
- [18] Gordaninejad, F., Graeve, O. A. et Fuchs, A., *Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions*, Proceedings of the 10th International Conference on Ermr 2006. World Scientific Publishing Company.
- [19] Ebrahimi, M., A short review on Ferrofluids surface modification by natural and biocompatible polymers. *Nanomedicine Journal*, 2016. 3(3): 155-158.
- [20] Rosensweig, R.E., Fluidmagnetic buoyancy. *Aiaa Journal*, 1966. 4(10): p. 1751-1758.
- [21] Abou, B., instabilité interfaciale d'une couche de ferrofluide sous champ magnétique normal; étude de la transition hexagones-carrés. 1998, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [22] Yamaguchi, H., *Engineering fluid mechanics: Springer Science & Business Media*, 2008. Vol. 85.
- [23] Gupta AK, Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. 2005. 26(18): 3995-4021.
- [24] Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., and Kim, W. S. (2015). Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and technology of advanced materials*, 2015. 16: p.43.

- [25] Fauconnier, N., Bee, A., Roger, J., and Pons, J. N. Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 1999. 83(1-3): p. 233-242.
- [26] Charles, S. W., *The Preparation of Magnetic Fluids*, in *Ferrofluids*, S. Odenbach, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2002, p. 3-18.
- [27] Bolshakova, I., Bolshakov, M., Zaichenko, A., & Egorov, A. The investigation of the magnetic fluid stability using the devices with magnetic field microsensors. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2005. 289: p. 108-110.
- [28] Mackay, M. E., Tuteja, A., Duxbury, P. M., Hawker, C. J., Van Horn, B., Guan, Z., Krishnan, R. S. General strategies for nanoparticle dispersion. *Science*, 2006. 311(5768): p. 1740-1743.
- [29] de Lacheisserie, É. T., *Magnétisme: Matériaux et applications*, Collection Grenoble Sciences, 2000. Vol. II. EDP Sciences.
- [30] Odenbach, S., Thurm, S., *Magnetoviscous effects in ferrofluids*. In *Ferrofluids* Springer, Berlin, Heidelberg. 2002, p. 185-201.
- [31] Dixon, J. C., *The shock absorber handbook*. SAE International and John Wiley & Sons, Ltd., 2007
- [32] Shliomis, M. I., Effective viscosity of magnetic suspensions, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1971. 61(2411): p. s1971d-1971.
- [33] McTague, J.P., Magnetoviscosity of magnetic colloids. *The Journal of Chemical Physics*, 1969. 51(1): p. 133-136.
- [34] Wohlfarth, E.P., ed. *Ferromagnetic Materials*. North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1980. 2: p. 123.
- [35] Bitter, F., Experiments on the nature of ferromagnetism. *Physical Review*, 1932. 41(4): p. 507.
- [36] Elmore, W., Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures. *Physical Review*, 1938. 54(4): p. 309.
- [37] Stephen, P.S., Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. 1965, Google Patents.
- [38] Rosensweig, R., *Ferrohydrodynamics*, reprint ed. Mineola, NY: Dover Publications, 1997: p. 237-271.
- [39] Massart, R., Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE transactions on magnetics*, 1981. 17(2): p. 1247-1248.

- [40] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., et Muller, R. N., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*, 2008. 108(6): p. 2064-2110.
- [41] G. g. Crini, P.-M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 2008. 33: p. 399.
- [42] Mackay, R.G. and J.M. Tait, *Handbook of chitosan research and applications*. 2012: Nova Science Publishers.
- [43] No, H.K., and Meyers, S.P., Preparation and characterization of chitin and chitosan—a review. *Journal of aquatic food product technology*, 1995. 4(2): p. 27-52.
- [44] Peniche, C., Argüelles-Monal, W., and Goycoolea, F., Chitin and chitosan: major sources, properties and applications, in *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier. 2008, p. 517-542.
- [45] Khan, T.A., K.K. Peh, and H.S. Ch'ng, Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing. *J Pharm Pharm Sci*, 2000. 3(3): p. 303-311.
- [46] Hawary, D., et al., Water-soluble derivatives of chitosan as a target delivery system of <sup>99m</sup>Tc to some organs in vivo for nuclear imaging and biodistribution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011. 290(3): p. 557-567.
- [47] Nunthanid, J., et al., Development of time-, pH-, and enzyme-controlled colonic drug delivery using spray-dried chitosan acetate and hydroxypropyl methylcellulose. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2008. 68(2): p. 253-259.
- [48] No, H. K, and Meyers, S. P, Preparation of chitin and chitosan in: *Chitin Handbook*; Muzzarelli, RAA; Peter, MG (Ed.); European Chitin Society. 1997.
- [49] Chattopadhyay, D., and Inamdar, M., Studies on synthesis, characterization and viscosity behaviour of nano chitosan. *Research Journal of Engineering Sciences*, 2012. 1(4): p. 9-15.
- [50] Rinaudo, M., Pavlov, G., Desbrieres, J., Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan, *Polymer*, 1999. 40: p. 7029.
- [51] Baldrick, P., The safety of chitosan as a pharmaceutical excipient. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 2010. 56(3): p. 290-299.
- [52] Peppas, N.A., *Hydrogels in medicine and pharmacy*. Vol. 1, Fundamentals. 1986: Crc Press.

- [53] Guenet, J.-M., *Thermoreversible gelation of polymers and biopolymers*. 1992: Academic Pr.
- [54] Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S., Kramer, O., Towards a phenomenological definition of the term 'gel'. *Polymer gels and networks*, 1993. 1(1) : p. 5-17.
- [55] Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O., Peppas, N.A., Gurny, R., Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004) 19–34.
- [56] Monteiro Jr, O.A. and Airoidi C., Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1999. 26(2-3): p. 119-128.
- [57] Khalid, M. N., Ho, L., Agnely, F., Grossiord, J. L., Couarraze, G., Swelling properties and mechanical characterization of a semi-interpenetrating chitosan/polyethylene oxide network: comparison with a chitosan reference gel. *STP pharma sciences*, 1999. 9(4): p. 359-364.
- [58] Denkbaş, E., Seyyal, M. and Pişkin, E., Implantable 5-fluorouracil loaded chitosan scaffolds prepared by wet spinning. *Journal of membrane Science*, 2000. 172(1-2): p. 33-38.
- [59] Guo, B., Elgsaeter, A. Stokke, B.T., Gelation kinetics of scleraldehyde–chitosan co-gels. *Polymer Gels and Networks*, 1998. 6(2): p. 113-135.
- [60] Ponton, A. et Ovarlez, G., Systèmes évolutifs. *Rhéologie*, 2010. 17: p. 8-35.
- [61] Chambon, F. et Winter, H.H., Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology*, 1987. 31(8): p. 683-697.
- [62] Winter, H.H. and Chambon, F., Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 1986. 30(02): p. 367-382.
- [63] Tung, C.Y.M. et Dynes, P.J., Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982. 27(2): p. 569-574.
- [64] Friedrich, C. and L. Heymann, Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 1988. 32(3): p. 235-241.
- [65] Friedrich, C., L. Heymann, and H.-R. Berger, Evolution of time constants during sol-gel transition. *Rheologica Acta*, 1989. 28(6): p. 535-539.

- [66] Payet, L., Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane-Relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels. 2005, Université Paris-Diderot-Paris VII.
- [67] Oswald, P., Saint-Jean, M., and Saint-Jean, M., Rhéophysique: Ou comment coule la matière. Belin, 2005.
- [68] Coussot, P., Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton. EDP Sciences, 2012.
- [69] Barnes, H.A., Hutton, J.F., and Walters, K., An introduction to rheology. Elsevier, 1989.
- [70] Cross, M.M., Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science*, 1965. 20(5): p. 417-437.
- [71] Herschel, W.H. and Bulkley, R., Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen. *Colloid and Polymer Science*, 1926. 39(4): p. 291-300.
- [72] Bingham, E., US bureau of standards bulletin. *Invest Laws Plast Flow*, 1916. 13: p. 309-53.
- [73] Zrínyi, M., Szabó, D., Filipcsei, G., Fehér, J., Polymer Gels and Networks. (Eds: Y. Osada , A. R. Khokhlov ), Marcel Dekker , New York , 2002 , 309.
- [74] Emilli, C.C., Petri, D. F., Magneto-Responsive Hydrogels: Preparation, Characterization, Biotechnological and Environmental Applications, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2019. 30 (10): p. 2010-2028.
- [75] Castro, P. S., Bertotti, M., Naves, A. F., Catalani, L. H., Cornejo, D. R., Bloisi, G. D., Petri, D. F., Hybrid magnetic scaffolds: The role of scaffolds charge on the cell proliferation and  $\text{Ca}^{2+}$  ions permeation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017. 156 : p. 388-396.
- [76] Zhang, Y., Yang, B., Zhang, X., Xu, L., Tao, L., Li, S., Wei, Y. A magnetic self-healing hydrogel. *Chemical Communications*, 2012. 48(74), p. 9305-9307
- [77] Konwar, A., Chowdhury, D., Dan, A., Chitosan based in situ and ex situ magnetic iron oxide nanoparticles for rapid endotoxin removal from protein solutions. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019. 3(4), p. 716-725.
- [78] Wu, J., Jiang, W., Tian, R., Shen, Y., Jiang, W., Facile synthesis of magnetic-/pH-responsive hydrogel beads based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and chitosan hydrogel as MTX carriers for controlled drug release. *Journal of Biomaterials science, Polymer edition*, 2016. 27(15), p. 1553-1568.

