

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**OPTIMISATION DE LA FORMULATION ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET
CHIMIQUES DE LA COLLE DEXTRINE**

MÉMOIRE PRÉSENTÉ

**COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN SCIENCES ET GENIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES**

**PAR
RIMA HAMEL**

MARS 2026

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
MAÎTRISE EN SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Direction de recherche :

Éric Loranger

Prénom et nom

directeur de recherche

Julien Bras

Prénom et nom

codirecteur de recherche

Jury d'évaluation

Éric Loranger

Prénom et nom

directeur de recherche

François Brouillette

Prénom et nom

évaluateur interne

Benoit Bideau

Prénom et nom

évaluateur externe

Remerciements

Ce mémoire n'est pas seulement l'aboutissement d'un travail scientifique ; il est aussi le témoin d'un parcours fait d'obstacles, de doutes, de rencontres décisives et de soutiens discrets, mais essentiels. Il n'aurait jamais vu le jour sans la contribution des personnes qui, chacune à leur manière, ont rendu ce chemin possible.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de recherche, Pr. Éric Loranger, qui m'a accompagnée bien au-delà du cadre scientifique. Il m'a d'abord aidée à réussir mon arrivée dans un contexte personnel et académique marqué par de nombreuses difficultés. Puis il a su m'offrir une bienveillance constante, une écoute réelle et une confiance qui m'ont permis d'avancer lorsque tout semblait fragile. Sa rigueur scientifique, alliée à son humanité, a constitué un pilier dans le cadre de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Pr. Julien Bras, mon co-directeur de recherche, pour la confiance qu'il m'a accordée et l'espace qu'il m'a offert dans le cadre de ma double diplomation. Je suis également reconnaissant envers l'ensemble de l'équipe de Grenoble INP Pagora, avec laquelle j'ai eu l'opportunité de terminer mon master. Cette continuité académique et humaine a marqué mon parcours.

Je tiens aussi à remercier Pr. Bruno Chabot pour la qualité de son enseignement et pour les indications précieuses qu'il m'a fournies, particulièrement pendant la phase de modélisation et d'analyse statistique sous JMP®, qui ont grandement contribué au succès de ce projet.

Je souhaite également à remercier Badredine Berfai, qui m'a apporté son aide sans conditions, sa présence a été un soutien constant, particulièrement dans les moments où la fatigue, le doute et le découragement prenaient le dessus. Il a su m'encourager lorsque j'ai baissé les bras, et me redonner l'énergie nécessaire pour continuer. Un immense merci à Isabelle Boulan, technicienne de laboratoire, pour sa disponibilité exceptionnelle, son efficacité et sa capacité à trouver une solution. Grâce à elle, aucune étape expérimentale

n'a connu d'échec. Son engagement quotidien et son refus de dire « non » ont contribué de manière significative à l'avancement de ce projet.

Je tiens également à remercier Pr. Simon Barnabé, pour m'avoir permis de participer à plusieurs événements et séminaires, qui ont enrichi ma formation bien au-delà du laboratoire et contribué à élargir ma vision scientifique et professionnelle.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers l'équipe du Réseau québécois sur l'énergie intelligente, et plus particulièrement Souad Tab et Claudie Beaudoin, pour leur contribution essentielle à mon développement en communication et en vulgarisation scientifique, ainsi que pour m'a permis de découvrir un réseau dynamique et enrichissant.

Enfin, je tiens à remercier mes collègues de laboratoire, Valérie et Caroline, pour leur accueil dès mon arrivée, leur bienveillance et l'atmosphère humaine et collaborative qu'elles ont su instaurer.

Je dois bien plus que des mots à toutes ces personnes, et ce mémoire porte aussi leur empreinte.

Dédicaces

À Dieu,

Pour cette promesse que toute épreuve porte en elle la facilité.

À mon père, Tahar,

*Mon premier exemple de sérieux, de rigueur et de travail.
Grâce à ta droiture, j'ai appris la ténacité et le sens de l'effort.*

À ma mère, Fawzia,

*Qui m'a appris la force du cœur et la générosité de l'âme.
Son affection et son courage me suivent en chaque instant.*

Grâce à vous deux,

Je suis maintenant celle que je suis devenue.

*Ce chemin entre l'Algérie, Grenoble et Trois-Rivières,
Jalonné de départs, d'adaptations et de dépassements,
M'a appris à m'épanouir en dehors de ma terre natale.*

Mes chères sœurs Oumelkheir, Nadjat et Imane,

*Je resterai toujours votre petite sœur, celle qui trouve dans vos regards de la force, de la
protection et de la complicité.*

Chers neveux et nièces,

*Je me sens la personne la plus chanceuse du monde grâce à vous, car vos sourires
rendent tous mes efforts plus doux et plus significatifs.*

À mon amie la plus chère, Imane,

*Confidente sans fin, oreille attentive et présence constante,
Avec qui mes doléances ne s'épuisent jamais et trouvent toujours écho.*

*Et enfin, à toutes les personnes
Qui, volontairement ou non,
Ont fait que la force s'est imposée à moi.*

*Un grand **MERCI***

Résumé

Ce travail de recherche vise à optimiser une colle industrielle à base de dextrine utilisée pour fabriquer des tubes en carton. Elle vise à optimiser les performances des adhésifs dans un contexte de transition vers des solutions plus durables, tout en réduisant l'utilisation d'additifs potentiellement préoccupants, tels que le borax.

Dans un premier temps, une analyse approfondie de la littérature a permis de comprendre les mécanismes d'adhérence des colles à base d'amidon, le rôle du borax dans la réticulation des polysaccharides, ainsi que les limites associées à son utilisation en contexte industriel. Sur cette base, une phase expérimentale préliminaire a été menée pour analyser la formulation industrielle de référence. Un test de tack simple, reproductible et adapté aux contraintes industrielles a été développé et validé en collaboration avec l'entreprise partenaire.

Par la suite, une optimisation de la formulation a été réalisée à l'aide d'un plan composite centré (CCD), ce qui nous a permis d'analyser l'impact des principaux constituants de la colle sur la viscosité, le tack et la décantation. Le modèle polynomial de second ordre obtenu s'est révélé fiable et prédictif, comme en témoignent les analyses statistiques et les essais de validation expérimentale.

En parallèle, plusieurs alternatives au borax ont été étudiées, notamment des sels d'aluminium, des agents chélatants, des charges minérales modifiées, des silanes et des systèmes à base de nanocellulose. Les résultats ont mis en évidence les limites physico-chimiques de la plupart de ces solutions. Parmi les différents systèmes évalués, seul l'aluminate de potassium a démontré sa capacité à remplacer efficacement la fonction réticulante du borax dans la formule optimisée, en renforçant simultanément la stabilité à long terme de la colle.

Mots-clés : colle dextrine, viscosité, tack, plan composite centré (CCD), aluminate de potassium.

Abstract

This research work aims to optimize an industrial dextrin-based adhesive used in the manufacturing of paperboard tubes. It focuses on improving adhesive performance in the context of a transition toward more sustainable solutions, while reducing the use of potentially hazardous additives such as borax.

First, a comprehensive literature review was conducted to understand the adhesion mechanisms of starch-based adhesives, the role of borax in polysaccharide crosslinking, and the limitations associated with its use in industrial applications. Based on this analysis, a preliminary experimental phase was carried out to characterize the reference industrial formulation. A simple, reproducible tack test adapted to industrial constraints was developed and validated in collaboration with the industrial partner.

Subsequently, formulation optimization was performed using a Central Composite Design (CCD), allowing the evaluation of the influence of key adhesive components on viscosity, tack, and sedimentation. The resulting second-order polynomial model proved to be reliable and predictive, as confirmed by statistical analyses and experimental validation tests.

In parallel, several alternatives to borax were investigated, including aluminum salts, chelating agents, modified mineral fillers, silanes, and nanocellulose-based systems. The results highlighted the chemical and colloidal limitations of most of these approaches. Among the evaluated systems, only potassium aluminate demonstrated the ability to effectively replicate the crosslinking function of borax in the optimized formulation, while simultaneously enhancing the long-term stability of the adhesive.

Keywords: dextrin-based adhesive, viscosity, tack, Central Composite Design (CCD), potassium aluminate

Table des Matières

Remerciements	i
Dédicaces	iii
Résumé	v
Abstract	vi
Table des Matières	vii
Liste des Figures	xii
Liste des Tableaux	xvi
Liste des Équations	xvii
Liste des Abréviations.....	xviii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte.....	1
1.2 Originalité de la recherche.....	4
1.3 Objectifs.....	5
1.4 Hypothèse de recherche.....	6
1.5 Organisation du mémoire	7
Chapitre 2 - Revue de littérature.....	8
2.1 Tubes en carton spiralés : histoire, méthodes de fabrication et normes d'adhésion.....	8
2.2 Technique de spiralage et rôle de l'adhésif	10
2.3 Les Colles et adhésifs	12
2.3.1 Définition et principales catégories de colles.....	12
2.3.2 Applications industrielles des colles.....	16

2.3.3	Colles pour papier et carton : familles, utilisations et applications dans l'industrie.....	17
2.4	Amidon.....	18
2.4.1	Structure et propriétés physiques et chimique de l'amidon.....	20
2.4.2	Comportement thermique de l'amidon.....	22
2.5	Maltodextrine.....	27
2.5.1	Propriétés des maltodextrines.....	29
2.6	Borax.....	30
2.6.1	Réaction du borax avec la maltodextrine.....	32
2.6.2	Rôle du borax dans les colles à base d'amidon.....	33
2.6.3	Limites et réglementations liées au borax.....	34
2.7	Innovations récentes dans les colles à base d'amidon.....	35
2.8	Le design d'expériences (DOE).....	38
2.8.1	Sélection des facteurs.....	39
2.8.2	La méthodologie de surface de réponse (RSM).....	41
2.8.3	Substitution du borax dans les colles à base de dextrine.....	42
Chapitre 3 - Matériel et méthodes.....		47
3.1	Matériel.....	47
3.1.1	Maltodextrine (Clintose® CR10, ADM).....	47
3.1.2	Carbonate de calcium (OMYACARB®).....	48
3.1.3	Borax pentahydraté.....	48
3.1.4	Agent dispersant.....	48
3.2	Réactifs utilisés pour la substitution du borax.....	49
3.3	Méthodologie.....	51
3.3.1	Formulation de la colle.....	51
3.3.2	Protocole expérimental préliminaire.....	52
3.3.3	Taux de solide.....	54
3.3.4	Viscosité apparente.....	55
3.3.5	Test de décantation.....	58
3.3.6	Réalisation de design expérimental à l'aide de JMP Pro.....	59

3.3.7	Variables mesurées (réponses)	62
3.3.8	Modèle mathématique et analyse statistique	63
3.3.9	Essai de substitutions du borax.....	65
3.3.9.1	Remplacement du borax par le sulfate d'aluminium (alun)	65
3.3.9.2	Ajout d'EDTA en présence d'alun (complexation d'aluminium)	65
3.3.9.3	Remplacement de CaCO ₃ par le talc et le borax par le sulfate d'aluminium	66
3.3.9.4	Remplacement de CaCO ₃ par le kaolin et le borax par le sulfate d'aluminium.....	66
3.3.9.5	Remplacement du borax par l'EDTA seul	66
3.3.9.6	Substitution du borax par le nanofibrilles de cellulose TOCN (réticulation physique)	67
3.3.9.7	Substitution du borax par le TEOS (tétraéthylorthosilicate)	67
3.3.9.8	Substitution du borax par le silane aminé (APTES)	68
3.3.9.9	Substitution du borax par l'aluminate de potassium (KAlO ₂).....	68
Chapitre 4 - Résultats préliminaires.....		69
4.1	Vitesses de mélange	69
4.1.1	Viscosité.....	69
4.1.2	Taux de solides	70
4.1.3	Décantation après 7 et 15 jours	71
4.2	Température de l'eau	72
4.2.1	Viscosité.....	72
4.2.2	Taux de solides	73
4.2.3	Décantation après 7 et 15 jours	74
4.3	Temps de mélange.....	75
4.3.1	Viscosité.....	75
4.3.2	Taux de solides	76

4.3.3	Décantation après 7 et 15 jours	77
4.4	Quantité d'eau	78
4.4.1	Viscosité.....	79
4.4.2	Taux de solides	79
4.4.3	Décantation après 7 et 15 jours	80
4.5	Quantité de Maltodextrine	81
4.5.1	Viscosité.....	81
4.5.2	Taux de solides	82
4.5.3	Décantation après 7 et 15 jours	83
4.6	Quantité du dispersant	84
4.6.1	Viscosité.....	84
4.6.2	Taux de solides	85
4.6.3	Décantation après 7 et 15 jours	86
4.7	Quantité de Carbonate de Calcium.....	87
4.7.1	Viscosité.....	88
4.7.2	Taux de solides	88
4.7.3	Décantation après 7 et 15 jours	89
4.8	Quantité de Borax.....	91
4.8.1	Viscosité.....	91
4.8.2	Taux de solides	92
4.8.3	Décantation après 7 et 15 jours	93
4.9	Synthèse des effets de variation de la recette de fabrication	94
4.10	Mesure de l'adhésivité de la colle	95
4.10.1	Évolution du protocole de mesure de l'adhésivité de la colle	95
4.10.2	Le protocole final du test d'adhésion maison.....	97
4.10.3	Nouveau protocole d'adhésion avec l'appareil Scott Bond	99
Chapitre 5 - Résultats et discussions.....		105
5.1	Analyse statistique.....	105
5.1.1	Interprétations statistiques des modèles et d'ANOVA des résultats JMP	105

5.1.1.1	Viscosité.....	105
5.1.1.2	Décantation après 7 jours	109
5.1.1.3	Décantation à 15 jours.....	111
5.1.1.4	Tack.....	114
5.1.2	Profileur de prévision de JMP	117
5.2	Essais de substitution de borax	124
5.2.1	Systèmes à base de sulfate d'aluminium.....	125
5.2.2	Systèmes à base de sulfate d'aluminium avec l'EDTA.....	126
5.2.3	Systèmes à base de sulfate d'aluminium avec le talc	128
5.2.4	Systèmes à base de sulfate d'aluminium avec le Kaolin	128
5.2.5	Systèmes à base de sulfate d'aluminium avec le Kaolin et le Talc	129
5.2.6	Systèmes à base d'EDTA seulement	129
5.2.7	Système à base de nanofibrilles de cellulose TOCN (réticulation physique)	130
5.2.8	Systèmes à base de TEOS.....	131
5.2.9	Systèmes à base de APTES.....	132
5.2.10	Systèmes à base d'Aluminate de potassium.....	133
Chapitre 6 - Conclusions.....		137
Bibliographie.....		141