- [79] Galicia, A., Matériaux composites: association de gels polymères et de nanoparticules magnétiques. 2003, Paris 6.
- [80] Satarkar, N. S., Hilt, J. Z., Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release. *Journal of Controlled Release*, 2008. 130(3), p. 246-251.
- [81] Messing, R., Frickel, N., Belkoura, L., Strey, R., Rahn, H., Odenbach, S., Schmidt, A. M., Cobalt ferrite nanoparticles as multifunctional cross-linkers in PAAm ferrohydrogels. *Macromolecules*, 2011. 44(8), p. 2990-2999.
- [82] Roberts, G.A. and J.G. Domszy, Determination of the viscometric constants for chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1982. 4(6): p. 374-377.
- [83] Huggins, M.L., The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration. *Journal of the American Chemical Society*, 1942. 64(11): p. 2716-2718.
- [84] Kraemer, E.O., Molecular weights of celluloses and cellulose derivatives. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1938. 30(10): p. 1200-1203.
- [85] Brugnerotto, J., et al., An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 2001. 42(8): p. 3569-3580.
- [86] Galindo-Gonzalez, C., Ponton, A., Bee, A., Chevalet, J., Talbot, D., Perzynski, R., Dubois, E. "Investigation of water-based and oil-based ferrofluids with a new magnetorheological cell: effect of the microstructure". *Rheologica Acta*, 2016. 55(1): p. 67-81.
- [87] Haneda, K., et Morrish, A. H., Vacancy ordering in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> small particles. *Solid State Communications*, 1977. 22(12), 779-782.
- [88] Malhotra, D., J. Mukherjee, and M.N. Gupta, Post-ultrasonic irradiation time is important in initiating citrate-coated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod formation. *RSC Advances*, 2013. 3(34): p. 14322-14328.
- [89] Fu, R., Wang, W., Han, R., et Chen, K., Preparation and characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composite particles. *Materials Letters*, 2008. 62(25): p. 4066-4068.
- [90] Pedroni, M., Piccinelli, F., Passuello, T., Polizzi, S., Ueda, J., Haro-González, P., Martinez Maestro, L., Jaque, D., Garcia-Solé, J., Bettinelli, M., et Speghini, A., Water (H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O) dispersible NIR-to-NIR upconverting Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> doped MF<sub>2</sub> (M= Ca, Sr) colloids: influence of the host crystal. *Crystal Growth & Design*, 2013. 13(11): p. 4906-4913.
- [91] Qualhato, G., Rocha, T. L., de Oliveira Lima, E. C., e Silva, D. M., Cardoso, J. R., Grisolia, C. K., et de Sabóia-Morais, S. M. T., Genotoxic and mutagenic assessment of

- iron oxide (maghemite- $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticle in the guppy *Poecilia reticulata*. *Chemosphere*, 2017. 183: p. 305-314.
- [92] Obeid, L., Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. 2014. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie.
- [93] Guibert, C.m., Etude des propriétés d'hyperthermie de nanoparticules dispersées dans des systèmes complexes. 2015, Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [94] Malvern, I. Zetasizer nano series user manual. Malvern Instruments Ltd. MAN0317, Issue 1.1, Worcestershire, UK, 2004.
- [95] Everett, D. H. Basic Principles of Colloid Science; Royal Society of Chemistry, 1988.
- [96] Nowak, J., and Odenbach, S., Magnetoviscous Effect in a Biocompatible Ferrofluid. *IEEE transactions on magnetics*, 2013. 49(1): p. 208-212.
- [97] Nowak, J, Wolf, D, Odenbach, S., A rheological and microscopical characterization of biocompatible ferrofluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014. 354: p. 98-104.
- [98] Ghasemi, E., A. Mirhabibi, and M. Edrissi, Magnetoviscous effect in a maghemite ferrofluid. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011. 11(6): p. 5285-5291.
- [99] Priyananda, P., Sabouri, H., Jain, N., Hawkett, B. S., Steric Stabilization of gamma- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Superparamagnetic Nanoparticles in a Hydrophobic Ionic Liquid and the Magnetorheological Behavior of the Ferrofluid. *Langmuir*, 2018. 34(9): p. 3068-3075.
- [100] Afifah, A., Syahrullail, S., Sidik, N., Magnetoviscous effect and thermomagnetic convection of magnetic fluid: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. 55: p. 1030-1040.
- [101] Odenbach, S. and K. Raj, The influence of large particles and agglomerates on the magnetoviscous effect in ferrofluids. *Magneto hydrodynamics*, 2000. 36(4): p. 312-319.
- [102] Hezaveh, H., Fazlali, A., Noshadi, I., Synthesis, rheological properties and magnetoviscous effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /paraffin ferrofluids. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012. 43(1): p. 159-164.
- [103] Ghasemi, E., A. Mirhabibi, and M. Edrissi, Synthesis and rheological properties of an iron oxide ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008. 320(21): p. 2635-2639.

- [104] Mezger, T., Rotational tests. *The rheology handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers*, 2002: p. 55-68.
- [105] Odenbach, S., Störk, H., Shear dependence of field-induced contributions to the viscosity of magnetic fluids at low shear rates. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1998. 183(1-2): p. 188-194.
- [106] Graessley, W.W., The entanglement concept in polymer rheology, «The entanglement concept in polymer rheology ». Springer, Berlin, Heidelberg. 1974, p. 1-179.
- [107] Hwang, J.K. et Shin, H.H., Rheological properties of chitosan solutions. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2000. 12(3-4): p. 175-179.
- [108] Hwang, J., et Kokini, J.L., Structure and rheological function of side branches of carbohydrate polymers. *Journal of Texture Studies*, 1991. 22(2): p. 123-167.
- [109] Martinez, A., Chornet, E., Rodrigue, D., Steady-shear rheology of concentrated chitosan solutions. *Journal of Texture studies*, 2004. 35(1): p. 53-74.
- [110] Afzal, S., Maswal, M., Dar, A.A., Rheological behavior of pH responsive composite hydrogels of chitosan and alginate: Characterization and its use in encapsulation of citral. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2018. 169: p. 99-106.
- [111] Son, Y. H., Jung, Y., Roh, H., Lee, J. K., Enhanced viscoelastic property of iron oxide nanoparticle decorated organoclay fluid under magnetic field. *Nano Convergence*, 2017. 4(1): p. 1-9.
- [112] De Gans, B. J., Blom, C., Philipse, A. P., Mellema, J., Linear viscoelasticity of an inverse ferrofluid. *Physical Review E*. 1999, 60(4) : p. 4518.
- [113] Draget, K., Associating phenomena in highly acetylated chitosan gels. *Polymer Gels and Networks*, 1996. 4(2): p. 143-151.
- [114] Argüelles-Monal, W., Goycoolea, F.M., Peniche, C., Higuera-Ciapara, I., Rheological study of the chitosan/glutaraldehyde chemical gel system, *Polymer Gels and Networks*, 1998, 6: p. 429-440.
- [115] Khomutov, L.I., Lashek, N.A., Ptitchkina, N.M and Morris, E.R., Temperature-composition phase diagram and gel properties of the gelation-strach-water system. *Carbohydrate Polymers*, 1995. 28, (4) : p. 341-345.
- [116] Payet, L., Ponton, A., Agnely, F., Colinart, P., Grossiord, J. L., Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et chitosane: Effet de la température. *Rhéologie*, 2002. 2: p. 46-51.

# Synthesis and Rheological Properties of Magnetic Chitosan Hydrogel

Soumia Ikhaddalene<sup>1\*</sup>, Fatima Zibouche<sup>2</sup>, Alain Ponton<sup>3</sup>, Amar Irekti<sup>2</sup>, Florent Carn<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Polymer Treatment and Forming, University of M'Hamed Bougara Boumerdes, Railway Station Road, 35000 Boumerdes, Algeria

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of M'Hamed Bougara Boumerdes, Railway Station Road, 35000 Boumerdes, Algeria

<sup>3</sup> Laboratory of Matter and Complex Systems, University of Paris Diderot, Paris 7, CNRS, Bâtiment Condorcet, CC 7056, 75205 Paris, P. O. B. 13, France

\* Corresponding author, e-mail: [iksoumia@univ-boumerdes.dz](mailto:iksoumia@univ-boumerdes.dz)

Received: 04 September 2020, Accepted: 21 December 2020, Published online: 06 May 2021

## Abstract

The aim of the present work is first to synthesis a magnetic chitosan hydrogel (chitosan ferrogel) using the blending method and second to study it rheological behavior. Magnetic components (maghemite particles  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) were synthesized via a simple chemical co-precipitation route also called Massart's procedure. Before being dispersed in chitosan network,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles were covered with a cationic polyelectrolyte (Polydiallyldimethylammonium chloride; PDADMAC) and the exact quantity required to cover the entire surface of maghemite particles was determined by Electrophoretic mobility. The successful functionalization of maghemite particles was confirmed by zeta potential measurement. The prepared ferrogel was gellified using glyoxal as crosslinking agent. The effect of continuous magnetic field on rheological properties of the elaborated ferrogel was studied, under controlled temperature before and after the gelation process, using a rotating rheometer fitted with a new magneto-rheological cell. Moreover the influence of iron oxide content on the gelation time of magnetic hydrogel was studied by comparing two ferrogels with different maghemite particles content. Flow and viscoelastic measurements showed that applying magnetic field facilitates the formation of a new structure (column-like arrangements), which was confirmed by in situ optical microscopic observation. Kinetic study was investigated by mechanical spectroscopy and demonstrates that the gelation time depends on both iron oxides content and magnetic field.

## Keywords

chitosan, gelation process, rheological behavior, mechanical spectroscopy

## 1 Introduction

Combining magnetic oparticles (e.g. maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  or cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [1]) and biopolymers have attracted increasing interest since they produce highly efficient magnetic responsive hydrogels and offer more options for medicine and pharmacy such as drug delivery system [2], tissue engineering [3], cancer therapy [4] and many other applications [5, 6] due to their mechanism for shape change under external magnetic field. In addition they possess a remote reaction thus a non-contact action.

Magnetically responsive hydrogels also called ferrogels are usually made of suspended magnetic component (most often superparamagnetic iron oxide  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) embedded within a polymeric matrix [7]. Therefore it combines in a single material the softness of the polymer

network and the superparamagnetic behavior provided by the particles. Furthermore, because of the heating power that has superparamagnetic particles, magnetic hydrogels can generate heat and exhibit a quick response time when exposed to alternating magnetic field.

Liu et al. [8] reviewed the fabrication process of magnetic hydrogels and revealed the main factors capable of affecting its properties, including the type and concentration of both hydrogels and magnetic nanoparticles, size distribution and uniformity of magnetic component within the cross-linked network.

According to the kind of interactions (physical or chemical) existing between hydrogel and magnetic particles, various methods have been developed to fabricate

magnetic hydrogel. Depending on the way of incorporating magnetic particles; mixed with a preformed hydrogel (blending method) or generated during the hydrogel formation process (in situ precipitation method). Those are called physical cross-linking methods. But if magnetic particles are functionalized with several functional groups, they generate covalent bonds with the hydrogel monomers and act as chemical cross-linkers to form hydrogel networks (grafting onto method), it is also called chemical cross-linking method [9].

The use of polysaccharide based hydrophilic systems like chitosan has created a reliable place in biological sciences, due to its unique characteristics such as good biocompatibility, biodegradability, swelling ability and hydrophilicity. It is a linear cationic polysaccharide, chemically composed of glucosamine and N-acetyl glucosamine units. Several works have been published regarding magnetic sensitive hydrogels based chitosan e.g. Miyazaki et al. [10] designed via the in situ process magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles in chitosan hydrogel with different cross-linking densities (glutaraldehyde solution with molar ratios ranging from 0.5 to 3.0 was added to chitosan). They found that iron oxide amount produced in chitosan hydrogel decreased with increasing cross-linking density, while their crystallite size becomes larger for such increase. However, heat generation enhanced in alternating magnetic field, indicating that this property was not controlled only by the total amount of inorganic particles.

With the same approach Hernández et al. [11] fabricated a chitosan ferrogel. They studied the effect of iron oxide nanoparticles and chitosan concentration on the rheological properties of magnetic hydrogel. The authors found that incorporation of magnetite nanoparticles increases the elastic modulus, resulting in reinforcement of the ferrogel structure. 2 wt% noticed to be the best concentration that reinforces the chitosan hydrogels and that was observed by the increase of viscoelastic modulus. According to this study the resulting ferrogel (with 2 wt.% of chitosan) can be considered as potential candidates for magnetic hyperthermia treatment due to its capacity of reaching the required temperature to be effective when subjected to alternating magnetic field.

Villaminand Kitamoto [12] synthesized also a magnetic chitosan hydrogel by in situ precipitation of iron oxide nanoparticles during chitosan gel formation. They demonstrated experimentally that magnetic properties of the embedded iron oxide nanoparticles can be affected by the pH response of chitosan. The region of highest sensitivity

of the designed magnetic hydrogel was found to be lower than pH 3. According to authors, the finding could be used for magnetic biosensing. Contrary to Zhang et al. [13] they used the blending method to synthesis magnetic sensitive hydrogels based polyvinyl-alcohol (magnetic components were magnetite and maghemite). Resulting magnetic hydrogels showed that mechanical properties of maghemite ferrogels ( $\text{PVA}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) are much better than magnetite ferrogels ( $\text{PVA}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). However, magnetite PVA hydrogel exhibit good magnetic properties thus the best magnetic response.

In the present study, we propose to elaborate a magnetic chitosan hydrogel using the blending method. Maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) particles were covered with a cationic polyelectrolyte (Polydiallyldimethylammonium chloride; PDADMAC), then dispersed in a biopolymer aqueous solution (chitosan) before the polymer being cross linked. Rheological behavior of maghemite suspensions dispersed in aqueous and jellified chitosan matrix has been investigated and discussed considering the effects of magnetic field strength. Kinetic study was investigated by mechanical spectroscopy.

## 2 Experimental details

*Materials:* All the following chemicals were used without further purification: Ferric chloride ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma Aldrich, 99 %), Ferrous chloride ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma Aldrich, 99 %), Hydrochloric acid (HCl) (VWR, 37 %), Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) (VWR, 69 %), Ferric nitrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma Aldrich, 98 %), ammonia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (Technic France, 28–30 %), Sodium citrate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma Aldrich, 99 %), Poly(diallyldimethylammonium Chloride) (Aldrich, 40 wt% in  $\text{H}_2\text{O}$ ) hereafter denoted as PDADMAC. Freshly prepared solutions were used in all experiments.

Chitosan was provided by Aldrich with a deacetylation percentage of 81 % defined by FTIR spectroscopy [14]. Acetic acid was supplied by Merck (99 %).

*Synthesis:* First, ferrofluid containing citrated maghemite particles was synthesized using the iron salts alkaline co-precipitation route in water, also called Massart's process [15]. Acidic aqueous solution (HCl = 0.26 M) of ferrous (0.4 M) and ferric (0.4 M) chloride mixed in 1:2 molar ratio was prepared in contact with air. 71.5 ml of concentrated ammonia solution (11 M) was then quickly added into acidic solution with vigorous stirring using a mechanical stirrer during 30 min. The precipitate consisting of anionic magnetite was isolated with a magnet, and then stirred in nitric acid solution (1.9 M). Magnetite particles were oxidized to maghemite at 90 °C by ferric nitrate (1.6 M). The obtained

maghemite particles were washed three times with acetone and twice with ether, then scattered in 71 ml of ultrapure water. Finally colloidal dispersion of maghemite particles was stabilized with  $7 \times 10^{-3}$  M of sodium citrate.

*Preparation of chitosan solutions:* Chitosan was dried in the oven until a constant weight was observed. Then five solutions containing different concentrations ranging between 0.5 and 2.0 wt% were prepared by dissolving chitosan powder in 15 ml of acetic acid solution (0.1 M).

*Chitosan hydrogels:* Three chitosan hydrogels were prepared by crosslinking chitosan solutions 1.3 wt% – 1.5 wt% – 1.7 wt% with 20  $\mu$ l of glyoxal, under a mechanical stirrer for 5 min.

*Functionalization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with PDADMAC:* Since citrated maghemite particles cannot be dispersed homogeneously in chitosan, their surface was modified with a cationic polyelectrolyte Poly(diallyldimethylammonium chloride) PDADMAC before being introduced in chitosan aqueous solution.

The exact quantity needed to cover the entire surface of maghemite particles with PDADMAC was determined by electrophoretic mobility using Laser Doppler Velocimetry (LDV). Ten samples with different PDADMAC/Particles ratios were prepared by mixing 0.01 v/v% of maghemite particles with different concentrations of PDADMAC varying from 0.005 to 0.1 g/L. Maghemite particles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and functionalized particles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + PDADMAC) are hereafter denoted as bare particles and covered particles, respectively.

The mixture of 0.7 v/v% of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 4.2 g/L of PDADMAC was stirred for 5 min then allowed to stand at room temperature. The successful functionalization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the positive surface charge of the covered particles were confirmed by Zeta potential measurements using the Nanosizer Malvern instrument operating with a He-Ne laser of 633 nm.

*Chitosan ferrogels:* Two chitosan ferrogels having different iron oxides content were prepared. Briefly 1.579 g and 2.256 g of citrated maghemite covered respectively with 0.105 g and 0.150 g PDADMAC, were stirred mechanically for 5min, and then dispersed in 5 g of chitosan solution 1.3 wt%. Before being coagulated with 20  $\mu$ l of glyoxal, all components were mixed for another 5 min.