Liste des Figures

Figure 1.1. Localisation des usines d'Abzac et des institutions académiques partenaires (UQTR et Grenoble INP-Pagora)	3
Figure 2.1. Historique et évolution des tubes en carton	8
Figure 2.2. Schéma d'Enroulement en spirale de tubes en carton	10
Figure 2.3. Structure de l'amidon (Amylose, Amylopectine) [42]	19
Figure 2.4. Structure de l'amylose et l'amylopectine [67]	21
Figure 2.5. Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon d'après Jenkins et Donald [76]	22
Figure 2.6. Évolution de la viscosité de l'amidon en fonction de la température [84].....	26
Figure 2.7. Structure chimique de la maltodextrine [91].....	27
Figure 2.8. Borax en poudre.....	31
Figure 3.1. Bain thermique pour la formulation de la colle.....	51
Figure 3.2. Proportion de la formulation de la colle.....	52
Figure 3.3. La colle (a) après le séchage (b) avant le séchage	55
Figure 3.4. Rhéomètre Stresstech oscillatoire.....	56
Figure 3.5. le double cylindre concentrique de 25mm de diamètre [166].....	57
Figure 3.6. Courbe de la Contrainte de Cisaillement en fonction de Taux de Cisaillement	58
Figure 3.7. Analyse visuelle de taux de décantation pour différents échantillons de la colle	59
Figure 3.8. L'ensemble des points du plan CCD	61
Figure 4.1. Effet des vitesses de mélange sur la viscosité des colles dextrine.....	70
Figure 4.2. Effet des vitesses de mélange sur le taux de solides des colles dextrine	70
Figure 4.3. Effet des vitesses de mélange sur la décantation des colles dextrine	71
Figure 4.4. Effet de la température de l'eau sur la viscosité des formulations de colle dextrine	72
Figure 4.5. Effet de la température de l'eau sur le taux de solides des formulations de colle dextrine.....	73

Figure 4.6. Effet de la température de l'eau sur la décantation des formulations de colle dextrine	74
Figure 4.7. Effet du temps de mélange sur la viscosité des formulations de colle dextrine.....	76
Figure 4.8. Effet du temps de mélange sur le taux de solides des formulations de colle dextrine	77
Figure 4.9. Effet du temps de mélange sur la décantation des formulations de colle dextrine.....	78
Figure 4.10. Effet de la Variation de la Quantité d'Eau sur la Viscosité des Formulations de Colle Dextrine.....	79
Figure 4.11. Effet de la Variation de la Quantité d'Eau sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine.....	80
Figure 4.12. Effet de la Variation de la Quantité d'Eau sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine.....	80
Figure 4.13. Effet de la variation de la quantité de maltodextrine sur la Viscosité des Formulations de colle dextrine	82
Figure 4.14. Effet de la Variation de la Quantité de Maltodextrine sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine	83
Figure 4.15. Effet de la Variation de la Quantité de Maltodextrine sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine	83
Figure 4.16. Effet de la Variation de la Quantité de dispersant sur la Viscosité des Formulations de Colle Dextrine.....	85
Figure 4.17. Effet de la Variation de la Quantité de dispersant sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine	86
Figure 4.18. Effet de la Variation de la Quantité de dispersant sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine.....	87
Figure 4.19. Effet de la Variation de la quantité de CaCO ₃ sur la Viscosité des Formulations de Colle Dextrine.....	88

Figure 4.20. Effet de la Variation de la quantité de CaCO_3 sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine.....	89
Figure 4.21. Effet de la Variation de la quantité de CaCO_3 sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine.....	89
Figure 4.22. Colle avec 0% de CaCO_3	90
Figure 4.23.Effet de la Variation de la quantité de Borax sur la Viscosité des Formulations de Colle Dextrine.....	91
Figure 4.24. Colle B0 avec 0% de Borax.....	92
Figure 4.25.Effet de la Variation de la quantité de Borax sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine.....	93
Figure 4.26. Effet de la Variation de la quantité de Borax sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine.....	94
Figure 4.27. Substrats utilisés pour le test d'adhésion.....	96
Figure 4.28. Déstructuration du papier lustré.....	97
Figure 4.29. Représentation des étapes de test d'adhésion.....	97
Figure 4.30. Test de mesure maison du tack.....	98
Figure 4.31. Tests préliminaires de mesure maison du tack	99
Figure 4.32. Appareil Scott bond	99
Figure 4.33. Protocole du test tack	100
Figure 4.34. Comparaison de l'énergie d'adhésion moyenne des formulations de colle modifiées.....	102
Figure 4.35. Histogramme des valeurs de tack pour la colle industrielle Abzac	104
Figure 5.1. Analyse des résidus du modèle de viscosité.....	108
Figure 5.2. Analyse des résidus du modèle de tack.....	117
Figure 5.3. Profileur de prévision de JMP	118
Figure 5.4. Les réponses prévues avec les valeurs expérimentales obtenues en laboratoire.....	121
Figure 5.5. Comparaison entre la colle optimisée à la colle de référence	122

Figure 5.6. Les caractéristiques de trois colles différentes, fabriquées avec trois mélangeurs distincts.....	123
Figure 5.7. Comparaison de la colle référence formulé avec le borax et avec aluminate de potassium	134
Figure 5.8. Comparaison de la colle optimisée formulé avec le borax et avec aluminate de potassium	135

Liste des Tableaux

Tableau 2.1. Synthèse des colles industrielles (synthétiques et naturels).....	14
Tableau 2.2. Plage des réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ce projet	40
Tableau 3.1. Liste des réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ce projet	47
Tableau 3.2. Liste des réactifs et produits chimiques utilisés pour la substitution du borax.....	50
Tableau 3.3. Variation des paramètres opératoire pour la colle référence.....	53
Tableau 3.4. Variation massique des constituant de la colle référence	53
Tableau 3.5. Structure du plan d'expériences central composite (CCD) pour l'optimisation de la formulation de la colle dextrine	60
Tableau 3.6. Le coût en monnaie par kilogramme pour chaque constituant de la colle	63
Tableau 4.1. Résumé des effets des paramètres et concentrations des constituants sur la viscosité, le taux de solides et la décantation.....	95
Tableau 5.1. Le modèle complet de la viscosité	106
Tableau 5.2. Le modèle réduit de viscosité.....	107
Tableau 5.3. Le modèle complet de la décantation après 7 jours.....	110
Tableau 5.4. Le modèle réduit de la décantation après 7 jours	111
Tableau 5.5. Les résultats du modèle complet pour la décantation après 15 jours	112
Tableau 5.6. Le modèle réduit de décantation sur 15 jours	113
Tableau 5.7. Le modèle complet de tack	114
Tableau 5.8. Le modèle réduit pour le tack.....	115
Tableau 5.9. Les résultats expérimentaux obtenus pour l'ensemble des essais de substitution du borax.....	125

Liste des Équations

$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightarrow 2OH^- + 2OH^- + 4B(OH)_3$	
(2.1).....	32
$Na + OH^- + B(OH)_3 \rightarrow Na + B(OH)_4^-$	
(2.2).....	32
$Na + B(OH)_4^- + amidon - OH \rightarrow Na + amidon - O - BOH_3 -$	
$+H_2O$ (2.3).....	32
$Na + amidon - O - BOH_3 - amidon' - OH \rightarrow Na + amidon - O -$	
$BOH_2 - O - amidon' + H_2O$	
(2.4).....	32
Taux de solide % = $m_3 - m_1 m_2 - m_1 \cdot 100$	
(3.1).....	54
Viscosité = Contrainte de cisaillement / taux de cisaillement = $\tau \gamma$	
3.2).....	55
Viscosité moyenne = Pente 1 + Pente2 + Pente33	
(3.3).....	57
$L_7 = L_0 - L_7 L_0 \cdot 100$	
(3.4).....	58
$L_{15} = L_0 - L_{15} L_0 \cdot 100$	
(3.5).....	58
$Al_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H +$	
(5.1).....	126
$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$	
(5.2).....	126
$KAlO_2 + 2H_2O \rightarrow K + Al(OH)_4^-$	
(5.3).....	133

Liste des Abréviations

ACS	<i>American Chemical Society (Société américaine de chimie)</i>
ADM	<i>Archer Daniels Midland</i>
AKD	<i>Dimère de cétène alkylé (Alkyl Ketene Dimer)</i>
ANOVA	<i>Analyse de la variance</i>
APTES	<i>(3-aminopropyl)triéthoxysilane</i>
ASA	<i>Anhydride succinique alkylé (Alkenyl Succinic Anhydride)</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AZC	<i>Complexe aluminium-zirconium</i>
CCD	<i>Plan central composite (Central Composite Design)</i>
DE	<i>Équivalent dextrose (Dextrose Equivalent)</i>
DL	<i>Limite de détection</i>
DOE	<i>Plan d'expériences (Design of Experiments)</i>
EDTA	<i>Acide éthylènediaminetétraacétique</i>
ECHA	<i>Agence européenne des produits chimiques</i>
EPA	<i>Agence de protection de l'environnement (États-Unis)</i>
EVA	<i>Copolymère éthylène-acétate de vinyle</i>
HBS	<i>Force de liaison hydrogène (Hydrogen Bond Strength)</i>
MFC	<i>Cellulose microfibrillée</i>
MW	<i>Masse molaire</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology (États-Unis)</i>
OFAT	<i>Méthode « un facteur à la fois » (One Factor At a Time)</i>
PBAT	<i>Poly(butylène adipate-téréphtalate)</i>
PLA	<i>Acide polylactique</i>
PSA	<i>Adhésif sensible à la pression (Pressure Sensitive Adhesive)</i>
PTFE	<i>Polytétrafluoroéthylène</i>
PVA	<i>Poly(acétate de vinyle)</i>

REACH	<i>Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques</i>
RSM	<i>Méthodologie des surfaces de réponse (Response Surface Methodology)</i>
SO	<i>Oxydation de surface</i>
SVHC	<i>Substances extrêmement préoccupantes</i>
TEOS	<i>Orthosilicate de tétraéthyle</i>
TEMPO	<i>2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle</i>
TOCN	<i>Nanofibres de cellulose oxydées TEMPO</i>
UV	<i>Ultraviolet</i>

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte

L'industrie de l'emballage est un des principaux utilisateurs de colles et adhésifs à l'échelle mondiale, ces produits étant indispensables dans les processus d'assemblage et de production d'emballages. Selon les estimations, le marché mondial des colles pour l'emballage et l'étiquetage était projeté atteindre 7,2 millions de tonnes, environ 21,6 milliards USD d'ici 2025. Et prévoit une croissance à un taux de 3,5 %, pour s'établir à 25,7 milliards USD d'ici 2030. L'emballage représente l'application finale majeure, avec 40% de la consommation totale d'adhésifs [1].

L'industrie canadienne de l'emballage, notamment le secteur du carton, représente un marché important pour les adhésifs à base d'amidon, qui sont employés tant pour la production (ondulé, tubes/mandrins, contenants, étiquettes) que pour l'assemblage. En 2022, les fabricants canadiens de contenants en carton ont enregistré des revenus d'environ 7,9 milliards de dollars, soit une augmentation de 1,6 milliard de dollars par rapport à 2019, avant la pandémie de COVID-19. Cette valeur correspond à une hausse de 84,4 % par rapport à celle de l'année 2012, principalement localisées en Ontario et au Québec [2]. Ce chiffre met en évidence l'importance économique de ce secteur ainsi que la force de la demande pour des solutions d'emballage à base de fibres recyclables. Cela entraîne une demande élevée d'adhésifs pour l'emballage au niveau régional. Dans ce cadre, optimiser l'efficacité des adhésifs utilisés pour l'emballage représente un défi économique et écologique pour le secteur industriel.

Dans le domaine des adhésifs pour emballages, les colles à base d'amidon, en particulier les colles dextrine (amidon modifié), tiennent une position dominante. Ces adhésifs naturels sont couramment utilisés pour l'assemblage des produits à base de cellulose grâce à leur performance de collage sur des matériaux poreux, leur coût modeste et leur recyclabilité simplifiée (biodégradables, non toxiques et facilement repulpables lors du

recyclage du papier) [3]. Par ailleurs, la fabrication de tubes en carton et de mandrins, qui sont utilisés dans une multitude de secteurs, repose presque entièrement sur des adhésifs à base d'amidon ou de dextrine pour assurer une excellente fixation du papier en plusieurs couches. Cependant, ces colles naturelles posent plusieurs défis d'ordre technique. D'un côté, leur stabilité peut manquer, la viscosité de la colle d'amidon change avec le temps en raison des processus de rétrogradation de l'amylose, ce qui pourrait provoquer un épaissement ou une gélification imprévisible [4]. Par ailleurs, les colles d'amidon sont sujettes à la décantation lors de leur stockage, créant une phase sédimentaire qui requiert un brassage constant pour assurer une dispersion uniforme. Ces instabilités rendent le transport et le stockage des colles plus complexes, et pourraient entraîner une diminution de leur capacité adhésive si la formulation n'est pas optimisée. De plus, les colles à base d'amidon ont une faible résistance à l'eau. Il est donc essentiel d'améliorer ces caractéristiques pour assurer la qualité des produits d'emballage finaux et la fiabilité des processus industriels [5].

Pour surmonter certaines de ces contraintes, l'industrie utilise fréquemment des additifs spécifiques dans la formulation de colles à base d'amidon/dextrine comme le borax, ou tétraborate de sodium, un agent qui renforce les colles à l'amidon et est utilisé depuis de nombreuses années. Ces formulations modifiées au borax, grâce à leurs caractéristiques, présentent généralement une bonne résistance au vieillissement, une adhésion solide et un fonctionnement approprié avec les machines industrielles. Toutefois, l'utilisation du borax est actuellement contestée en raison de préoccupations liées à la santé et à l'environnement [6]. Dans certaines réglementations, les composés boratés sont considérés comme des substances toxiques pour la reproduction, et l'industrie s'efforce de réduire ou d'éliminer leur présence dans les produits [7]. Jusqu'à présent, aucune autre solution n'a réussi à supplanter le borax dans les adhésifs à base d'amidon industriel, malgré de nombreuses années de recherche. Son rôle polyvalent est difficile à reproduire. L'élaboration d'une colle plus durable à base d'amidon, sans borax ou avec une alternative écologique, constitue un enjeu technologique et environnemental majeur pour l'industrie.

C'est dans ce cadre à la fois local et mondial que s'inscrit le partenariat stratégique entre la société Abzac Canada et les établissements universitaires Université du Québec à Trois-Rivières et Grenoble INP-Pagora (Figure 1.1).

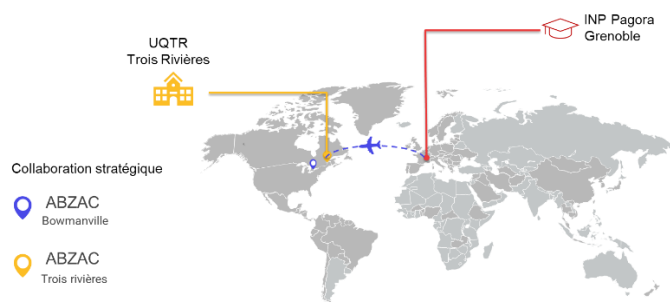


Figure 1.1. Localisation des usines d'Abzac et des institutions académiques partenaires (UQTR et Grenoble INP-Pagora)

Abzac, un des principaux acteurs canadiens et européens dans le domaine des tubes en carton et emballages, avec deux installations majeures au Canada l'une à Trois-Rivières au Québec et l'autre à Bowmanville en Ontario. Dans le but de créer des solutions d'emballage toujours plus écoresponsables, cette société a établi un partenariat avec l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I2E3) de l'UQTR ainsi qu'avec l'école d'ingénieurs Pagora experte en sciences du papier, Grenoble, France afin d'améliorer la colle dextrine utilisée dans la production de ses tubes en carton. Ce partenariat est rendu possible grâce au financement du programme Mitacs Accélération, qui encourage le partenariat entre la recherche et l'industrie au Canada. Cette démarche fait partie d'une stratégie plus vaste d'innovation régionale encouragée par les intervenants socio-économiques de Trois-Rivières, visant à remplacer les produits chimiques polluants par des alternatives biosourcées et à renforcer la compétitivité de l'industrie locale. Pour résumer, le projet de recherche répond à deux besoins majeurs du marché canadien tout d'abord, optimiser l'efficacité des colles en assurant leur performance dans les conditions concrètes de production canadienne) et, renforcer le caractère vert des adhésifs d'emballage en supprimant ou diminuant les additifs

problématiques, pour anticiper les futures contraintes réglementaires et environnementales.

1.2 Originalité de la recherche

Les recherches menées se distinguent par leur aspect pratique et innovant dans le secteur des colles industrielles d'origine biosourcées au Canada. D'abord, peu d'études ont spécifiquement porté sur l'optimisation des colles dextrine dans un contexte canadien jusqu'à présent. La littérature scientifique mondiale suggère plusieurs approches pour perfectionner les colles d'amidon. L'adaptation de ces derniers aux exigences particulières des producteurs canadiens d'emballage n'avait pas été examinée en détail. Deuxièmement, l'étude propose de combiner de manière innovante la performance industrielle et l'écoconception. Plutôt que de suivre les méthodes traditionnelles qui utilisent des additifs synthétiques sans tenir compte des enjeux environnementaux, chaque ajustement de la formulation est ici examiné à la lumière du développement durable. L'un des axes du projet concerne la réduction progressive du borax au profit d'alternatives plus sûres. Même si des solutions sans bore commencent à émerger sur le plan industriel, leur intégration dans des formulations de colles dextrine adaptées aux tubes en carton demeure encore limitée dans la littérature scientifique. . Finalement, le caractère transdisciplinaire (le génie des matériaux, la chimie et le génie mécanique) et collaboratif du projet représente un autre facteur d'originalité. La collaboration entre Abzac (acteur industriel axé sur les applications pratiques), l'UQTR (chercheurs en génie mécanique et biomatériaux de l'I2E3) et Grenoble INP-Pagora ajoute une dimension innovante en apportant au projet une compétence multidimensionnelle à la question. Cette coopération tripartite se caractérise par la direction conjointe d'étudiants chercheurs entre le Québec et la France. Et que les solutions élaborées seront non seulement validées scientifiquement en laboratoire, mais également directement applicables en usine. En résumé, le projet se distingue par sa contribution à l'amélioration des colles d'emballage biosourcées au Canada, en renforçant les liens entre les connaissances scientifiques et les besoins

industriels, sans prétendre à une rupture technologique complète, mais plutôt à une optimisation ciblée des formulations existantes.

1.3 Objectifs

L'objectif principal est d'améliorer la composition, les conditions de production et les caractéristiques physico-chimiques de la colle dextrine en contexte industriel, tout en respectant les standards environnementaux. Ce projet a pour objectif d'optimiser la colle dextrine produite à Trois-Rivières, utilisée sur place pour la confection de tubes en carton, et partiellement emballée puis envoyée vers l'usine de Bowmanville afin qu'il soit conforme aux exigences industrielles contemporaines. Cela comprend notamment de garantir que chaque lot de colle est conforme à la formule définie par le biais d'un contrôle qualité effectué en fin de préparation, l'augmentation de son efficacité adhésive sur une ligne à grande vitesse, la réduction de la décantation/sédimentation du produit lors du stockage, la garantie du maintien de son pouvoir collant après le transport, et l'amélioration de son impact environnemental. Il faut effectuer ces améliorations sans sacrifier la qualité du collage ni la compatibilité avec le processus industriel actuel.

Au regard des défis identifiés, trois objectifs précis sont visés afin d'accomplir l'objectif global :

- Mettre en place un système de contrôle qualité rigoureux pour assurer les performances de la colle sur chaque lot fabriqué, nous allons instaurer un système de contrôle qualité : un test d'adhésivité rapide à la fin de la préparation de la colle sera élaboré pour confirmer que chaque lot répond au niveau de tack demandé, garantissant ainsi que la recette a été correctement appliquée.
- A améliorer la stabilité de la colle pendant son entreposage et son utilisation. Plus précisément, cet objectif vise à renforcer la stabilité physico-chimique de la colle dextrine lors du stockage prolongé et face aux variations des conditions d'utilisation, afin d'en améliorer la fiabilité et la facilité d'utilisation en contexte industriel. Cet objectif se décline en trois sous-objectifs :

- Étudier l'influence des paramètres de formulation sur la stabilité de la colle, notamment en lien avec les phénomènes de décantation observés lors du stockage.
- Modéliser l'effet des facteurs de formulation majeurs à l'aide d'un plan d'expériences (DOE) réalisé avec le logiciel JMP[®], afin d'identifier les paramètres significatifs influençant la stabilité du système.
- Déterminer et valider les conditions de formulation permettant de minimiser la décantation et d'améliorer le tack de la colle.
- Développer une formulation plus durable en élaborant une formulation de colle plus respectueuse de l'environnement, en tenant compte des exigences réglementaires et sanitaires, tout en préservant les performances nécessaires lors de la production. Il s'agit principalement de réduire, voire d'éliminer, le borax dans la formulation de la colle dextrine.

1.4 Hypothèse de recherche

Les hypothèses formulées dans le cadre de cette recherche sont les suivantes :

- À la lumière du contexte et des objectifs énoncés, nous supposons que l'amélioration spécifiquement ciblée de la colle dextrine pourra allier les exigences industrielles et les critères environnementaux, compte tenu du contexte et des objectifs définis. On suppose spécifiquement que l'ajustement de la formule par l'emploi d'additifs alternatifs et la modification des paramètres physico-chimiques essentiels de la colle entraînera une amélioration simultanée des performances de collage et de la stabilité du produit (colle ne sédimentant pas, demeurant homogène et efficace malgré les conditions de stockage à froid ou prolongé).
- Il est également supposé que l'optimisation de la formulation permette d'obtenir une colle dextrine présentant des performances comparables à celles des colles conventionnelles boratées utilisées industriellement, tout en offrant une meilleure

compatibilité avec les exigences actuelles en matière de durabilité et de sécurité en contexte industriel.

1.5 Organisation du mémoire

Ce mémoire se compose de six chapitres, dont le chapitre d'introduction à présent représente le premier. Le Chapitre 2 propose une revue de littérature des connaissances scientifiques et techniques pertinentes : il traite de l'histoire et de la chimie des colles d'amidon/dextrine, de leurs usages dans l'industrie de l'emballage, ainsi que des recherches précédentes d'optimisation. Le Chapitre 3 détaille la méthodologie expérimentale du projet. Il détaille les matières premières utilisées, les procédures de préparation des colles dans un cadre expérimental, ainsi que les techniques d'analyse mises en place pour mesurer l'efficacité des formulations. Le Chapitre 4 présente les résultats expérimentaux préliminaires obtenus lors de l'examen des formulations de la colle à base de dextrine. Les premières expérimentations ont porté sur la caractérisation de diverses recettes basées sur des paramètres cruciaux tels que la viscosité, la décantation et les taux de solides. Ce chapitre présente également le développement d'un test de mesure du tack, mis au point afin d'évaluer les performances adhésives de la colle et de disposer d'un outil de suivi adapté à l'étude. Ces conclusions initiales offrent une base solide pour l'élaboration d'un design statistique d'amélioration dans le chapitre 5 de résultats et discussions. Simultanément, des formulations exemptes de borax ont été élaborées et évaluées pour vérifier leur conformité aux normes environnementales et réglementaires. Pour finir, le Chapitre 6 conclut le mémoire en résumant les principales découvertes de l'étude et en proposant des recommandations. On y analyse l'impact industriel des résultats et on propose des orientations pour les recherches à venir dans le but de poursuivre la dynamique d'innovation en matière de colles écologiques au Canada.

Chapitre 2 - Revue de littérature

2.1 Tubes en carton spiralés : histoire, méthodes de fabrication et normes d'adhésion

Les tubes en carton spiralés sont des éléments de forme cylindrique, habituellement beaucoup plus étendus que larges, qui servent d'emballages en papier. En fonction de l'application, ils peuvent être consolidés avec des éléments plastiques ou métalliques, mais demeurent principalement fabriqués en carton. Ces tubes, sont fréquemment utilisés dans l'industrie moderne et ont de nombreuses applications tant industrielles que destinées au grand public [8].

L'histoire de l'évolution des tubes en carton est étroitement associée à celle de la fabrication du papier et du carton à travers le temps. L'illustration 2.1 ci-dessous propose une ligne du temps récapitulative des jalons importants qui ont marqué l'évolution des tubes en carton

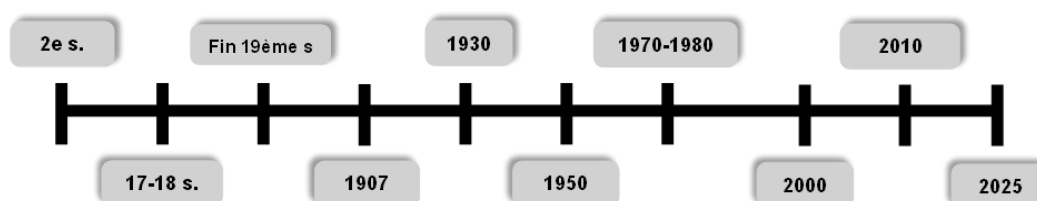


Figure 2.1. Historique et évolution des tubes en carton

Ile siècle avant J.-C. : Les premières versions du papier sont créées en Chine durant la dynastie Han. Selon Hunter (1978), aucun usage de tube n'était encore répertorié à cette période dans son ouvrage «Papermaking: The History and Technique of an Ancient Craft» [9]. Aux XVII^e-XVIII^e siècles : L'industrialisation de la production du papier en Europe rend le carton plus disponible, ce qui facilite la voie à de nouvelles utilisations et peut-être à l'apparition des premiers conteneurs cylindriques [10].

Vers la fin du XIXe siècle : Introduction des premiers tubes en carton destinés à des applications industrielles, notamment en tant que mandrins dans le domaine textile et pour divers types d'emballages [11]. En 1907 : Albert Jones crée le carton ondulé, renforçant la solidité des constructions en carton et pave la voie vers des tubes plus robustes et résistants [12]. Entre 1930 - 1940 : Lancement de la fabrication mécanique des tubes en carton. Les emballages en tubes spiralés sont utilisés dans divers secteurs (alimentaire, pharmaceutique, cosmétique), bénéficiant des premières technologies automatisées [13]. Dans les années 1950 : L'automatisation renforcée a permis d'optimiser les procédés de production. L'application industrielle des tubes se diversifie pour soutenir l'essor de la production manufacturière post-guerre [14]. Par la suite 1970-1980 : L'usage de colles à base de dextrine (amidon modifié) a été introduit en substitution des colles animales classiques, ce qui a permis d'améliorer l'impact environnemental et le coût de production des tubes. Ces colles à fort contenu solide diminuent le temps de séchage et favorisent des rythmes d'enroulement plus rapides [15].

A partir des années 2000 : Augmentation des inquiétudes écologiques. Les producteurs de tubes s'orientent largement vers l'utilisation de papiers recyclés et d'adhésifs plus écologiques, tout en travaillant sur des tubes entièrement biodégradables [16]. Cette tendance s'accroît dans les années 2010 avec l'utilisation de tubes entièrement recyclables et biodégradables s'est répandue sur le marché, en réaction à la demande grandissante pour des emballages respectueux de l'environnement [17].

Enfin, à l'horizon 2025, l'innovations anticipées dans le domaine de la personnalisation des tubes (formes spécifiques, impressions haute définition) et d'optimisation des performances techniques telles que la résistance à l'humidité et la rigidité mécanique [18]. Des avancées technologiques en cours, comme l'utilisation de revêtements biodégradables et le renforcement des matériaux, ont pour objectif d'améliorer la durabilité et la résistance à l'humidité des tubes en carton, ce qui pourrait étendre leur champ d'application [19].

2.2 Technique de spirilage et rôle de l'adhésif

La production de tubes en carton spiralés se fait par l'enroulement hélicoïdal de bandes de papier recouvertes de colle autour d'un cylindre central (Figure 2.2). La procédure de spirilage est continue, des bandes sont mobilisées et comprimées par des courroies sur un support fixe, en les tournant selon un angle déjà défini. Chaque couche de papier est enduite d'adhésif lors du processus de formation, l'empilement collé constitue immédiatement la paroi du tube il est souvent utilisé plusieurs couches de papier (allant de quelques pliages pour un petit tube léger à des dizaines pour les tubes industriels plus épais) pour obtenir l'épaisseur et la rigidité souhaitées. Après avoir été formé en continu, le tube est sectionné à la longueur désirée au niveau de l'extrémité du mandrin [20].

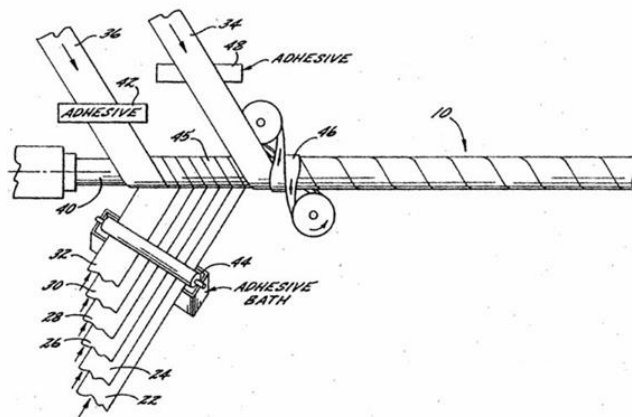


Figure 2.2. Schéma d'Enroulement en spirale de tubes en carton

Les colles généralement utilisées sont principalement à base d'eau (comme les colles amylicées telles que la dextrine, ou les émulsions synthétiques comme le PVA/vinylques), avec des formules souvent spécifiques à chaque fabricant. Elles sont couramment employées dans la transformation du papier et le bobinage du tube [21]. Dans le processus de spirilage, on opte pour des colles ayant une viscosité appropriée (ni trop liquides pour prévenir un excès d'absorption du papier, ni trop consistantes pour garantir une répartition uniforme) et une forte concentration en matières solides, favorisant un

séchage rapide. Effectivement, une colle à fort extrait sec contient moins d'eau à évaporer et développe son pouvoir adhésif plus rapidement, ce qui lui permet de résister aux vitesses de ligne élevées [22]. Un délai de prise extrêmement court (green bond) est recherché pour que le tube soit coupé immédiatement sans délamination ; c'est le critère essentiel des collages papetiers à grande cadence. L'application d'une force mécanique (par le biais de courroies ou de rouleaux presseurs) pendant le processus d'enroulement garantit une interaction étroite entre les plis et stimule l'infiltration de la colle dans les fibres du papier, renforçant ainsi l'adhérence. Cette pression extérieure aide à chasser l'air excédentaire et à permettre à la colle d'infiltrer la structure poreuse du papier, ce qui amplifie l'aire de contact et la puissance du collage [23]. De plus, le collage est influencé par le taux d'humidité du papier et les conditions environnantes : un papier excessivement sec peut absorber l'eau de la colle trop vite (risquant un séchage prématuré de la couche adhésive), alors qu'un papier ou une atmosphère trop humide peuvent ralentir le séchage et potentiellement diminuer l'adhérence initiale. Dans la pratique, les tubes sont fabriqués dans des conditions maîtrisées pour garantir une adhésion uniforme et instantanée [24, 25]. Il est important de mentionner que les colles standard de type spirilage (dextrine/PVAc non réticulée) sont principalement adaptées à un usage en milieu sec; leur sensibilité à l'eau est largement connue, ce qui explique la nécessité d'apporter des modifications si l'environnement est humide [26]. Dans le cadre d'applications en extérieur comme le coffrage de colonnes en béton, on utilise des poly(acétate de vinyle) réticulés (PVAc) réticulés ou des formulations modifiées couplées à des papiers fortement encollé à l'alkényl succinique anhydride (ASA) ou à la cétène dimère d'alkyle(AKD) afin de freiner la pénétration d'eau et maintenir la résistance mécanique dans un environnement humide [27].