### 3 Rheological characterization

The influence of magnetic field on rheological properties and the effect of iron oxides content on the gelation process of chitosan ferrogel were all studied using a mechanical spectroscopy.

Flow and viscoelastic measurements were performed under continuous magnetic field and controlled temperature, in a designed rotating rheometer fitted with a new magneto-rheological cell, described in details in [16]. Rheological properties of the tested samples were established in a cone-plate system, plate made of a transparent glass and titanium cone of 60 mm diameter, 1 cone angle and a gap of 0.052 mm. A vertical magnetic field direction was applied during the test with different intensities: 13.02 kA/m–19.32 kA/m and 25.63 kA/m. For the visualization system a camera was placed under the plate geometry. The sample volume used in the tests was 2 ml. Flow curves in the range of shear rates  $1 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 2000 \text{ s}^{-1}$  were established. The measurement was conducted in the linear range of viscoelasticity at constant frequency of 1 Hz and amplitude interval of 0.0001–1000. For frequency sweeps tests, they were executed under a constant strain of 1, with a frequency range varying between 0.01 to 100 Hz. All measurements were carried out at room temperature.

A Kinetic study of chitosan gel and ferrogel gelation was conducted by rheology. Characteristics of the prepared gels were experimentally determined by successive cycles (repeated 300 times) of frequency sweeps measurements varying from 0.1 Hz to 1 Hz with a step of 0.15 Hz. Gelation kinetics measurement began after 7 min of reaction (5 min of mechanical stirring and 2 min for setting up the rheological experiment).

According to Winter criterium [17] viscous and elastic modulus have a power law behavior with auto-similarity properties during gel formation. So the resulting intersection point of the different curves ( $G''/G'$  as a function of time for different frequencies) was used to determine the time of gelation " $t_g$ " applying a simple projection of the crossing curves on  $y$ -axis. It is also possible, to characterize the structure at the gelation time by determining the relaxation exponent  $\Delta$ .

Ferrogels stiffness  $S$  could be deduced from Eq. (1) and Eq. (2) by knowing the values of  $G'$  and  $G''$  at  $t_g$ .

$$G'(\omega) = \frac{\pi S \omega^\Delta}{2\Gamma(\Delta) \sin\left(\frac{\Delta\pi}{2}\right)} \quad (1)$$

$$G''(\omega) = \frac{\pi S \omega^\Delta}{2\Gamma(\Delta) \cos\left(\frac{\Delta\pi}{2}\right)} \quad (2)$$

$\Gamma$  is the gamma function and  $\omega$  is the pulsation for dynamic measurements.

Combining Eq. (1) and Eq. (2) we obtain the following relation at  $t_g$ :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \text{cst} = \tan\left(\frac{\Delta\pi}{2}\right), \quad (3)$$

where  $\delta$  represents the phase shift between the stress and the strain during oscillation experiments.

## 4 Results and discussion

### 4.1 Electrophoretic mobility

Fig. 1 shows Mobility evolution as a function of the ratio (PDADMAC/Particles).

Electrophoretic mobility is the rate at which the particle moved divided by the magnitude of the electric field. So the velocity of a particle in an electric field is commonly referred to as its electrophoretic mobility.

By knowing Electrophoretic mobility we can obtain the zeta potential of the particle by applying the Henry equation Eq. (4) [18]:

$$\mu = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta}, \quad (4)$$

where  $\zeta$  denotes the zeta potential,  $\mu$  the mobility,  $\varepsilon$  the dielectric constant,  $\eta$  the viscosity and  $f(\kappa a)$  Henrys function equal to 1.5 (for small particles in aqueous media).

The zeta potential can be defined as the voltage of the edge of the double layer (positively charged by PDADMAC) covering the negatively charged particles. Increasing mobility is proportional to the increase in zeta potential according to Henry equation.

Therefore if we increase PDADMAC concentration, the particles will be more charged with the positive ions of the polyelectrolyte and the zeta potential increases to reach a constant value which corresponds to the saturation of the particles surface. No need to add more

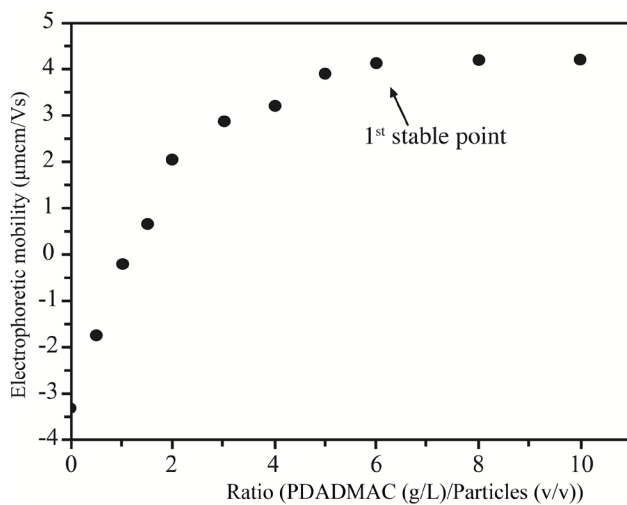


Fig. 1 Mobility evolution as function of the ratio (PDADMAC/Particles)

PDADMAC after reaching the first stable point. For this reason the best ratio was fixed to 6 (0.06 g/L PDADMAC for 0.01 v/v% Particles).

### 4.2 Zeta potential measurement

The aqueous solution of covered particles exhibits a positive zeta potential around 60.8 mV. Covered particles tend to repeal each other as long as they have a large zeta potential. There is no tendency to aggregate.

The higher the zeta potential is the more stable are the colloids. Because typically a stable colloidal suspension should have a zeta potential more positive than 30 mV or more negative than  $-30$  mV [18], moreover the obtained positive value (60.8 mV) means that the particles are positively charged with the ions of the polyelectrolyte PDADMAC. Our results confirm the successful functionalization of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles.

### 4.3 Rheological results

The general rheological behavior of bare and covered particles can be seen at Fig. 2. It is obvious that in absence of magnetic field, dispersed aqueous solution of bare particles (0.7 v/v%) exhibited a Newtonian behavior (for relatively high shear rate) which could be approximated using the Newton approach Eq. (5).

$$\tau = \eta\dot{\gamma}, \quad (5)$$

where  $\tau$  denotes the shear stress,  $\eta$  the viscosity and  $\dot{\gamma}$  the shear rate.

While covered particles indicate a great resistance to flow, plus a decrease in viscosity with increasing shear rate. It has a shear thinning behavior [19]. The same figure showed that

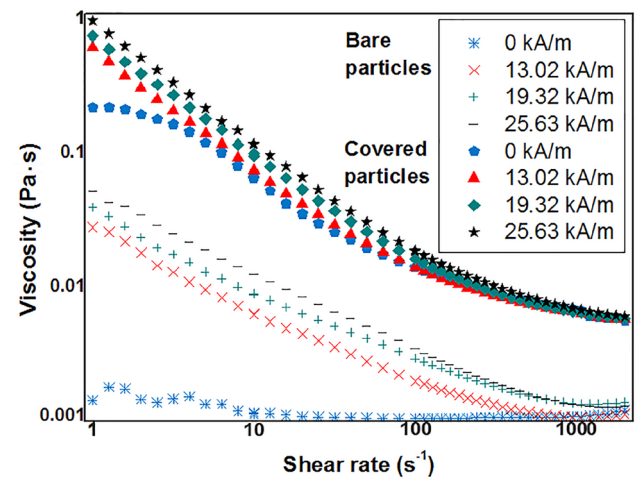


Fig. 2 Viscosity as a function of shear rate for bare (0.7 v/v%) and covered particles (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC)

applying increasing magnetic field strength leads to a fluid behavior change. A deviation from Newtonian to non-Newtonian behavior was mostly expressed by bare particles and the best fit of the measured data could be obtained by Herschel-Bulkley model Eq. (6) [20]:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (6)$$

with the yield stress  $\tau_0$ , the flow consistency  $k$  and the power law index  $n$ .

Fig. 3 shows that experimental data are in good conformity with this model. Parameters of the fitting results are collected in Table 1. It is obvious that  $\tau_0$  and  $k$  increase with increasing magnetic field strength while  $n$  decreased for both samples. Those values confirm the shear thinning behavior.

It can be noticed that magnetic field causes a rapid increase of viscosity at low shear rate (Fig. 2), and this can be due to the formation of particle chains caused by the dipole alignment of suspended magnetic particles. As the external magnetic field rise, the interaction between magnetic particles becomes stronger and chains begin to be longer. Eventually the resistance of fluid to flow increases as the length of the chains grows and hence leads to an increase in viscosity [21].