2.3 Les Colles et adhésifs

2.3.1 Définition et principales catégories de colles

Une colle ou un adhésif est une substance non métallique capable d'assembler des matériaux par adhésion de surface. On appelle colle toute substance capable d'assembler solidement deux matériaux par adhésion de surface. Le terme colle est traditionnellement utilisé pour désigner les produits d'assemblage classiques, généralement d'origine naturelle (tels que les colles à base d'amidon ou de dextrine, les colles animales comme la colle de caséine, la colle de poisson, etc.), mais il s'applique également à certaines colles synthétiques courantes (comme les colles vinyliques blanches ou les colles caoutchouc ou latex) [28]. Le terme adhésif est réservé aux colles modernes et synthétiques qui proposent un collage plus durable. Par exemple, les adhésifs à base d'acrylique, les colles thermofusibles (hot-melt), les colles au polyuréthane, ou encore les adhésifs à pression (qui servent dans la fabrication de rubans et d'étiquettes autocollantes) sont tous compris dans cette classification [29]. Ces colles industrielles sont souvent conçues pour une adhésion durable, pouvant conserver un caractère collant constant (comme dans le cas des bandes auto-adhésives) ou, à l'inverse, devenir très rigides pour des montages structurels [30]. Dans l'usage courant, la distinction entre ces termes n'est pas toujours exacte. L'important, ce sont les principales catégories de colles, organisées soit en fonction de leur composition chimique, soit selon leur méthode de durcissement [31] en colles naturelles (ou biosourcées) se sont des colles provenant de sources animales (par exemple, les colles de peau, d'os, caséine) ou végétales (telles que l'amidon, la dextrine, les gommes végétales comme la gomme arabique, le latex naturel, etc.), ainsi que certains liants minéraux (comme le silicate de sodium, aussi connu sous le nom de « ciment liquide ») [21, 32]. Des colles synthétiques qui sont des adhésifs dérivés de la chimie, généralement composés de polymères synthétiques (résines thermoplastiques ou thermodurcissables). On peut citer parmi les différents types de colles : les colles vinyliques (basées sur une dispersion de poly(acétate de vinyle), également connue sous le nom de colle blanche classique), les colles époxy et polyuréthane (qui se solidifient via une réaction chimique),

les colles néoprène (colles contact pour le caoutchouc synthétique), les cyanoacrylates (également appelées super-glue instantanée), ainsi que les adhésifs acryliques, qu'ils soient en solution ou en film, les thermofusibles qui, après avoir été fondus à chaud, se resolidifient en refroidissant [33-35]. Le tableau 2.1 résume les principales familles de colles naturelles (biosourcées) et synthétiques, en présentant leurs caractéristiques générales.

Selon cette étude comparative, les colles synthétiques ont souvent l'avantage sur les naturelles en ce qui concerne les performances techniques (résistance, résistance aux intempéries, polyvalence). Elles ont conduit à la résolution des problèmes d'instabilité liés à l'eau chaude et aux micro-organismes qui entravaient précédemment les adhésifs d'origine animale et végétale. Cependant, elles ont un coût plus élevé et soulèvent des problématiques environnementales (ressources non renouvelables, recyclage complexe, etc.). Quant aux colles naturelles, elles présentent l'atout d'être inoffensives et de permettre un recyclage aisé des assemblages (par exemple, un carton collé à l'amidon peut être recyclé sans problème, la colle se dissolvant dans l'eau). Ils sont utilisés dans le cadre d'une stratégie de développement durable, à condition que leurs caractéristiques soient adéquates pour l'utilisation prévue.

Tableau 2.1. Synthèse des colles industrielles (synthétiques et naturels)

Famille d'adhésifs	Composition	Procédé	Avantages	Inconvénients	Usages	Réf
Adhésifs synthétiques						
Vinylique (PVAc)	Dispersion de poly(acétate de vinyle)	À froid, séchage par évaporation	Sans solvant, faible odeur, bon collage des substrats poreux	Thermoplastique, sensible à l'eau et à la chaleur	Menuiserie, papier, carton	[36, 37]
Thermofusibles	EVA, polyoléfinés ou polyamides + résines	À chaud (150–180 °C), prise rapide	Collage instantané, sans solvant, haute cadence	Tenue thermique limitée, adhésion réduite sur surfaces lisses	Caisses, étiquetage, packaging	[38]
Époxydes	Résines époxy + durcisseur	Système 2K, réaction chimique	Très haute résistance mécanique et chimique	Temps de prise, rigidité, préparation requise	Collages structuraux, métaux	[39]

Polyuréthane	Prépolymères isocyanates (1C/2C)	Durcissement par humidité	Polyvalents, élastiques, bonne tenue chimique	Sensibles à l'humidité, contraintes de sécurité	Bois, multi-matériaux	[40]
Acryliques (PSA)	Copolymères acryliques	À froid, UV ou thermique	Tack permanent, stabilité au vieillissement	Tenue thermique variable	Étiquettes, rubans, films	[41]
Les colles naturels						
Amidon, dextrine	Amidon naturel, dextrans, maltodextrine	À l'eau, séchage rapide	Biosourcés, biodégradable recyclables	Faible résistance à l'eau et à la chaleur	Carton ondulé, tubes, mandrins	[42]
Colle protéique	Caséine, protéines animales	À l'eau, parfois alcaline	Bonne adhésion sur substrats poreux	Sensibles à l'eau, odeur	Bois, papier	[43]
Minérale (silicate)	Silicate de sodium	Aqueuse	Inorganique stabilité thermique	Rigides, fragiles	Papier, carton technique	[44]

2.3.2 Applications industrielles des colles

Les adhésifs et colles ont une multitude d'applications dans divers secteurs de l'industrie comme le textile, des adhésifs sont employés pour l'enroulement et la fixation des tissus, fils ou rubans afin de les préserver des dommages pendant leur transport ou leur entreposage. Par exemple, nous utilisons parfois des points de colle ou du ruban adhésif pour éviter la débandade d'un rouleau de tissu pendant son transport. On emploie également des agents adhésifs (par exemple : des colles à base d'amidon) pour renforcer temporairement les fibres textiles lors du processus de tissage (application de la colle sur les fils) [45].

- 1) Le papier, le carton et les films plastiques. Les colles sont utilisées pour l'assemblage des cartons d'emballage, la fermeture des boîtes, la stratification de couches de papier ou de film plastique, et également pour la production d'étiquettes autocollantes, de rubans adhésifs, etc. Par exemple, les colles PVA (vinyliques blanches) sont souvent utilisées pour l'assemblage du carton du fait de leur capacité à créer une liaison solide en séchant à température ambiante. On apprécie aussi les colles thermofusibles (hot-melt) pour leur capacité à sceller rapidement les cartons (par exemple, les boîtes en carton ondulé), grâce à leur adhésion presque immédiate [46]. Construction (moulage du béton), des colles spécifiques sont employées pour simplifier certaines tâches. Un exemple serait l'usage de bâton de coffrage, placé sur les joints entre les panneaux de contreplaqué avant la bétonisation d'une dalle, dans le but d'assurer l'étanchéité et d'empêcher que le béton ne colle au coffrage. Ce processus sauvegarde le matériel et facilite le décoffrage, allongeant la longévité des panneaux. Il existe également des adhésifs structuraux (époxy, polyuréthane) pour la réparation ou l'assemblage de composants en béton ou pour le scellement de barres d'armature dans la maçonnerie.
- 2) Arts graphiques et publicité. Les adhésifs sont utilisés pour l'assemblage et la préservation des affiches, panneaux et éléments visuels. Par exemple, on applique

de la colle en spray ou des films adhésifs pour maroufler (appliquer à plat) une affiche sur du carton plume ou pour laminer une affiche avec un film plastique protecteur, ce qui permet son transport et sa réutilisation sans dommage. Par ailleurs, l'application publique requiert des adhésifs durables pour l'extérieur (des colles à base de cellulose destinées à la pose d'affiches publicitaires sur des panneaux, fréquemment appliquées au rouleau) [46].

- 3) Industrie pharmaceutique et cosmétique. Dans ces secteurs, les colles sont principalement utilisées pour l'emballage et l'étiquetage. Les emballages de médicaments ou de parfums sont fixés par collage plutôt que par couture ou agrafage. Les étiquettes des bouteilles sont revêtues d'une couche de colle (autocollants). Traditionnellement, on se servait de colle à base de caséine (provenant du lait) pour étiqueter les bouteilles en verre (telles que les bouteilles de bière), car cette dernière assure une bonne adhésion tout en facilitant leur désétiquetage lors du processus de recyclage. À l'heure actuelle, on utilise des colles acryliques ou synthétiques spécifiques conformes aux normes non toxiques pour l'emballage dans le secteur pharmaceutique et alimentaire. Il est également possible de mentionner les pansements et dispositifs médicaux adhésifs, qui emploient des colles conçues pour le contact cutané [47].

2.3.3 Colles pour papier et carton : familles, utilisations et applications dans l'industrie

La technique du collage a des origines qui remontent à plusieurs millénaires. Les premières indications de production de colles remontent à environ 8000 av. J.-C., et des restes d'adhésifs naturels datant de plus de 50 000 ans ont été découverts [48]. Durant la Préhistoire et le Néolithique, divers matériaux naturels étaient utilisés comme adhésifs tel que, les résines végétales (telles que les résines de conifères comme la poix, la résine de pistachier aussi connue sous le nom de mastic, la gomme d'acacia appelée gomme arabique ou encore le brai de bouleau obtenu par distillation d'écorce) et également des colles d'origine animale (comme les protéines de peau, de poisson ou encore le lait) [49].

Par exemple, dans l'Égypte antique (environ 2000 av. J.-C.), on employait de la gomme arabique comme agent fixatif pour les pigments des décorations des sarcophages, une information confirmée par des analyses spectroscopiques [50]. D'après la mythologie grecque, l'artisan Dédale serait même reconnu comme l'inventeur de la colle, ayant employé de la cire pour fixer les ailes d'Icare [51]. Au cours du XV^e siècle, grâce à l'avancement de l'imprimerie, l'usage des colles connaît une forte hausse : la production du papier nécessite alors une grande quantité de colle, et la qualité de ce dernier en est largement influencée [52]. Ultérieurement, la colle à base d'amidon (issue de la farine de blé ou de riz) gagne en popularité. En France, la fameuse colle Cléopâtre (qui a vu le jour dans les années 1930 et qui était très prisée dans les années 1970) était une colle blanche à base de farine et d'huile d'amande, comestible et très appréciée des écoliers. Ce type de colle végétale est encore utilisé de nos jours pour le collage des papiers (emballage, papier peint, etc. [53]. Son principal défaut réside dans sa faible durabilité : ces colles organiques se détériorent rapidement et nécessitent l'utilisation de conservateurs à grande échelle pour étendre leur performance [54]. Toutefois, la montée actuelle du packaging écologique suscite un regain d'intérêt pour ces formules biosourcées (renouvelables et biodégradables) dans le domaine de l'emballage [55]

2.4 Amidon

L'amidon, considéré comme le deuxième polysaccharide renouvelable le plus courant après la cellulose, est un polymère glucidique naturel d'une grande abondance [56]. Il se compose de longues séquences de glucose unies par des liaisons glycosidiques et détient à la terminaison de chaque macromolécule une fonction réductrice (hémiacétal/aldéhyde) apte à interagir chimiquement (Figure 2.3) [57].

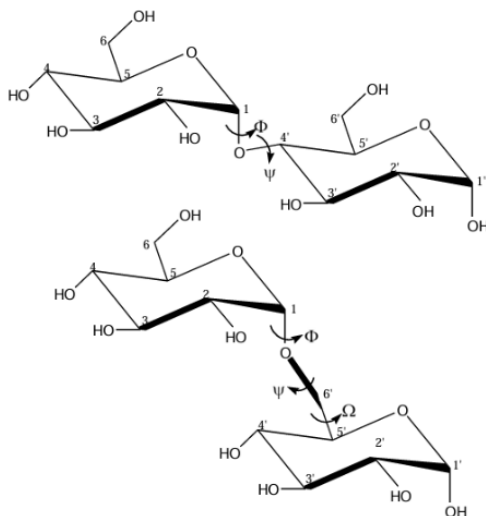


Figure 2.3. Structure de l'amidon (Amylose, Amylopectine) [42]

L'amidon, accessible et économique, est un élément fondamental dans divers domaines ; au sein de l'UE, environ 53 % de l'amidon utilisé est destiné à l'alimentation humaine, où il sert de texturant polyvalent (pour épaissir, gélifier ou comme liant). Dans le domaine de la cuisine et de l'industrie, l'amidon est utilisé pour épaissir les soupes et les sauces, gélifier les desserts et agir comme un agent liant dans des matrices reconstituées [58]. Il est utilisé comme édulcorant, agent de remplissage ou additif dans le secteur agroalimentaire, après avoir été hydrolysé en morceaux plus petits (maltodextrines, sirops) [59]. Mis à part l'utilisation alimentaire, l'amidon est utilisé dans les domaines de la papeterie, des adhésifs, du textile ou de la pharmacie. Son attrait est également dû à son caractère biodégradable et non toxique, qui le rend adapté pour les applications d'emballage et de films [60]. En dépit de ses avantages, l'amidon natif a plusieurs désavantages qui restreignent certaines de ses utilisations industrielles comme l'aspect opaque, les pâtes d'amidon non transformé créent des gels opaques lorsqu'elles refroidissent, la rétrogradation augmente la densité et l'opacité de ces gels, et il est courant d'appliquer des modifications pour améliorer la transparence des films ou pâtes [61].

- 1) Faible stabilité thermique et mécanique, les particules d'amidon ont une tendance à diminuer leur viscosité (désorganisation interne ; cisaillement) et à se dégrader

durant les traitements thermiques intenses et aux agitations mécaniques énergiques, provoquant une dégradation de la structure du gel (phénomène connu sous le nom de cassage de la pâte). Ceci restreint son application directe dans les processus industriels rigoureux sans modification préalable [62].

- 2) Instabilité à froid (rétrogradation). Les gels d'amidon se raffermissent et libèrent de l'eau (synérèse) lorsqu'ils sont conservés pendant une longue période à basse température, à cause de la rétrogradation des polymères amyloïdes. Ce processus, associé à la recombinaison progressive des chaînes, en particulier d'amylose, entraîne une texture non désirée. L'amidon natif non traité a une stabilité limitée face aux cycles de refroidissement et de congélation [63, 64]. Ces contraintes justifient la mise en œuvre d'amidons transformés dans le secteur industriel, pour optimiser la transparence des gels, la résistance aux conditions de production et la durabilité pendant l'entreposage.