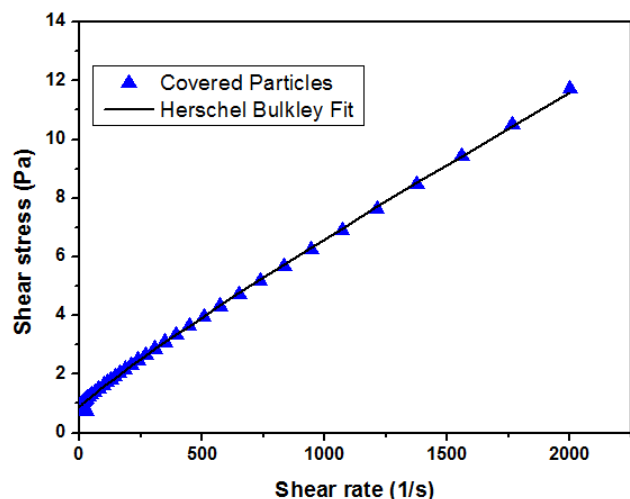


Fig. 3 Conformity of covered particles (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC) with Herschel-Bulkley model ( $H = 19.32$  kA/m)

The successive detailed process explains the phenomenon of so-called Magneto-Viscous Effect (MVE) [22]. The relative viscosity can quantify that increase in flow measurement under applying magnetic field by using a common method defined as Eq. (7) [23]:

$$\text{MVE} = \frac{\eta_H - \eta_0}{\eta_0}, \quad (7)$$

where  $\eta_H$  and  $\eta_0$  are the viscosities of the magnetic fluid with and without applying magnetic field ( $H$ ), respectively.

The Magneto-Viscous Effect variation as a function of the shear rate is plotted in Fig. 4 for bare and covered particles, respectively.

As illustrated in Fig. 4 both systems display the same MVE, but with different intensities noticed to be stronger for bare particles. This intensity would be determined by the strength of the magneto-static interaction between the particles aggregates.

It is clear that the magnitude of MVE indicates increasing values at low shear rate as magnetic field rise. This can be explained by the formation of temporal clustered structures constituted by a large number of particles aggregate aligned along the field direction. On the other hand another type of aggregate exist representing the combination particle/PDADMAC which would deform in presence of  $H$  in order to minimize its free energy balanced by the bulk free energy, which tend to stretch the aggregate in the direction of  $H$ .

Here the energies associated to the surface tension, allow the polyelectrolyte to maintain a spherical shape for the aggregate and thus reduces aggregation [24]. This would justify the lower MVE in the second system (covered particles).

Odenbach and Raj [25] studied the change of magneto-viscous properties under the influence of particle size. The authors found that increasing the size of colloidal suspensions showed a greater MVE. While small particles lead to a negligible MVE, confirming again that adding PDADMAC to maghemite particles reduces agglomeration and leads to a slighter MVE.

Table 1 Fit parameters for bare and covered particles under different magnetic field strength

Sample	0 kA/m	13.02 kA/m	19.32 kA/m	25.63 kA/m
	$\tau = \eta\dot{\gamma}$	$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$		
Bare particles	$\eta = 1.1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$\tau_0 = 0.060$ $k = 0.001$ $n = 0.990$	$\tau_0 = 0.090$ $k = 0.001$ $n = 0.940$	$\tau_0 = 0.110$ $k = 0.003$ $n = 0.850$
Covered particles	$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$	$\tau_0 = 0.421$ $k = 0.011$ $n = 0.903$	$\tau_0 = 0.644$ $k = 0.012$ $n = 0.894$	$\tau_0 = 0.864$ $k = 0.013$ $n = 0.884$

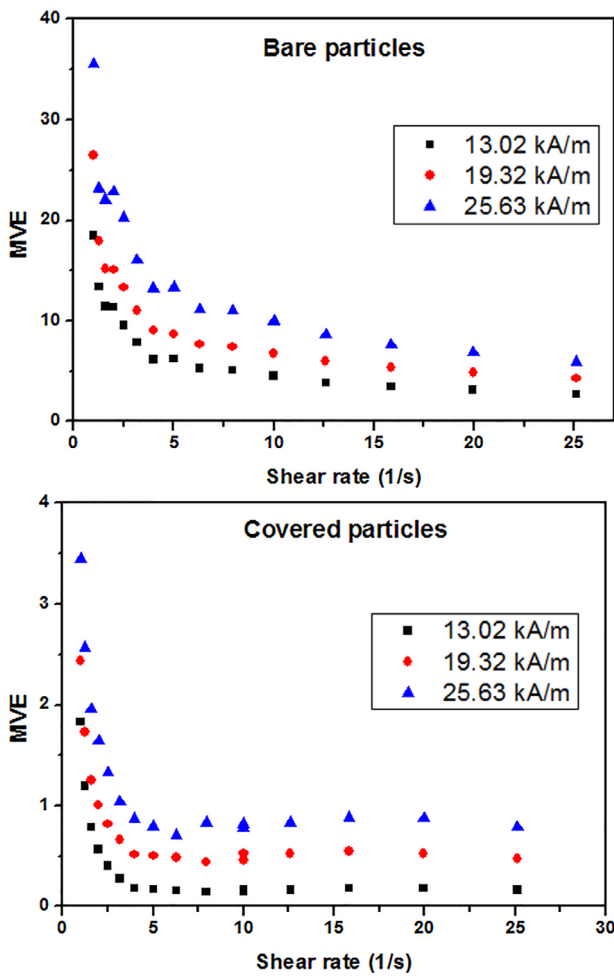


Fig. 4 The Magneto-Viscous Effect for bare particles (0.7 v/v%) and covered particles (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC)

Chain arrangements of covered particles measured with mechanical shear at 13.02 kA/m were optically visualized using a microscopic observation (Fig. 5)

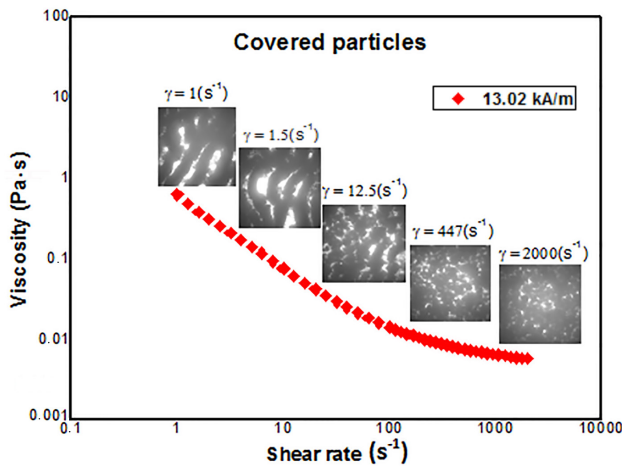


Fig. 5 Microscopic observation during flow measurement under magnetic field (13.02 kA/m) for covered particles (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC)

Fig. 5 shows that applying magnetic field at low shear rate causes a structural column like arrangement aligned along the field direction, while the high shear rate provoke it destruction progressively ( $\dot{\gamma} = 12.7 - 447 - 2000 \text{ s}^{-1}$ ).

From Fig. 6 it is clear that the flow curves of chitosan solutions in the concentration range 0.5–2.0 wt% showed a shear thinning behavior, characterized by approximately constant viscosity at low shear rate followed by a decrease in viscosity while increasing shear rate above a critical value.

This typical behavior related to entangle polymer networks was successfully fitted by the cross equation Eq. (8) [26, 27]:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (a\dot{\gamma})^p}, \quad (8)$$

where  $\eta_0$  and  $\eta_{\infty}$  are limiting viscosities at zero and infinite shear rates,  $\eta_{\infty}$  was not obtained experimentally but fixed to the viscosity of water at 25 °C  $\eta_{\infty} = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ . The parameters  $a$  and  $\dot{\gamma}$  are relaxation time and shear rate respectively,  $p$  is an exponent.

The zero shear rate viscosity  $\eta_0$  increases with increasing chitosan concentration (Table 2). The present results are in agreement with the values generally obtained for polymer solutions [28].

As can be seen in Fig. 6 shear rate dependence viscosity increases with increasing chitosan concentration and this is due to the fact of rising the degree of chains entanglement.

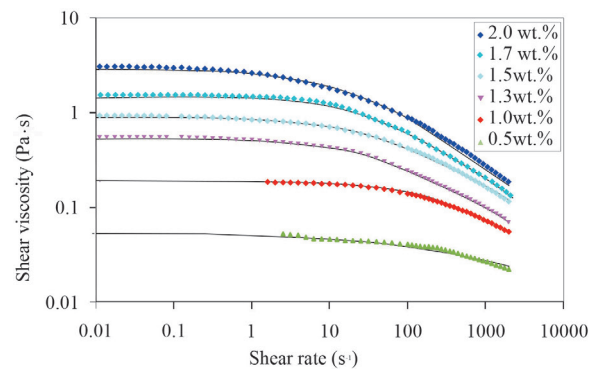


Fig. 6 Influence of concentration on the shear viscosity of chitosan solutions

Table 2 Cross model parameters  $\eta_0$ ,  $a$  and  $p$  for chitosan solutions in the concentration range 0.5–2.0 wt%

Concentration (wt%)	$\eta_0$ (Pa·s)	$a$ (s <sup>-1</sup> )	$p$ (dimensionless)
0.5	0.052	$8 \times 10^{-4}$	0.40
1.0	0.186	$1 \times 10^{-3}$	0.53
1.3	0.302	$9 \times 10^{-3}$	0.55
1.5	0.880	$1 \times 10^{-2}$	0.57
1.7	1.026	$2 \times 10^{-2}$	0.60
2.0	2.755	$3 \times 10^{-2}$	0.64

In other words increasing polymer concentration tends to restrict movement freedom of individual chains [29].