L'industrie mondiale de l'amidon connaît une expansion constante, la consommation est évaluée à 134,5 millions de tonnes en 2022 et pourrait atteindre 199,8 millions de tonnes d'ici 2030, ce qui représente un taux de croissance annuel composé de 5,1 % sur les huit prochaines années. On prévoit une expansion au Canada (+3,7 %/an) pour la période 2022-2030 [65]. La majeure partie de la production de maïs-grain se trouve en Ontario et au Québec; par exemple, les prévisions des modèles divulguées par Statistique Canada pour 2024 placent l'Ontario en première position environ 9,6 millions de tonnes, avec le Québec estimé à environ 3,6 millions de tonnes [66].

2.4.1 Structure et propriétés physiques et chimique de l'amidon

L'amidon est un homopolysaccharide constitué uniquement d'unités de D-glucose cyclisées en forme de pyranose. Ces unités sont connectées majoritairement par des liaisons glycosidiques α -1,4, créant des chaînes linéaires, et rarement par des liaisons α -1,6 aux points de ramification [61]. Il est composé majoritairement de deux polymères qui sont l'amylose et l'amylopectine (Figure 2.4).

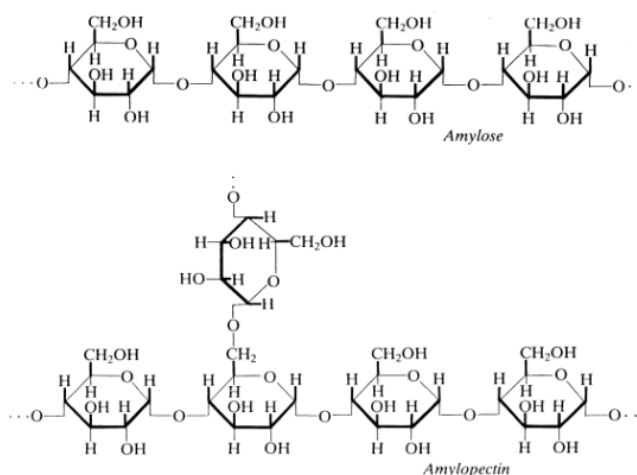


Figure 2.4. Structure de l'amylose et l'amylopectine [67]

Le ratio de ces deux éléments varie en fonction de la source botanique. Le standard de l'amidon contient généralement entre 20 et 30 % d'amylose pour une proportion de 70 à 80 % d'amylopectine [68]. L'amylose qui est formée essentiellement de chaînes linéaires d' α -D-glucose liées en $\alpha(1\rightarrow4)$. L'amylose peut présenter quelques ramifications mineures, cependant sa structure est généralement un long enchaînement linéaire. Son poids moléculaire moyen se situe aux alentours de 10^6 Da (équivalent à plusieurs milliers d'unités de glucose), et chaque molécule d'amylose ne dispose que d'une seule extrémité réductrice non liée. L'amylopectine est un polymère ramifié dont l'unité de base est une chaîne de glucose en $\alpha(1\rightarrow4)$ qui présente de nombreuses branches en $\alpha(1\rightarrow6)$ (environ 5 % des connexions) [69]. Il possède un poids moléculaire considérable (10^8 Da) et une structure arboresque qui présente de multiples branches non réductrices [69].

Cette composition a un impact significatif sur les caractéristiques fonctionnelles, l'amylose a tendance à gélifier et rétrograder, alors que l'amylopectine apporte viscosité et stabilité aux pâtes d'amidon [70]. L'amidon se présente sous forme de granules microscopiques, entreposés dans les organes de réserve des plantes, tels que les graines, les tubercules et les racines. La forme et la taille de ces granules d'amidon varient selon l'espèce végétale : pour le riz (transformé), ils sont généralement inférieurs à 10 μm , tandis

que pour la pomme de terre, ils peuvent atteindre environ 100 μm [71, 72]. Chaque granule se compose d'une disposition supramoléculaire de chaînes d'amylose et d'amylopectine structurée en couches concentriques (Figure 2.5). On observe des régions semi-cristallines (abondantes en amylopectine disposée en double-hélices) qui se succèdent à des zones amorphes (contient beaucoup d'amylose et de points de ramification) [73]. À l'état natif, l'amidon se présente comme une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. L'arrangement interne solide et les liaisons hydrogène entre les macromolécules empêchent leur dissolution à des températures basses [74]. Toutefois, dans un environnement aqueux, les granules d'amidon peuvent se dilater légèrement en absorbant de l'eau dans les zones amorphes du grain. Tant que la température n'est pas assez élevée pour détruire les cristallites d'amylopectine, ce gonflement réversible demeure modéré [75].

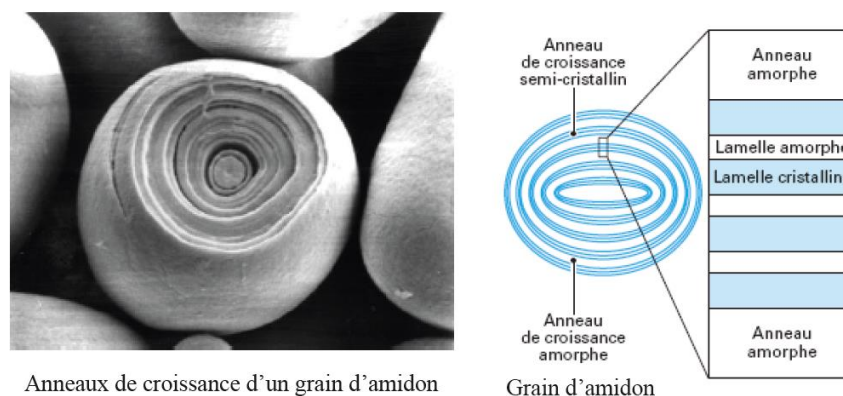


Figure 2.5. Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon d'après Jenkins et Donald [76]

2.4.2 Comportement thermique de l'amidon

Le comportement des grains d'amidon dépend de la température (Figure 2.6). En dessous de la température de gélatinisation, l'amidon ne crée pas de solution dans l'eau. Les granules non chauffés ne sont que faiblement imprégnés d'eau. À température ambiante, seul un léger gonflement réversible des grains est observé, sans libération notable de

polysaccharide dans la solution. Les liaisons hydrogène internes, particulièrement au sein des zones cristallines, demeurent préservées et donnent à l'amidon sa stabilité à basse température, l'eau froide ne libère pas l'amylose et ne perturbe pas la structure organisée du granule [77, 78]. Par conséquent, une suspension d'amidon brut reste laiteuse et les grains finissent par se déposer. Chaque type de botanique présente une capacité d'absorption légèrement différente, mais aucune ne produit de gélatine sans l'ajout de chaleur. Donc, à température ambiante, l'amidon est principalement insoluble, ce qui assure qu'il ne crée de viscosité qu'après avoir été cuit [64].

Quand une suspension d'amidon est chauffée en présence d'eau, les granules commencent à gélatiser progressivement. Ce processus commence à une température spécifique (qui varie en fonction de la source d'amidon, généralement entre 55 et 75 °C) et se déroule sur une plage de températures (tous les granules ne subissant pas la transition exactement simultanément [77, 78]).

La gélatinisation se réfère à une séquence de transformations physiques et chimiques qui se produisent dans le grain d'amidon, tout d'abord un gonflement accru et une rupture des cristallites surviennent lorsque la température dépasse la transition vitreuse des zones amorphes, les granules absorbent une grande quantité d'eau. L'eau s'immisce plus profondément dans la structure, entraînant un gonflement irréversible. Les zones cristallines de l'amylopectine voient leur structure se désorganiser (perte de biréfringence lors de l'observation au microscope polarisant), et les liaisons hydrogène intra-granulaires se brisent. La granularité initiale s'estompe progressivement : les grains les plus grands risquent d'éclater [79, 80]. L'amylose est lixiviée, ce qui entraîne sa libération hors de la structure cristalline, une portion de l'amylose (plus soluble) se répand hors du granule vers l'environnement aqueux. Cette amylose linéaire en solution joue un rôle majeur dans la viscosité de la suspension en créant une structure moléculaire visqueuse [61, 81].

Après le système se transforme en une pâte colloïdale dense. On utilise le terme « empois d'amidon » pour caractériser cette dispersion visqueuse intense à chaud. Durant la

gélatinisation, la viscosité augmente généralement de manière significative, ce qui indique une hydrosolubilisation partielle de l'amidon. Cette caractéristique est exploitée pour l'utilisation de l'amidon comme épaississant : à environ 70 °C, une quantité minimale d'amidon gélatinisé donne une texture dense aux préparations culinaires ou aux colles [78].

L'application d'un empois d'amidon chaud montre une forte capacité d'adhésion, surtout vis-à-vis des matériaux contenant de la cellulose. Les chaînes d'amylose et d'amylopectine, qui contiennent une grande quantité de groupes hydroxyles, forment des liaisons hydrogène performantes avec les surfaces du papier ou du carton, garantissant leur adhésion après séchage. Cette caractéristique est couramment utilisée dans les adhésifs à base d'amidon pour l'emballage (cartons ondulés, reliure, etc.) [26]. La température de gélatinisation est influencée par la source de l'amidon, son niveau d'humidité et la présence potentielle d'additifs. [64]. Par exemple, la gélatinisation de l'amidon de maïs se produit entre 62 et 72 °C, celle du blé entre 52 et 64 °C, tandis que celle de la pomme de terre a lieu autour de 58 à 68 °C. Au cours du processus de gélatinisation, on constate simultanément : l'élimination de la structure cristalline (disparition de la croix de Maltese lors de la microscopie), une hausse de la viscosité et de la conductivité, ainsi qu'un gonflement maximal des granules [80].

Quand la pâte d'amidon gélatinisé se refroidit, les polymères ont tendance à se réassembler naturellement pour reformer des zones structurées c'est ce que l'on appelle la rétrogradation. Cette procédure s'effectue en deux phases majeures, liées aux deux parties de l'amidon, initialement la gélification par l'amylose (à court terme). L'amylose, précédemment solubilisée et dispersée, commence à se réassembler dès le processus de refroidissement. Les longues chaînes d'amylose se positionnent de manière à créer de multiples liaisons hydrogène entre elles, ce qui conduit à l'établissement rapide d'un réseau en trois dimensions. Cela conduit à la formation d'un gel dense, habituellement de couleur blanche opaque et poreuse, qui retient l'eau ainsi que les autres éléments. Ce gel d'amylose se crée de quelques minutes à quelques heures suite à un refroidissement [81,

82]. Il donne à la préparation sa consistance (durcissement d'une crème pâtissière par exemple) ou l'élaboration d'une colle à base d'amidon (création d'un film sec). L'amylose peut se cristalliser soit en doubles hélices entre les chaînes d'amylose, soit en hélices simples qui sont complexées avec des lipides (cristaux de type V). Ensuite la rétrogradation de l'amylopectine (long terme), l'amylopectine, grâce à sa structure branchée, se réorganise plus lentement. Au cours de plusieurs jours à semaines, les ramifications d'amylopectine se rassemblent progressivement pour reformer des double-hélices et des microcristallites de type B (ou combinaison A/B) Ce phénomène de cristallisation graduelle entraîne un renforcement progressif du gel avec le temps : intensification de la consistance, évacuation d'eau (synérèse), et augmentation de l'opacité. C'est principalement l'amylopectine qui est responsable du rassissement du pain et des pâtisseries (où l'amylose avait déjà gélifié à court terme, l'amylopectine rétrograde sur plusieurs jours contribuant à l'endurcissement de la mie) [83].

La rétrogradation de l'amylopectine a lieu à température ambiante ou au frais (par exemple, le stockage à environ 4 °C favorise cette réaction pour l'amidon de blé) et se manifeste par une réduction de la pureté du gel et une tendance accrue à libérer de l'eau [82]. Pour faire simple, l'amylose induit une gélification rapide initiale lors du refroidissement, alors que l'amylopectine entraîne une cristallisation lente par la suite (voir figure 2.6).

Pour satisfaire aux normes industrielles (stabilité, efficacité, facilité d'utilisation), les amidons employés dans les colles sont généralement préalablement transformés par différentes méthodes physiques ou chimiques. Parmi les méthodes fréquemment utilisées, on compte : la précuisson (amidon pré-gélatinisé), l'hydrolyse partielle (dextrines), la fragmentation mécanique ou encore la modification chimique légère. Ces procédés génèrent des colles à base d'amidon qui présentent une solubilité améliorée dans l'eau froide (pour les amidons pré-gélatinisés ou dextrines), ce qui facilite la préparation de colles sans cuisson préalable; un meilleur tack (adhérence) et une évolution de viscosité plus maîtrisée, convenant aux machines d'encollage à grande vitesse [26].

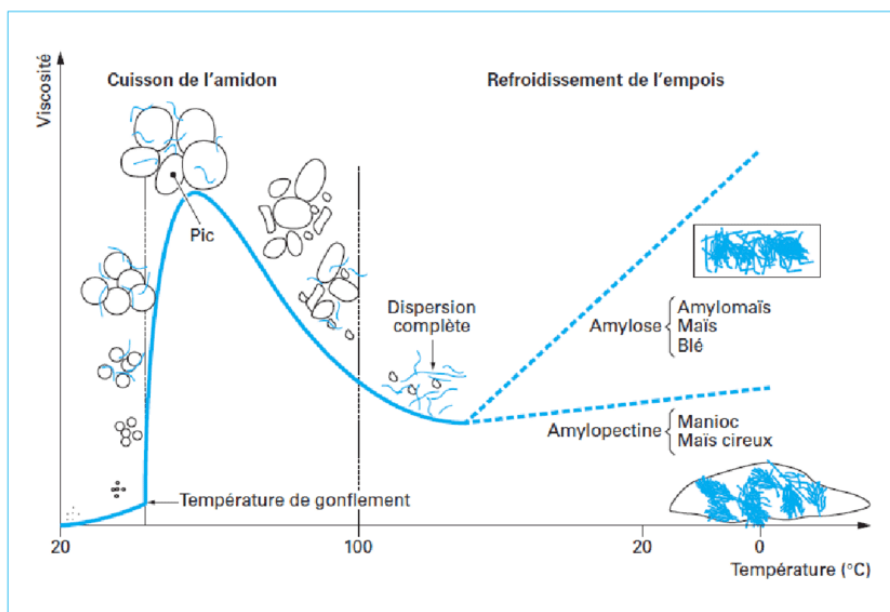


Figure 2.6. Évolution de la viscosité de l'amidon en fonction de la température [84]

La capacité à travailler avec des concentrations de solides plus importantes (généralement entre 20 et 35 % d'extrait sec) qu'avec l'amidon natif, ce qui diminue la durée du séchage et l'élimination de la colle. On peut ajuster la viscosité et les caractéristiques rhéologiques sur une vaste échelle, en modifiant le taux d'hydrolyse ou le niveau de réticulation [57, 85]. Par exemple, l'amidon pré-gélatinisé est un amidon qui a été cuit et ensuite réduit en poudre : il se mélange immédiatement à l'eau froide en créant une consistance gélatineuse, ce qui facilite la préparation d'une colle sans nécessité de cuisson [86].

Les dextrines sont le résultat d'une hydrolyse contrôlée de l'amidon (généralement par voie acide ou thermique) : elles présentent un poids moléculaire réduit, ce qui leur confère une texture moins visqueuse, plus stable et un séchage plus rapide. Cependant, les dextrines obtenues par une hydrolyse strictement acide ont tendance à être très linéaires et peuvent facilement passer par un processus de recristallisation (rétrogradation) [87]. C'est pour cette raison que l'hydrolyse enzymatique (via l' α -amylase) ou mixte (acide + enzyme) est privilégiée pour la production de dextrines/maltodextrines avec un équivalent de dextrose (DE) précis, qui présentent une stabilité satisfaisante lors du stockage [88, 89].

De plus, l'ajout d'une petite quantité d'agents de réticulation peut permettre la création de liaisons entre les chaînes, ce qui améliore la résistance à l'eau et la résistance une fois sec [90].

Ces changements visent à produire des colles d'amidon adaptées à l'industrie, assez fluides pour une application aisée, mais offrant un tack instantané et une forte adhésion en séchant, tout en demeurant stables dans le récipient (sans gélification anticipée ni sédimentation) et peu propices aux moisissures. Les colles dérivées d'amidon modifié sont appréciées pour leur aspect écologique (provenance végétale, biodégradabilité) et leur prix compétitif, notamment dans les secteurs de l'emballage (produits en carton), de la papeterie et du travail du bois [26].

2.5 Maltodextrine

La maltodextrine est un produit issu de l'amidon, obtenu grâce à une hydrolyse partielle de ce dernier. Les maltodextrines, par leur nature, sont des oligomères de glucose non sucrés, qui présentent un équivalent de dextrose (DE) inférieur à 20. Techniquement, il s'agit de combinaisons de courtes chaînes glucidiques (environ 5 à 10 unités de glucose par chaîne en moyenne) ayant une formule générale de $[(C_6H_{10}OS) nH_2O]$ (Figure 2.7) [88, 91].

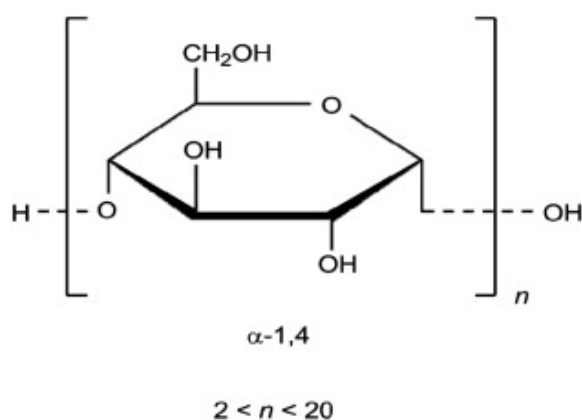


Figure 2.7. Structure chimique de la maltodextrine [91]

Dans l'industrie, on fabrique les maltodextrines soit par processus acide, soit par processus enzymatique (ou une combinaison des deux), suivis d'une purification et d'un séchage par atomisation. La technique la plus couramment utilisée implique l'emploi d'enzymes amylolytiques : une suspension d'amidon (maïs, pomme de terre, etc.) est initialement liquéfiée grâce à une α -amylase à haute température 70-90 °C dans un environnement neutre). Cette phase décompose l'amidon en morceaux solubles, ce qui diminue considérablement la viscosité. On procède ensuite à une cuisson brève à environ 110-115 °C (souvent sous pression dans un autoclave) afin de finaliser la gélatinisation totale du substrat [92, 93]. Une fois refroidi à une température adéquate, on procède à l'ajout d'une seconde enzyme (comme l'amyloglucosidase) pour poursuivre l'hydrolyse de l'amidon liquéfié jusqu'à atteindre le DE désiré [94]. Quand le niveau d'hydrolyse désiré est atteint (généralement entre DE 5 et 20 pour des maltodextrines), on met fin à la réaction (soit par inactivation thermique des enzymes, soit par neutralisation si c'est une voie acide) [95]. On ajuste ensuite le pH environ 4-5 de la solution obtenue, qui contient des oligoglucoses, avant de la filtrer et de l'affiner pour en retirer les impuretés. Enfin, cette solution est concentrée sous vide. En dernier lieu, on procède à l'atomisation du sirop pour obtenir une poudre de maltodextrine blanche [96]. Quand on utilise uniquement la méthode chimique (acide), elle a tendance à générer une gamme plus vaste de molécules, incluant notamment une augmentation de la proportion de glucose libre et des chaînes linéaires très courtes. Ces chaînes linéaires résultant d'une hydrolyse acide ont une tendance élevée à se cristalliser par rétrogradation lors du stockage, ce qui peut provoquer une absorption d'humidité et la formation de particules solides non désirées [97]. Pour prévenir ce phénomène, les industriels optent pour une hydrolyse enzymatique maîtrisée, ou une procédure combinant une acidification légère suivie d'enzymes. L'objectif est de produire des maltodextrines plus ramifiées ou à répartition de masses optimisée, qui ne présentent pas de rétrogradation lors du stockage [93]. Les maltodextrines enzymatiques tendent à être plus stables et plus solubles que celles qui sont purement acides [98].

2.5.1 Propriétés des maltodextrines

Ce sont des poudres hydrophiles, très solubles dans l'eau. En solution, elles produisent des liquides transparents à légèrement opalescents présentant une viscosité relative faible (comparée à celle d'un empois d'amidon) [98]. La viscosité d'une maltodextrine est liée à son DE : plus le DE est faible (chaînes longues), plus la solution présente une consistance épaisse et a la capacité de retenir l'eau. En revanche, une maltodextrine ayant un DE proche de 20 tend à se rapprocher d'un sirop de glucose [99]. En tant qu'adhésif, la maltodextrine a l'avantage d'être dérivée de l'amidon tout en étant instantanément soluble dans l'eau froide. Il est donc possible de préparer des colles à partir de maltodextrine sans étape de cuisson, dont le séchage est généralement plus rapide qu'une colle d'amidon native (en raison de sa viscosité initiale plus faible, ce qui permet un extrait sec supérieur) [26]. Cependant, deux contraintes limitent son utilisation en tant qu'adhésif unique. Le premier concerne la faible résistance à l'eau une fois sec car les films de maltodextrine déshydratés demeurent extrêmement réactifs à l'humidité. La maltodextrine possède une forte affinité pour l'eau (toutes les fonctions -OH non liées) et, si aucune modification n'est apportée, un adhésif à base de maltodextrine perdra sa consistance et se redissoudra aisément en présence d'humidité [100]. L'absence de la résistance à l'eau signifie qu'elle ne peut pas se substituer à une colle synthétique sans amélioration. On recourt fréquemment à la réticulation de la maltodextrine (via l'ajout d'agents polyfonctionnels capables de créer des liaisons covalentes entre les chaînes) afin d'améliorer son imperméabilité et sa résistance mécanique [101]. Le second porte sur le point de ramollissement élevé. Les maltodextrines présentent des températures de transition vitreuse assez élevées et fortement liées à l'humidité. Cela implique qu'on ne peut pas produire pas facilement un film thermoplastique à basse température. Une pure maltodextrine produira un joint qui s'avère sec et fragile (défaut de souplesse) et requiert une température élevée pour se fondre ou ramollir. On intègre généralement des plastifiants (comme les polyols ou le glycérol), ou l'on mélange la maltodextrine à d'autres polymères afin de diminuer la température de transition et obtenir une ligne de collage moins fragile [98].

Malgré ces limitations, le marché des colles à base d'amidon et de maltodextrine reste fort dans une perspective de développement durable. Ces colles naturelles, provenant de ressources renouvelables, sont biodégradables et n'émettent pas de composés organiques volatils nocifs [90]. Toutefois, elles font face à la concurrence des additifs synthétiques hautement efficaces. Traditionnellement, le borax (tétraborate de sodium) a joué un rôle central dans les compositions des colles à base d'amidon, puisqu'il renforce la cohésion et la viscoélasticité en établissant des liaisons borate-diol entre les chaînes de polysaccharides [102, 103]. Actuellement, le secteur se penche sur l'utilisation de réticulant non borés et de polymères hybrides d'origine biologique pour atteindre des performances comparables sans faire appel au bore [104]. Cette transition vers des formules d'adhésifs à base d'amidon plus sécuritaires et exemptes de borax démontre la détermination de l'industrie à fusionner exigences techniques et considération environnementale. Ces nouvelles méthodologies optimisées contribuent à l'essor continu des colles d'amidon/maltodextrine en tant que solutions adhésives écologiques dans de nombreuses applications industrielles [105].

2.6 Borax

Le borax, de formulation chimique complète de disodium;3,7-dioxido-2,4,6,8,9-pentaoxa-1,3,5,7-tetraborabicyclo[3.3.1] nonane;decahydrate. ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), est un minéral naturel essentiel dans le domaine de la chimie industrielle. Il est caractérisé par sa capacité à établir des bonds covalents et par ses attributs alcalins. Ce composé est généralement trouvé sous la forme de cristaux blancs ou d'une poudre blanche sans odeur (Figure 2.8) [106].



Figure 2.8. Borax en poudre

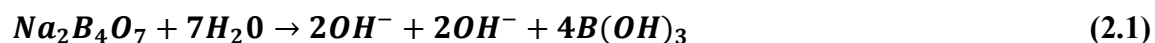
On extrait le borax de gisements considérables, qui se trouvent principalement aux États-Unis (comme dans le désert de Mojave en Californie), en Turquie (qui abrite les principaux gisements eurasiens) et aussi en Chine [107]. Le borax se dissout dans l'eau et le glycérol, mais sa solubilité dans l'alcool est très limitée. En milieu aqueux dilué, il génère un pH légèrement basique (borax utilisé comme norme de référence). pH approximativement 9,18 à 25 °C [108]. Lorsqu'il est exposé à l'air, il se détériore progressivement en perdant de l'eau de cristallisation, ce qui conduit à la formation de tincalconite. Quand il atteint son point de fusion, il se convertit en une substance vitreuse incolore. Le borax a aussi des caractéristiques antibactériennes et peut être dangereux pour la santé humaine s'il est ingéré [109, 110]. Dans le domaine industriel, le borax a de multiples usages : il fait partie intégrante du verre borosilicaté, est employé en tant qu'élément dans les lessives et produits d'entretien domestiques, est incorporé dans certaines techniques textiles (agent pour blanchir ou stabiliser), et constitue un ingrédient crucial dans les colles industrielles à base de dextrine ou d'amidon [111]. Dans un environnement aqueux, le borax se dissout en libérant des ions tétraborate ($[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ dans un milieu alcalin), qui cohabitent avec l'acide borique et l'ion borate univalent en fonction de l'équilibre de dissociation [112]. Une particularité marquante est que sa capacité à se dissoudre augmente considérablement avec la température : par exemple, dans l'eau à 20 °C, le borax n'est soluble qu'à environ 4,7 % en poids, tandis qu'à 100 °C, sa solubilité atteint près de 65 % en poids dans une solution saturée [106, 113]. En d'autres

termes, le borax se dissout bien mieux à chaud qu'à froid, sa dissolution devenant notable dès que la température de l'eau augmente (par exemple, environ 30 % à 60 °C) [113].

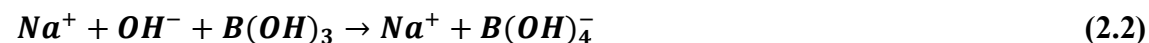
2.6.1 Réaction du borax avec la maltodextrine

En se dissociant dans l'eau, le borax libère des ions borate capables de se combiner avec les groupements hydroxyle présents dans des polyols comme la maltodextrine (2.1 et 2.2). Effectivement, deux groupements -OH de glucoses voisins peuvent créer des complexes covalents avec un ion borate, établissant ainsi une liaison ester borate entre deux chaînes polymériques (2.3 et 2.4) [114, 115]. Ce genre de pontage, parfois désigné sous le terme « pont de bore », se traduit par la formation d'une structure cyclique où l'ion borate est lié à deux groupes hydroxyles adjacents. Les liaisons entre le borate et le diol unissent les molécules de maltodextrine et participent à la réticulation de la structure de la colle [116, 117]. En d'autres termes, le borax interagit avec la partie polyhydroxylée (partie glucidique) de la maltodextrine pour provoquer une transformation chimique en créant des liaisons covalentes entre les chaînes, un processus utilisé pour améliorer la composition collante [102].

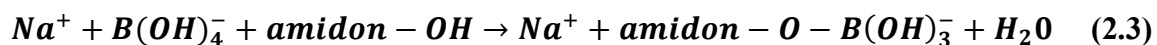
Dissolution de borax



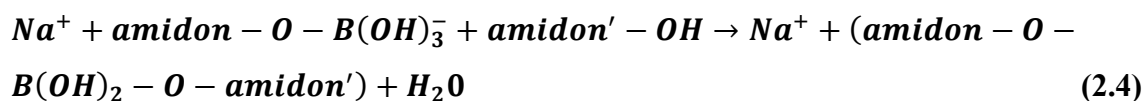
Formation de l'ion de borate actif



Première liaison de borate-amidon



Réticulation entre deux chaînes



2.6.2 Rôle du borax dans les colles à base d'amidon

Le borax est un élément clé dans les compositions adhésives à base d'amidon, notamment pour les colles destinées au carton et au papier. Son rôle principal est d'agir en tant qu'agent de réticulation. Il stimule le développement de liaisons intermoléculaires à l'intérieur des chaînes de polymère d'amidon, générant ainsi les ponts de borate mentionnés précédemment. Ces liaisons additionnelles renforcent la densité du réseau de la colle et transforment ses caractéristiques rhéologiques [116]. Cela conduit à un réseau adhésif plus cohérent, qui renforce la stabilité de la colle (gel plus rigide) et sa capacité d'adhérer aux substrats. Cette fonction de réticulation est essentielle pour la solidité de l'adhésif dans des applications rigoureuses, comme l'assemblage et le laminage de cartons ondulés, de boîtes en carton ou de sacs en papier, où la colle doit tenir face aux pressions mécaniques sur une longue durée [118]. En plus l'ajout de borax dans les colles à base d'amidon rend celles-ci plus visqueuses, ce qui permet une application uniforme de la colle sur les surfaces à joindre. Le borax, en créant des liaisons entre les chaînes, génère une viscosité plus élevée, ce qui conduit à une pâte collante plus dense et stable qui prévient les débordements et assure une répartition uniforme. En même temps, le borax renforce le caractère adhésif à court terme de la colle, c'est-à-dire sa capacité à adhérer et à se fixer rapidement après l'application [119]. C'est particulièrement essentiel dans les formulations d'adhésifs pour l'emballage (colles de carton), où un collage quasi-instantané et un séchage rapide de l'adhésif sont indispensables pour garantir une forte adhésion dès le passage en machine [21]. Outre l'augmentation de la viscosité, l'incorporation de borax a également tendance à améliorer la résistance de la colle contre différents solvants ou l'eau [117]. Les ponts borate apportent une stabilité dimensionnelle et une solubilité réduite au mélange adhésif, ce qui favorise la préservation des performances des colles d'amidon face à l'humidité, l'eau ou même certains solvants légers [120].