Rheological parameters of the prepared chitosan hydrogels are collected in Table 3.

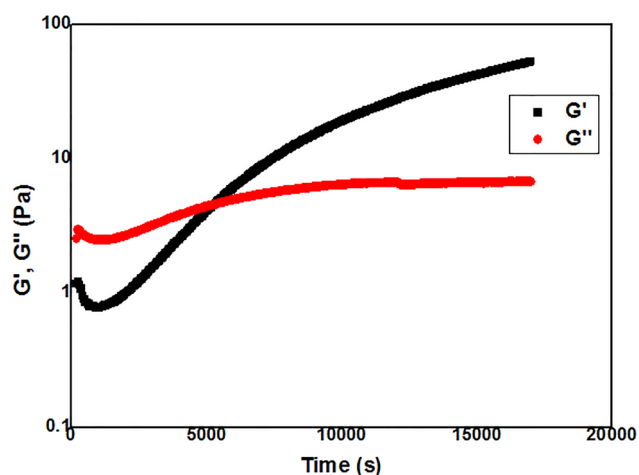
Chitosan gelation is generated by deprotonation of amino groups while increasing pH, which promotes cross-linking hydrogels. Gelation kinetics is therefore accelerated and the gelation time is reduced. This type of behavior has also been observed by Brack et al. [30]. Moreover rising polymer concentration accelerate that process and thus decrease the gelation time. This can be explained by the increase in entanglement density which leads to an increase in the probability of linking between two chitosan chains. This variation has also been observed for the same polymer network chemically crosslinked with glutaraldehyde [31].

We noticed also that at  $t_g$ , relaxation exponent  $\Delta$  increased with decreasing potential of hydrogen pH. This behavior is due to the increase of charged part present on polymer chains when pH increased. In fact the more the chains are charged, the more they repel each other and reduce intermolecular hydrophobic interactions. Hydrogel structure is thus more porous and less elastic when pH decreases. This can be confirmed by the decrease in  $S$  stiffness of the gel.

An example of viscous and elastic modulus variation is represented in Fig. 7 for a frequency of 1 Hz during the formation of 1.3 wt% of chitosan hydrogel.

**Table 3** Rheological parameters of chitosan hydrogels

Sample	pH	$t_g$ (s)	$\Delta$	$S$ (Pa · s $^\Delta$ )
1.3 % chitosan	4.41	3550 ± 150	0.67 ± 0.02	0.43 ± 0.01
1.5 % chitosan	4.62	1380 ± 100	0.64 ± 0.01	0.90 ± 0.01
1.7 % chitosan	4.90	877 ± 30	0.58 ± 0.01	3.03 ± 0.01

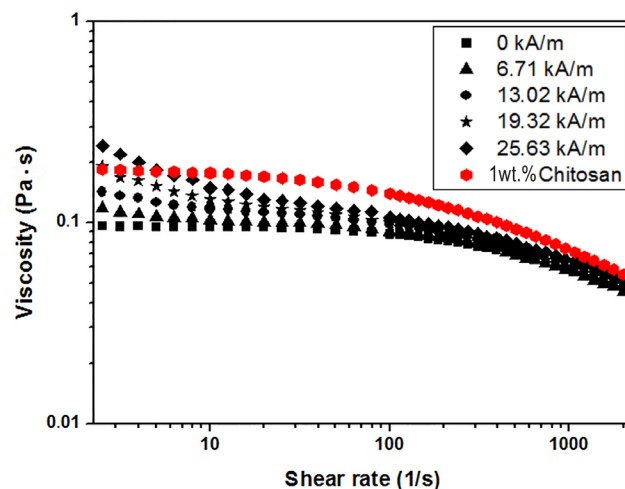


**Fig. 7** Evolution of elastic modulus ( $G'$ ) and viscous modulus ( $G''$ ) during chitosan gelation of 1.3 wt% chitosan solution for a frequency of 1 Hz.

At low time values, loss modulus  $G''$  which define the viscous energy dissipated by the gel (as a result of internal shear stress) was higher than the storage modulus  $G'$  that characterize elastic energy absorbed by the gel. This liquid like behavior was due to chitosan solution solubilized in acetic acid. Both moduli increased slowly to achieve a characteristic time defined as the gelation time  $t_g$ , for which elastic and viscous moduli becomes equal. After that point  $G'$  increased to become much higher than  $G''$ . The finding is typical to the evolution of a viscoelastic material that move from liquid to solid state. This sol-gel transition corresponds to intermolecular bonds formation induced by chitosan deprotonation.

Fig. 8 shows flow measurement of covered particles dispersed in chitosan solution, operated under different magnetic field. The fluid exhibited the same shear thinning behavior as covered particles, except the presence of a larger static viscosity plateau. The same increase in viscosity was observed with increasing magnetic field. The behavior of our sample was demonstrated using the Herschel-Bulkley law. The flow fitted curves for different magnetic field strength (6.71 – 13.02 – 19.32 – 25.63 kA/m) are shown together in Fig. 9 and the obtained values of rheological parameters are listed in Table 4. Results showed increase of yield stress  $\tau_0$  and consistency flow  $k$  with decreasing the power law index  $n$ .

A comparison was conducted between chitosan solution (1 wt%) and chitosan containing covered particles (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan) (Fig. 8). It was found that both have similar shear thinning behavior, with a slight viscosity variation (around 0.087 Pa · s)



**Fig. 8** Viscosity versus shear rate for chitosan alone (1 wt%) ( $H = 0$  kA/m) and covered particles dispersed in chitosan solution (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan) (at different  $H$ )

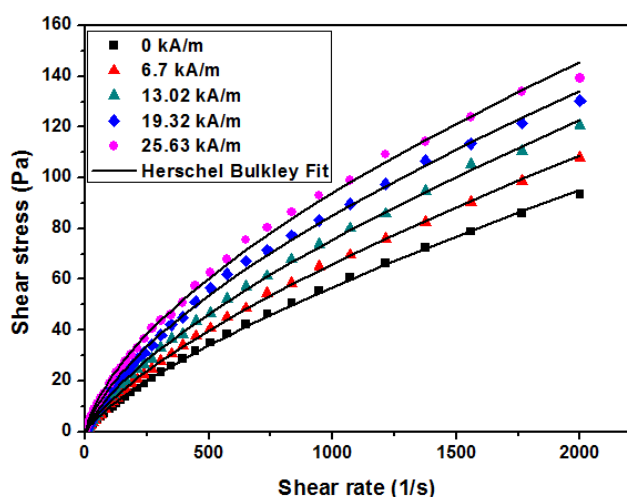


Fig. 9 Herschel-Bulkley fit curves for covered particles dispersed in chitosan (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan) at different magnetic field strength

noticed to be higher for chitosan alone. This variation is directly related to the acidity of the medium, i.e the more acidic the medium is, the lower is the viscosity (pH = 4.2 for chitosan alone and pH = 3 for covered particles in chitosan), this phenomena correspond to the electrostatic repulsion forces present between PDADMAC and chitosan. We can deduce that rheological properties of such material depend on the variation of pH medium.

*Amplitude sweeps:* Strain or amplitude sweeps measurements were used to define the Linear Visco-Elastic (LVE) region of covered particles dispersed in chitosan, whose storage modulus and loss factor are independent of the magnitude of deformation. Fig. 10 shows the variation of elastic  $G'$  and viscous moduli  $G''$  as a function of strain amplitude for the sample (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan) at different values of magnetic field strength and constant frequency of 1 Hz. This variation is typical of viscoelastic material, initiated by a linear pseudo plateau followed by a sharp downturn at critical strain of 0.224. Which is clearly represented by  $G'$  curves.

As can be seen at low strain amplitude,  $G'$  is not dependent on the strain variation, which indicates that the deformation imposed to the sample is reversible and do not

cause a structural breakdown of the structure, contrary to high values of strain amplitude.

Comparing  $G'$  and  $G''$  curves variation with magnetic field strength we notice that both modulus shows increasing values with increasing  $H$ , signifying a good magnetic field dependent rheological properties. We notice also that in absence and at lower values of field strength (6.71 kA/m and 13.02 kA/m)  $G''$  is higher than  $G'$  and therefore liquid like behavior predominates which means that the sample displays a fluid structure and can be termed a viscoelastic liquid, while at higher values of magnetic field (19.32 kA/m and 25.63 kA/m) the situation is reversed with  $G'$  and therefore solid like behavior dominate, in this case the sample can be termed a viscoelastic solid material.