2.6.3 Limites et réglementations liées au borax

Malgré les nombreux bénéfices techniques du borax, son utilisation est de plus en plus limitée, notamment en Europe, à cause de ses possibles répercussions sur la santé. Effectivement, en 2010, l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) a classé le borax comme substance nuisible à la reproduction - catégorie 1B (Repr. 1B) avec l'indication H360FD « Peut nuire à la fertilité » et « Peut être néfaste pour le fœtus » [6, 121, 122]. Cette mesure a été adoptée en se basant sur des recherches indiquant les conséquences néfastes d'une exposition prolongée au borax sur la fertilité humaine (réduction de la production de spermatozoïdes, impacts sur les organes reproducteurs) ainsi que sur le développement embryonnaire. De plus, on soupçonne le borax et l'acide borique d'agir comme des perturbateurs endocriniens à forte dose en cas d'exposition continue [123]. Suite à cette catégorisation, le borax a été intégré à la liste européenne des substances extrêmement préoccupantes (SVHC), en prévision d'une autorisation REACH (Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques) obligatoire pour son usage [124]. En pratique, depuis 2010, des réglementations sévères restreignent l'utilisation du borax dans les produits de consommation courante en Europe [125]. En plus des dangers pour la santé humaine, le borax a aussi le potentiel d'impacter les écosystèmes aquatiques s'il est libéré dans la nature. En réponse à ces inquiétudes, le secteur a commencé à chercher des alternatives plus sûres et durables pour les formules adhésives qui contiennent du borax [21].

Au Canada, bien que le borax soit légal, son utilisation est soumise à une réglementation rigoureuse. Formé sur des données jusqu'à octobre 2023, l'ECCC (Environnement et Changement climatique Canada) en collaboration avec Santé Canada, ont rendu public un projet de mise à jour de leur évaluation, incluant une proposition de gestion des risques spécifiquement orientée vers la « moitié acide borique » [126]. Santé Canada, à l'attention du public, signale que l'acide borique (et les borates par extension) pourrait être dangereux pour le développement et la reproduction. Il est donc conseillé de minimiser l'exposition, y compris par le biais de certains articles de loisir créatif (slime, colles, etc.) [127]. Sur le

continent nord-américain, en particulier aux États-Unis, l'usage du borax demeure légal dans les produits de consommation courante, bien que son emploi soit soumis à la réglementation de l'agence américaine de protection de l'environnement (EPA). Au niveau fédéral, aucune interdiction globale du borax dans les produits de consommation n'est en vigueur au 29 août 2025 ; toutefois, certaines autorités locales peuvent imposer des conditions supplémentaires en fonction des types de produits. Il est donc important de consulter les réglementations locales pertinentes (note de précaution réglementaire) [127-129]. Dans ce contexte, cette situation incite l'industrie nord-américaine, comme l'Europe, à adopter progressivement des formules de colle sans borax. Ceci dans le but de se préparer à d'éventuelles réglementations futures et de répondre à la demande croissante de produits plus sûrs pour la santé et respectueux de l'environnement.

2.7 Innovations récentes dans les colles à base d'amidon

Le brevet de composition adhésive Stein-Hall (US2051025A, 1936) a établi les fondations des colles à l'amidon contemporaines en fusionnant de l'amidon non gélatinisé avec une phase porteuse visqueuse gélifiée. Cette avancée technologique a conduit à remplacer les colles de silicate de soude de l'époque par des colles à base d'amidon plus efficaces, qui peuvent être employées à des cadences de production élevées [130]. Dans le brevet US2102937A (1938), J.V. Bauer a expliqué cette méthode en détail, démontrant que cette nouvelle colle permettait d'augmenter la vitesse de fonctionnement des machines de cartonnage de 10 à 20% par rapport aux colles précédentes [131]. Ces adhésifs « Stein-Hall » incorporaient le borax en tant qu'élément essentiel. Le borax augmentait considérablement la viscosité de l'adhésif lors de la gélatinisation de l'amidon, garantissant une fixation presque instantanée et permettant des compositions fortement diluées en eau. Le brevet US2212557A (1940) a continué ces avancées (prise à chaud plus rapide, formulation optimisée), tout en soulignant l'importance vitale du borax pour le développement de la viscosité à chaud et l'acquisition d'une adhérence efficace à la sortie de la machine [132].

Au cours des décennies ultérieures, des colles à base d'amidons transformés ont été élaborées pour optimiser les performances. Par exemple, un brevet datant de 1971 (US3617322A) décrit une colle à base de dextrine intégrant de l'acide picrique. Cette composition permet de réduire la viscosité tout en conservant une certaine teneur en solides et d'améliorer l'adhésion initiale ainsi que la qualité du scellement des cartons [133]. vers la fin des années 1990, l'attention s'est orientée vers les colles à haute teneur en matière sèche. Le brevet américain US5688845A (1997) de National Starch a mis au point des colles à forte concentration en solides, basées sur la maltodextrine (produite par la conversion enzymatique de l'amidon), qui présentent une mouillabilité favorable (pratique pour les étiquettes) tout en conservant une viscosité stable et contrôlée [134].

Ensuite, US5932639A (1999) a structuré cette catégorie de colles à base de maltodextrine en déterminant les plages spécifiques du Dextrose Équivalent (DE) et les distributions optimales des masses moléculaires pour produire soit des colles hydrosolubles, soit des colles non hydrosolubles. Ces dernières présentent un taux élevé de matières solides et une viscosité stable lors du stockage [135]. Parallèlement, le brevet EP1101809B1 (2001) a introduit une autre méthodologie, qui ne modifie pas chimiquement l'amidon comme dans les formulations à base de dextrine et de maltodextrine, mais qui intègre une charge minérale insoluble (carbonate de calcium) en quantités allant de 10 à 50 % du poids sec de la colle. Cette méthode permet d'augmenter la concentration en solides (jusqu'à 43-46 %) sans affecter ni la viscosité ni la vitesse de gélatinisation. Le CaCO_3 , sélectionné avec une granulométrie fine ($< 2 \mu\text{m}$), contribue à la stabilité en cuve et à la solidité finale des cartons, tout en diminuant le volume d'eau à éliminer lors du processus de séchage. L'emploi de charges minérales représente une avancée significative : il maintient la fonction traditionnelle du borax tout en améliorant l'efficacité industrielle de la colle et sa durabilité [136]. Ces innovations ont permis d'augmenter la concentration en matière sèche des colles sans nuire à leur capacité adhésive ou à leur facilité d'utilisation [137].

Un axe d'innovation envisage l'emploi de polymères additifs pour substituer le rôle du borax. Par exemple, BASF (Badische Anilin-und Sodafabrik) a démontré dans le brevet

EP2526158B1 (2013) que l'incorporation d'un polymère acrylique réticulé (carbomère) permet d'augmenter la viscosité et de réduire la température de gélification de l'amidon. Ainsi, l'adhésif maintient les rhéologies nécessaires sans avoir besoin de borax ni de grandes quantités de soude caustique [138]. Tout comme le brevet EP3740542B1 (2019), qui fusionne des carbomères avec des silicates alcalins (tel que le métasilicate de sodium) pour remplacer le borax. Cette composition donne à la colle une rhéologie thixotrope (viscosité réduite sous un cisaillement intense, mais significative au repos) durable dans le temps en renforçant l'adhérence et la pénétration de la colle dans le papier grâce au silicate. Il est à noter que les bénéfices de cette méthode (bonne adhésion, excellente capacité de rétention d'eau, etc.) se manifestent particulièrement lorsque la colle est préparée sans borax ni soude caustique. Cela démontre la possibilité d'obtenir une colle efficace sans utiliser aucun additif boraté ou alcalin fort [139]. Par ailleurs, le brevet EP3272825A1 (2018, H.B. Fuller) révèle qu'un sel basique de zirconium ou d'hafnium (généralement le carbonate de zirconyle ammoniacal, AZC), lorsqu'il est ajouté en petite quantité ($\sim 0,1-1\%$ en ZrO_2), peut agir comme un agent de réticulation pour l'amidon. Cette colle sans borate affiche des performances comparables aux formulations classiques sur les équipements de production de carton ondulé, puisque les composés de zirconium en milieu alcalin reproduisent les effets du borax sur la stabilité de la viscosité, l'adhérence à l'état humide et le durcissement de la colle une fois gelée [140].

Des méthodes biosourcés ont aussi vu le jour. Le brevet EP3444282A1 (2019, Borregaard) propose l'emploi de cellulose microfibrillée (MFC) comme agent de renforcement et de réticulation dans les adhésifs à base d'amidon, à la place du borax. La MFC constitue un réseau tridimensionnel de fibrilles combinées qui stabilise la colle (avec une viscosité plus stable sous cisaillement et au fil du temps) et offre une thixotropie améliorée, une meilleure résistance à l'humidité et une adhésion renforcée.

En agissant comme un agent réticulaire physique par le biais de liaisons hydrogène, la MFC permet d'éliminer les borates tout en préservant les performances, les adhésifs à base d'amidon comprenant de la MFC affichent une performance rhéologique améliorée

pour l'application en machine (facilité d'application et maintien sur les cannelures), un tack humide amélioré et une stabilité de viscosité remarquable en cuve. On peut même réduire l'épaisseur de la couche de colle appliquée tout en maintenant une résistance mécanique identique ou supérieure, ce qui entraîne une augmentation des vitesses de production et des cartons plus plats après séchage [141]. De plus, modifier l'amidon lui-même représente une autre méthode pour se passer du borax. Par exemple, le brevet américain US10233362B2 (2019) évoque une colle aqueuse élaborée à partir d'un amidon hautement ramifié (HBS) mélangé à de l'argile. Même si le borax n'est pas cité spécifiquement dans le texte, une telle formulation respecte les critères de performance sans utiliser de borates : L'adhésif produit est exempt de bore et peut être formulé sans l'ajout d'une base forte, ce qui élimine les problèmes de toxicité et de propreté industrielle associés au borax [142]. Le brevet EP3981797A1 (2022, coopérative AVEBE), plus récent, recommande l'utilisation de colles à base d'amidon ou de maltodextrine traitées par l'amyloamylase, auxquelles est incorporé un faible pourcentage de réticulant zirconium (en général 0,2-0,8 %, par exemple sous forme de carbonate de zirconyle ammoniacal). Ces adhésifs aqueux, fonctionnant à un pH neutre ou légèrement alcalin (7-10), sont principalement conçus pour la production de tubes et de mandrins. Elles sont clairement spécifiées sans l'utilisation de composés de bore (ni borax ni acide borique), les sels de zirconium remplissant exclusivement la fonction d'agent durcisseur. Cela permet d'obtenir une viscosité maîtrisée et un durcissement rapide adaptés aux rythmes industriels, tout en supprimant totalement l'utilisation du bore répondant aux exigences actuelles en matière de sécurité et de développement durable dans le secteur du carton [143].

2.8 Le design d'expériences (DOE)

C'est une méthode statistique pour optimiser des processus complexes en prenant en compte plusieurs facteurs simultanément. Il se distingue de la méthode traditionnelle qui consiste à varier un seul facteur à la fois (OFAT). En effet, un plan factoriel rend possible l'identification des interactions entre facteurs et des effets non linéaires, que la stratégie

OFAT ne peut détecter. Ils permettent d'éviter des conclusions faussées et d'estimer l'impact d'un facteur à différents niveaux des autres facteurs. De cette manière, ils garantissent des résultats valables sur une vaste gamme de conditions expérimentales. En outre, la méthode des plans d'expériences permet de développer un modèle mathématique prédictif du comportement du système dans des conditions non encore testées expérimentalement [144]. Par conséquent, concevoir un plan d'expériences s'avère indispensable pour élaborer une colle optimisée, fiable et constante, satisfaisant les impératifs industriels (efficacité, coût) ainsi que les contraintes écologiques. En ce qui concerne les colles à base de dextrine, un polysaccharide dérivé de l'amidon, les caractéristiques finales, telles que la viscosité, l'adhérence immédiate et la stabilité en entreposage, sont fortement influencées par leur composition chimique et leurs paramètres de formulation. Ces systèmes adhésifs à plusieurs composants ont tendance à présenter des interactions compliquées entre leurs ingrédients. Ainsi, une modification dans l'un des éléments peut entraîner des répercussions variées en fonction du niveau des autres [145]. Dans ces cas, l'utilisation d'un plan d'expériences multifactoriel devient indispensable pour démêler ces effets croisés et identifier la combinaison optimale de facteurs assurant les performances souhaitées de la colle [146].

2.8.1 Sélection des facteurs

Avant de mettre en place le plan d'expériences, une phase préliminaire de criblage empirique et l'expertise métier de l'entreprise Abzac ont permis de déterminer les trois principaux facteurs affectant la colle à base de dextrine :

- Maltodextrine (X1)
- Borax (X2)
- Carbonate de calcium (X3)

D'autres paramètres de formulation, comme la quantité d'eau, l'agent dispersant, ou les conditions de mélange (temps, vitesse), ont été maintenus constants pendant toute l'étude (voir Chapitre 4). En effet, lors des premiers essais, leur variation n'a pas eu d'impact

significatif sur les résultats souhaités. De plus, il a été déterminé que leur maîtrise était suffisante pour l'application industrielle visée. En se concentrant sur les trois facteurs X1, X2 et X3, on peut simplifier l'étude en couvrant les leviers principaux d'optimisation de la colle. Chaque facteur a été associé à une fourchette de valeurs quantitatives en se basant sur les résultats préliminaires et les limites pratiques de formulation.

- Niveau bas (codé -1) : 50% de la quantité de la recette originale (effet minimal attendu sur la réponse).
- Niveau haut (codé +1) : 150% de la quantité de la recette originale (près du seuil pratique de tolérance de la formulation).
- Point de départ (code 0) : 100 % (point de référence à partir duquel on évalue les changements).
- Niveaux étroits (points étoilés, codés α et $+\alpha$) : environ 15,9 % et 184,1 %. Ils permettent d'étendre la gamme expérimentale au-delà de la fourchette habituelle de 50-150 %, ce qui facilite la détection de toute courbure possible dans la réponse. Le choix de α (1,68 dans notre cas) sera expliqué plus en détail par la suite.

Tableau 2.2. Plage des réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ce projet

Facteurs	$-\alpha$ (-1,68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (1,68)
Borax	15,9	50	100	150	184,1
Maltodextrine	15,9	50	100	150	184,1
(CaCO ₃)	15,9	50	100	150	184,1

À partir de ces choix expérimentaux, l'hypothèse initiale est que chacun de ces trois facteurs (X1, X2, X3) influence de manière significative au moins une des propriétés critiques de la colle. On peut également supposer que certains facteurs peuvent interagir (par exemple, entre la maltodextrine et le borax, qui agissent de concert sur la formation du réseau adhésif) et qu'il pourrait y avoir des effets quadratiques (un optimum pour une

teneur donnée). Le plan d'expériences devra permettre de tester ces hypothèses et de quantifier l'influence de chaque facteur, pris isolément ou en combinaison avec les autres.