This liquid-solid transition is clarified in Fig. 11 where the variation of the ratio  $G''/G'$  was plotted as a function of magnetic field in the Linear Visco-Elastic region. The transition phase was represented by a line ( $(G''/G')_{LVE\ region} = 1.1$ ). According to the graph, we can say that our sample is more liquid than solid at low value of the applied magnetic field ( $(G''/G')_{LVE\ region} > 1.1$ ) with  $G'' > G'$ , but increasing field progressively induces the formation of a new microstructure and the sample behaves more like solid than liquid ( $(G''/G')_{LVE\ region} < 1.1$ ) with  $G'' < G'$ .

*Frequency sweeps:* Frequency sweeps were used for gathering information in the non-destructive deformation range on the behavior and inner structure of covered particles dispersed in chitosan (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan).

As can be seen in Fig. 12 the frequency dependence of elastic and viscous modulus measured in the LVE region shows an enhancement of  $G'$  and  $G''$  values as the magnetic field strength increased. As discussed previously in the flow measurements and strain sweeps, the applied magnetic field strengthens the microstructure of the system. Moreover at low frequencies the loss modulus found to be dominating over the storage modulus till a critical frequency ( $f = 4.642$  Hz) above which we notice the opposite behavior ( $G'' < G'$ ). At high frequencies the studied sample shows no influence under field strength.

Table 4 Herschel-Bulkley fit parameters for covered particles dispersed in chitosan at different magnetic field

Sample	0 kA/m	6.71 kA/m	13.02 kA/m	19.32 kA/m	25.63 kA/m
	$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$				
0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan	$\tau_0 = 1.202$ $k = 0.381$ $n = 0.727$	$\tau_0 = 1.380$ $k = 0.499$ $n = 0.710$	$\tau_0 = 1.643$ $k = 0.665$ $n = 0.688$	$\tau_0 = 2.641$ $k = 1.037$ $n = 0.642$	$\tau_0 = 3.281$ $k = 1.412$ $n = 0.612$

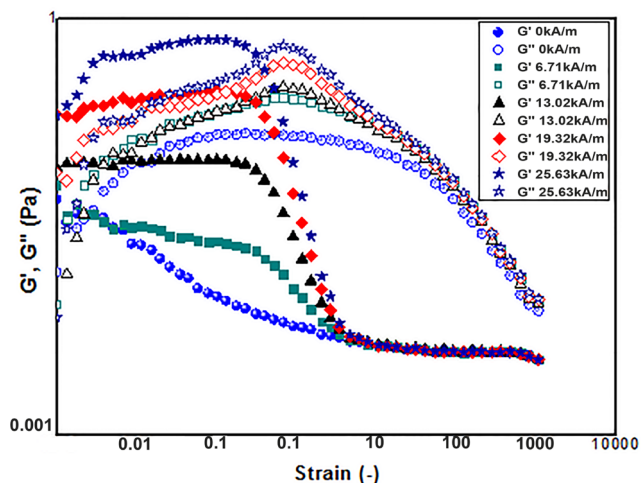


Fig. 10 Variation of elastic and viscous moduli as a function of strain at different magnetic field strength for covered particles dispersed in chitosan (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan)

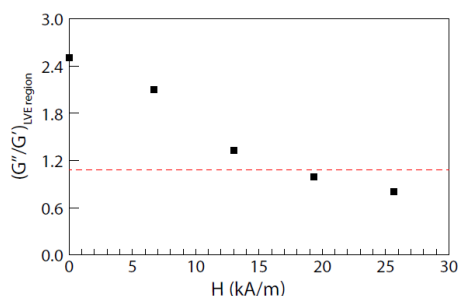


Fig. 11 Variation of the ratio ( $G''/G'$ ) in the Linear Visco-Elastic (LVE) region as a function of magnetic field for covered particles dispersed in chitosan (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan)

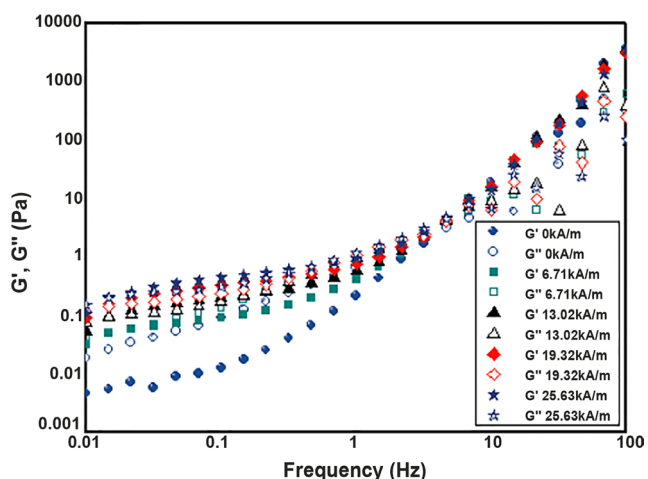


Fig. 12 Variation of elastic and viscous moduli as a function of frequency at different magnetic field strength for covered particles dispersed in chitosan (0.7 v/v% + 4.2 g/L PDADMAC + 1 wt% chitosan)

This means that structures formed under magnetic field does not have enough time to relax from high frequencies.

#### 4.4 Magnetic hydrogel

From Fig. 13 it is clear that the variation of viscous modulus by elastic modulus decreases as function of time for all the frequencies. These curves are typical of rheological behavior of magnetic hydrogels and their intersection defines the time of gelation.

Applying high field strength on ferrogel having a higher iron oxide content (1.0 v/v%) causes an instantaneous gelation. Rheological study of sol-gel transition for  $H = 19.32$  and  $25.63$  kA/m was therefore impossible.

As it can be seen from Table 5 the gelation time decreases with increasing magnetic field strength for both samples. The higher the magnetic field is, the faster the material is structured. In other words increasing  $H$  cause a rapid move from liquid to solid state, this can be confirmed by the decrease in relaxation exponent, meaning that the resulting ferrogels have an elastic behavior.

Generally,  $\Delta$  values lie between 0 (elastic gel) and 1 (viscous gel). These limit values at  $t_g$  are associated to elementary mechanical behavior of a solid Hook for  $\Delta = 0$  and a Newton fluid for  $\Delta = 1$  [32].

Moreover results shown by the stiffness of the gel  $S$  reflects the viscoelasticity of the system and gives information about the strength of the gel, low values characterize a soft gel while high values indicate a rigid gel. Thus, the increase in  $S$  signifies a phase transition from soft gel state to rigid one.

By comparing the rheological parameters of the prepared ferrogels based 1.3 wt% of chitosan, we find

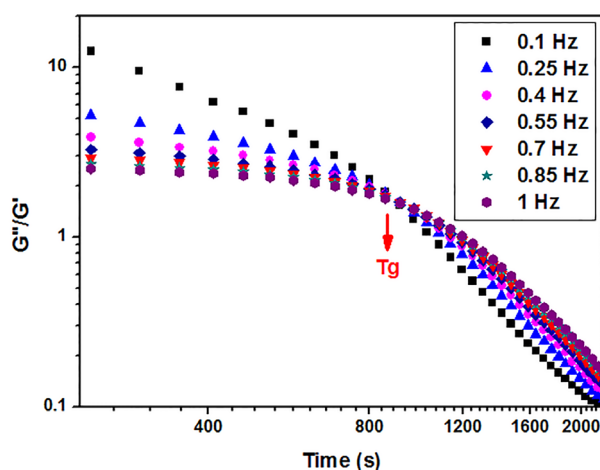


Fig. 13 Variation of the ratio of viscous modulus  $G''$  by elastic modulus  $G'$  as a function of time for magnetic hydrogel (0.7 v/v% Particles + 4.2 g/L PDADMAC + 1.3 wt% Chitosan) in the vicinity of the gelation time for different frequencies

**Table 5** Rheological parameters of two magnetic hydrogels

Sample	$H$ (kA/m)	$t_g$ (s)	$\Delta$	$S$ (Pa · s <sup>A</sup> )
0.7 v/v% Particles + 4.2 g/L PDADMAC + 1.3 wt% Chitosan	0	2019 ± 100	0.71 ± 0.01	0.32 ± 0.10
	13.02	855 ± 40	0.67 ± 0.01	0.37 ± 0.10
	19.32	836 ± 60	0.64 ± 0.01	0.38 ± 0.20
	25.63	809 ± 70	0.63 ± 0.01	0.51 ± 0.20
1 v/v% Particles + 6 g/L PDADMAC + 1.3 wt% Chitosan	0	1539 ± 80	0.70 ± 0.01	0.25 ± 0.01
	13.02	784 ± 100	0.69 ± 0.01	0.28 ± 0.02

that adding maghemite particles to chitosan hydrogel or increasing maghemite content in chitosan ferrogel from 0.7 v/v% to 1.0 v/v% reinforces ferrogel structure, to cause a rapid sol-gel transition and therefore gelation time decreases from 3550 ± 150 to 2019 ± 100 for chitosan hydrogel, and from 2019 ± 100 to 1539 ± 80 for magnetic chitosan hydrogel (ferrogel).

## 5 Conclusion

In this study, rheological properties of magnetic chitosan hydrogel were studied before and after the gelation process, under the effect of magnetic field. The synthesized material was prepared using the blending method. Maghemite particles were functionalized with (Polydiallyldimethylammonium

chloride, PDADMAC). The exact quantity of PDADMAC needed to cover the entire surface of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was determined by Electrophoretic mobility. Flow measurements showed that magnetic field causes a deviation from Newtonian to Non-Newtonian behavior for bare particles, while covered particles kept the same shear thinning behavior in absence and presence of magnetic strength. Applying magnetic field strengthens the microstructure of the system and that was confirmed by the increase of effective viscosity Magneto-Viscous Effect (MVE), the storage modulus and loss modulus in the LVE region.

Mechanical spectroscopy demonstrated that the gelation time of magnetic hydrogel depends on both iron oxide content and magnetic field.

## References

- [1] Li, Y., Huang, G., Zhang, X., Li, B., Chen, Y., Lu, T., Lu, T. J., Xu, F. "Magnetic Hydrogels and Their Potential Biomedical Applications", *Advanced Functional Materials*, 23(6), pp. 660–672, 2013.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201201708>
- [2] Xie, M., Zhang, F., Peng, H., Zhang, Y., Li, Y., Xu, Y., Xie, J. "Layer-by-layer modification of magnetic graphene oxide by chitosan and sodium alginate with enhanced dispersibility for targeted drug delivery and photothermal therapy", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 176, pp. 462–470, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.01.028>
- [3] Ceylan, H., Yasa, I. C., Yasa, O., Tabak, A. F., Giltinan, J., Sitti, M. "3D-Printed Biodegradable Microswimmer for Theranostic Cargo Delivery and Release", *ACS Nano*, 13(3), pp. 3353–3362, 2019.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09233>
- [4] Sudame, A., Kandasamy, G., Maity, D. "Single and Dual Surfactants Coated Hydrophilic Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia Applications", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(7), pp. 3991–3999, 2019.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16326>
- [5] Yang, H.-M., Hong, S. B., Park, C. W., Lee, K.-W., Choi, Y. S., Yu, J.-H., Seo, B.-K., Moon, J.-K. "Magnetic Adsorbents Embedded in Hydrogel Bead for Surface Decontamination", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(8), pp. 8569–8574, 2016.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12493>
- [6] Kondo, A., Fukuda, H. "Preparation of thermo-sensitive magnetic hydrogel microspheres and application to enzyme immobilization", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 84(4), pp. 337–341, 1997.  
[https://doi.org/10.1016/S0922-338X\(97\)89255-0](https://doi.org/10.1016/S0922-338X(97)89255-0)
- [7] Bonhome-Espinosa, A. B., Campos, F., Rodriguez, I. A., Carriel, V., Marins, J. A., Zubarev, A., Duran, J. D. G., Lopez-Lopez, M. T. "Effect of particle concentration on the microstructural and macro-mechanical properties of biocompatible magnetic hydrogels", *Soft Matter*, 13(16), pp. 2928–2941, 2017.  
<https://doi.org/10.1039/C7SM00388A>
- [8] Liu, Z., Liu, J., Cui, X., Wang, X., Zhang, L., Tang, P. "Recent Advances on Magnetic Sensitive Hydrogels in Tissue Engineering", *Frontiers in Chemistry*, 8, Article number: 124, 2020.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00124>
- [9] Zhang, J., Huang, Q., Du, J. "Recent advances in magnetic hydrogels", *Polymer International*, 65(12), pp. 1365–1372, 2016.  
<https://doi.org/10.1002/pi.5170>
- [10] Miyazaki, T., Iwanaga, A., Shirotsaki, Y., Kawashita, M. "In situ synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles in chitosan hydrogels as a reaction field: Effect of cross-linking density", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 179, pp. 334–339, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.04.004>
- [11] Hernández, R., Zamora-Mora, V., Sibaja-Ballesteros, M., Vega-Baudrit, J., López, D., Mijangos, C. "Influence of iron oxide nanoparticles on the rheological properties of hybrid chitosan ferrogels", *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(1), pp. 53–59, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.066>

- [12] Villamin, M. E., Kitamoto, Y. "Influence of pH on Dynamic Magnetic Susceptibility of Iron-Oxide Nanoparticles in a Chitosan Hydrogel Matrix", *IEEE Transactions on Magnetics*, 55(2), pp. 1–4, 2019.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2869828>
- [13] Zhang, S., Zhai, Y., Zhang, Z. "Preparation and properties of magnetic sensitive hydrogel", In: *International Conference on Electronic and Mechanical Engineering and Information Technology*, Harbin, China, 2011, pp. 4482–4484.  
<https://doi.org/10.1109/EMEIT.2011.6024024>
- [14] Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M. "An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization", *Polymer*, 42(8), pp. 3569–3580, 2001.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00713-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8)
- [15] Massart, R. "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media", *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2), pp. 1247–1248, 1981.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
- [16] Galindo-Gonzalez, C., Ponton, A., Bee, A., Chevalet, J., Talbot, D., Perzynski, R., Dubois, E. "Investigation of water-based and oil-based ferrofluids with a new magnetorheological cell: effect of the microstructure", *Rheologica Acta*, 55(1), pp. 67–81, 2016.  
<https://doi.org/10.1007/s00397-015-0892-5>
- [17] Winter, H. H., Chambon, F. "Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point", *Journal of Rheology*, 30(2), pp. 367–382, 1986.  
<https://doi.org/10.1122/1.549853>
- [18] Malvern Instruments Ltd. "Zetasizer Nano Series User Manual", Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK, MAN0317, Issue 1.1, 2004.
- [19] Mezger, T. G. "The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers", Vincentz Verlag, Hannover, Germany, 2002.
- [20] Herschel, W. H., Bulkley, R. "Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen" (Consistency measurements of rubber-benzene solutions), *Kolloid-Zeitschrift*, 39(4), pp. 291–300, 1926. (in German)  
<https://doi.org/10.1007/BF01432034>
- [21] Genc, S., Derin, B. "Synthesis and rheology of ferrofluids: a review", *Current Opinion in Chemical Engineering*, 3, pp. 118–124, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.12.006>
- [22] Afifah, A. N., Syahrullail, S., Sidik, N. A. C. "Magnetoviscous effect and thermomagnetic convection of magnetic fluid: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, pp. 1030–1040, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.018>
- [23] Odenbach, S., Thurm, S. "Magnetoviscous Effects in Ferrofluids", In: *Ferrofluids*, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2002, pp. 185–201.  
[https://doi.org/10.1007/3-540-45646-5\\_10](https://doi.org/10.1007/3-540-45646-5_10)
- [24] Lopez-Lopez, M. T., Kuzhir, P., Zubarev, A. "Effect of drop-like aggregates on the viscous stress in magnetic suspensions", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 208–209, pp. 53–58, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2014.04.001>
- [25] Odenbach, S., Raj, K. "The Influence of Large Particles and Agglomerates on the Magnetoviscous Effect in Ferrofluids", *Magneto hydrodynamics*, 36(4), pp. 312–319, 2000.
- [26] Ren, Y., Ellis, P. R., Ross-Murphy, S. B., Wang, Q., Wood, P. J. "Dilute and semi-dilute solution properties of (1→ 3), (1→ 4)-β-D-glucan, the endosperm cell wall polysaccharide of oats (*Avena sativa* L.)", *Carbohydrate Polymers*, 53(4), pp. 401–408, 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00117-6](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00117-6)
- [27] Fijan, R., Šostar-Turk, S., Lapasin, R. "Rheological study of interactions between non-ionic surfactants and polysaccharide thickeners used in textile printing", *Carbohydrate Polymers*, 68(4), pp. 708–717, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.08.006>
- [28] Martínez, A., Chornet, E., Rodrigue, D. "Steady-shear Rheology of Concentrated Chitosan Solutions", *Journal of Texture Studies*, 35(1), pp. 53–74, 2004.  
<https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2004.tb00822.x>
- [29] El-Hefian, E. A., Elgannoudi, E. S., Mainal, A., Yahaya, A. H. "Characterization of chitosan in acetic acid: Rheological and thermal studies", *Turkish Journal of Chemistry*, 34(1), pp. 47–56, 2010.  
<https://doi.org/10.3906/kim-0901-38>
- [30] Brack, H. P., Tirmizi, S. A., Risen Jr, W. M. "A spectroscopic and viscometric study of the metal ion-induced gelation of the biopolymer chitosan", *Polymer*, 38(10), pp. 2351–2362, 1997.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00780-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00780-X)
- [31] Roberts, G. A., Taylor, K. E. "Chitosan gels, 3. The formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde", *Die Makromolekulare Chemie / Macromolecular Chemistry and Physics*, 190(5), pp. 951–960, 1989.  
<https://doi.org/10.1002/macp.1989.021900504>
- [32] Payet, L., Ponton, A., Agnely, F., Colinart, P., Grossiord, J. L. "Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane: effet de la température" (Temperature effect on the gelation kinetics of chitosan and alginate studied with rheology), *Rhéologie*, 2, pp. 46–51, 2002. (in French)