2.8.2 La méthodologie de surface de réponse (RSM)

Afin de modéliser l'effet combiné des facteurs précédents sur les performances de la colle, la méthodologie de surface de réponse (RSM) a été retenue. La RSM est un ensemble de techniques statistiques qui, appliquées à un plan d'expériences approprié, permettent de quantifier l'effet de plusieurs variables indépendantes (facteurs) sur une ou plusieurs variables dépendantes (réponses mesurées) [145]. Détecter les interactions potentielles entre facteurs, ainsi que les effets quadratiques (courbure des réponses en fonction des facteurs) [147]. Obtenir un modèle mathématique prédictif (généralement un polynôme) décrivant la surface de réponse, modèle qui peut ensuite être exploité pour optimiser le procédé ou prédire le comportement du système dans des conditions non testées [148]. La méthode des réponses au système (RSM) se révèle très pratique pour optimiser des processus complexes et non linéaires, tels que ceux utilisant des matériaux biologiques dérivés de l'amidon. En effet, la recherche expérimentale complète serait fastidieuse [148]. Par exemple, Araújo et coll. (2021) ont utilisé la RSM combinée à un plan central composite pour optimiser le séchage de la gélatine de poisson. Deux variables, à savoir la température et le temps de séchage, ont été combinées dans une méthode expérimentale complexe pour analyser précisément les paramètres clés, tels que la solidité du gel, l'humidité restante et l'activité de l'eau, tout en minimisant le nombre global d'expériences requises. La méthode RSM leur a non seulement révélé des effets quadratiques significatifs, mais a également abouti à l'identification de conditions de séchage optimales via une fonction de désirabilité multi-réponses [149].

Ce genre de résultat prouve que les méthodes de conception RSM, en particulier le plan central composite, sont efficaces pour modéliser des procédés complexes et pour trouver un équilibre optimal entre plusieurs critères de qualité [146]. En ce qui concerne notre projet, l'utilisation d'un plan RSM de type CCD pour analyser la colle de dextrine est

justifiée par des raisons similaires. En réalité, notre objectif est de déterminer l'influence conjointe des ingrédients clés, c'est-à-dire la maltodextrine, le borax et le carbonate de calcium, sur divers aspects cruciaux. Nous examinons notamment la viscosité du mélange, qui influence sa praticité industrielle en raison de son aptitude au pompage et à l'application de la colle. De plus, nous analysons la séparation par décantation lorsque le produit est entreposé, ce qui témoigne de sa stabilité physique. Finalement, nous évaluons l'adhérence initiale, appelée « tack », qui joue un rôle essentiel dans les performances globales. En utilisant la méthode RSM, il sera possible de déterminer une plage de résultats pour chaque caractéristique à partir d'un petit nombre d'expériences et de déceler d'éventuels compromis entre elles. La méthode CCD est très adaptée à ce contexte, car elle offre un moyen complet d'explorer l'espace des facteurs, grâce aux sommets étoilés, tout en conservant une constance dans la variabilité prédictive, le tout avec une grande précision près de la formulation principale. En d'autres termes, la RSM offrira un cadre structuré pour examiner les données relatives à la formulation de la colle et orientera la quête de la combinaison idéale qui atteindra les objectifs techniques souhaités [144].

2.8.3 Substitution du borax dans les colles à base de dextrine

Le concept d'utiliser l'aluminium comme additif dans une colle à base de dextrine découle de sa similarité partielle avec le bore sur le plan chimique. Effectivement, le bore et l'aluminium font partie du même groupe (groupe 13) dans le tableau périodique et partagent tous deux une valence de trois. De manière comparable, on peut prévoir que l'aluminium (III), dans un environnement adéquat, forme un anion tétrahydroxydé $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ qui joue un rôle similaire [150].

Nous avons commencé avec le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), également appelé alun dans les adhésifs à base de dextrine. Il se présente généralement sous forme d'octadécahydrate, apparaissant comme un solide blanc cristallin [151]. En solution aqueuse, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se dissocie en libérant des ions Al^{3+} ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), dont l'hydrolyse partielle diminue le pH (environ 3-4) par la génération d'espèces $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$.

En termes de coordination, Al^{3+} est trivalent, de taille réduite et possède une grande affinité pour les ligands contenant de l'oxygène (groupes -OH). Des cations trivalents tels que Al^{3+} ont la capacité de se lier simultanément à plusieurs groupes -OH de macromolécules glucidiques, générant des liaisons de coordination entre les chaînes (réticulation physique) ; cette notion est mise en pratique dans les formulations polymères hydrophiles et a été explorée pour les polysaccharides [152]. Notre colle dextrine comprend du carbonate de calcium (CaCO_3) en tant que charge et agent neutralisant. Cependant, l'ajout d'alun dans un tel environnement expose rapidement une incompatibilité : l'acidité produite par Al^{3+} hydrolysé attaque CaCO_3 , libérant du CO_2 (ce qui provoque une effervescence) et perturbant ainsi la stabilité de l'entartrage.

La mesure adoptée a consisté à substituer le CaCO_3 par une charge inerte face à l'alun, spécifiquement le talc. Le talc est un silicate lamellaire de magnésium, ayant pour formule $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Il est chimiquement neutre (pH environ 7 à légèrement basique) et principalement non réactif vis-à-vis des acides faibles. À la différence du carbonate, le talc ne génère ni effervescence ni résidu insoluble lorsqu'il est en contact avec le sulfate d'aluminium. Ainsi, il agit comme un agent inerte dans la composition : il augmente le contenu solide de la colle sans déclencher de réactions chimiques indésirables. De plus, sa composition lui confère des caractéristiques physiques intéressantes, en se dispersant au sein des polymères, renforcent la cohésion du film adhésif sec et sa résistance mécanique. Ce phénomène est fréquemment qualifié de (composite micro-lamellaire) [153].

De nombreuses recherches ont démontré que l'incorporation de talc renforce la rigidité et la résistance à la traction des matrices polymères tout en diminuant le retrait lors du séchage [154]. Dans notre situation, l'ajout de talc a servi à résoudre le problème de CaCO_3 , qui assumait en partie la fonction de charge de renforcement, sans subir les soucis liés aux gaz ou à la gélification non maîtrisée provoquée par la réaction acide-base.

L'introduction de kaolin en combinaison avec l'alun a constitué un autre ajustement effectué sur la formulation. Le kaolin est un silicate d'aluminium hydraté, avec la formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, qui se manifeste sous forme d'argile blanche délicate (traditionnellement utilisée comme adjuvant dans l'industrie du papier). Le kaolin a une acidité naturelle et un pH qui se situe généralement entre 4,5 et 6,5 lorsqu'il est en suspension dans l'eau [155].

Parmi les expérimentations réalisées, l'usage de l'EDTA (acide éthylène-diaminetétraacétique) a été considéré pour résoudre un souci spécifique soit la tendance de l'aluminium en solution à créer, au fil du temps, des dépôts d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou des complexes qui compromettent la colle (accroissement de viscosité, floculation). L'EDTA est un ligand chélatant extrêmement fort qui crée des complexes très stables et solubles avec la majorité des cations métalliques à multiples valences, notamment Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , entre autres [156]. Lorsqu'il est lié à l'EDTA, un cation métallique est « séquestré » et présente une bien moindre propension à générer des dépôts insolubles ou à interagir avec d'autres éléments [156]. Des recherches récentes valident l'efficacité de la liaison d'ions métalliques trivalents à des matrices d'origine biosourcées, illustrant la remarquable stabilité des interactions métal-ligand dans un milieu polysaccharidique. Ces conclusions renforcent l'importance de l'EDTA dans la stabilisation de l'aluminium (Al^{3+}) en tant que complexe soluble dans la colle [157].

Dans le but d'améliorer les performances de la colle de manière biosourcée et non toxique, nous avons testé l'intégration de nanocellulose oxydée TEMPO (abrégée en TOCN, pour nanofibres de cellulose oxydée TEMPO). La TOCN se compose de fibrilles de cellulose à l'échelle nanométrique, dont les surfaces sont marquées par des groupes carboxylate -COO^- générés par l'oxydation TEMPO des fonctions alcool primaires présentes dans la cellulose [158]. Ces nanofibres de cellulose présentent des avantages significatifs dans une colle hydrophile, elles agissent comme des nanorenforçant qui, même en petite quantité, peuvent générer un réseau physique entrelacé renforçant la cohésion et la résistance du film adhésif, et leurs groupements de surface (-COO^- et -OH restants) ont la

capacité d'interagir avec les polymères de la colle (dextrine) par le biais de liaisons hydrogène et d'interactions électrostatiques. Cette méthode s'inspire des principes énoncés dans le brevet européen EP 3 740 542 B1 («New additive to improve adhesive compositions», C-IP S.A., 2020) [139], qui présente un additif biologique et non toxique pour remplacer le borax dans les colles à base de polysaccharides. Ce brevet met en évidence la formation d'un réseau hybride organique-minéral ou organique-renforcé, ce qui améliore la viscosité, la cohésion interne et la résistance à l'eau. En partant de ces principes, on a envisagé d'utiliser la cellulose (TOCN) comme alternative biosourcée pour créer un réseau tridimensionnel structuré, stabilisé par des liaisons hydrogène et électrostatiques, au lieu de recourir à des liaisons chimiques.

Toujours pour renforcer la résistance de la colle de dextrine sans borax, nous nous sommes inspirés des sol-gel silicatés. Deux additifs ont été testés, le TEOS (tétraéthoxysilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) et l'APTES ((3-aminopropyl) triéthoxysilane, un silane organofonctionnalisé). Ces deux composés sont des précurseurs silaniques qui peuvent hydrolyser et condenser pour donner naissance à un réseau de silice Si-O-Si tout en se greffant sur des polymères organiques. Le TEOS, lorsqu'il est en présence d'eau (et sous l'action d'une catalyse acide ou basique modérée), subit une hydrolyse, produisant des silanols ($\text{Si}[\text{OH}]_4$). Ces derniers se polymérisent ensuite en libérant de l'eau ou de l'éthanol, ce qui aboutit à la formation d'une structure amorphe en silice. En présence de TEOS dans la colle, de fines particules ou des chaînes de silice se forment sur place. Ces composés sont capables d'établir des liaisons covalentes avec les polysaccharides. En effet, des études ont démontré que des silanes peuvent réagir avec les groupes hydroxyle (-OH) de l'amidon pour former des liaisons Si-O-C, ancrant ainsi le réseau silicaté sur le polymère [159].

APTES, ce silane possède non seulement un groupe trialkoxysilane ($\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_3$) réactif, mais également une fonction amine terminale - NH_2 sur sa chaîne propyle. Au cours de la réaction d'hydrolyse-condensation, l'APTES peut se lier à la matrice polysaccharidique de la même manière que le TEOS (formation de liaisons Si-O-amidon). Son groupe aminé

demeure disponible pour interagir avec les substrats à coller. Sur des matériaux à base de cellulose (papier, carton), ces amines peuvent établir des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyle de la cellulose. Si l'environnement est légèrement acide, l'ammonium NH_4^+ peut se former, ce qui permet la formation d'interactions ioniques. De ce fait, l'APTES agit comme un liant, renforçant l'adhérence entre la colle et le support en créant des points de contact additionnels à l'interface. De plus, la présence de groupes amines fait que l'adhésif est légèrement cationique, ce qui améliore son étalement et son mouillage sur des surfaces légèrement anioniques [160].

Après des essais préliminaires avec le sulfate d'aluminium (milieu acide, incompatible avec le CaCO_3), l'option basique a été retenue pour tirer parti de l'ion tétrahydroxydé $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, l'espèce dominante de l'aluminium en milieu fortement basique et l'homologue fonctionnel du $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ obtenu par le borax

De récentes recherches en physico-chimie ont permis de détailler la spécification et la structure de l'aluminate en solution en NaOH concentré, l'aluminium passe d'une coordination octaédrique (solide) à une coordination tétraédrique $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, parfois via une phase hydratée amorphe transitoire; la composition ionique du milieu régule sa solubilité et son activité (interactions ion-ion), ainsi que la cinétique de (re)précipitation en (oxy)hydroxydes lamellaires (gibbsite/bayerite) [161].

Selon les recherches menées par Nienhuis et coll. (2022) et Graham et coll. (2022), le composé $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ domine dans les solutions, et son caractère métastable dépend du rapport NaOH/Al. De plus, Graham et coll. ont observé in situ une phase d'aluminate hydraté amorphe servant de transition vers une coordination tétraédrique dans un environnement très alcalin. Ces résultats soutiennent l'utilisation de KAlO_2 comme source directe de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ à $\text{pH} = 12$ [162, 163].

Chapitre 3 - Matériel et méthodes

3.1 Matériel

Les produits et réactifs chimiques utilisés sont présentés dans le Tableau 3.1. Ces matériaux ont été sélectionnés en fonction de leur utilisation industrielle dans les formulations de colles dextrine et de leur rôle spécifique dans les propriétés physico-chimiques de la colle.

Tableau 3.1. Liste des réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ce projet

Produit	Référence commerciale	Compagnie
Clintose Maltodextrine CR10 (ADM US)	Code : 012100	Archer Daniels Midland Company Corn Business Unit ADM
Agent dispersant dispex	AA4040 NS	AZELIS
Carbonate de calcium		OMYACARB
Borax pentahydrate en granule Or sodium tetraborate pentahydrate	Cas n° 12179- 04-3	INTERSAC Ou ETiMADEN

En complément, les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés sont présentées ci-dessous afin de mieux comprendre leur rôle dans la formulation de la colle.

3.1.1 Maltodextrine (Clintose® CR10, ADM)

La maltodextrine utilisée présente un équivalent de dextrose (DE) compris entre 9 et 13, ce qui correspond à une faible hydrolyse de l'amidon et favorise des propriétés adhésives

élevées. Elle se présente sous forme de poudre blanche, non hygroscopique, avec une bonne solubilité dans l'eau et une viscosité modérée. Son pH est compris entre 4,0 et 5,5, ce qui influence le comportement de réticulation en présence d'additifs tels que le borax. Cette matière constitue la base polymère de la colle dextrine et joue un rôle clé dans la formation du réseau adhésif.

3.1.2 Carbonate de calcium (OMYACARB®)

Le carbonate de calcium utilisé est un carbonate naturel de haute pureté (~98 % CaCO_3) avec une taille moyenne des particules d'environ 1,4 μm et une surface spécifique de 7 m^2/g . Sa densité spécifique est de 2,7 g/cm^3 . Il agit comme charge minérale, contribuant à la rhéologie, à la stabilité et au coût de la formulation. Sa granulométrie fine favorise une dispersion homogène dans la matrice polymère.

3.1.3 Borax pentahydraté

Le borax pentahydraté est un agent réticulant clé dans les colles à base d'amidon. Il possède une masse molaire de 291,35 g/mol et une densité d'environ 1,815 g/cm^3 . En solution aqueuse, il présente un pH alcalin (9,2), ce qui favorise la formation de complexes avec les groupements hydroxyles des polysaccharides. Cette interaction permet d'augmenter la viscosité et le tack de la colle. Sa solubilité dépend fortement de la température, ce qui influence son efficacité dans les conditions de procédé industriel.

3.1.4 Agent dispersant

L'agent dispersant utilisé permet d'améliorer la dispersion des charges minérales dans la formulation. Il agit en réduisant les interactions interparticulaires, ce qui limite la floculation et améliore la stabilité colloïdale du système. Les fiches techniques de chaque produit sont présentées en annexe.

3.2 Réactifs utilisés pour la substitution du borax

Cette section présente l'ensemble des matériaux utilisés dans le cadre des essais de substitution du borax dans la formulation de la colle dextrine. Elle inclut les différents additifs évalués comme alternatives, ainsi que leurs caractéristiques principales et leur provenance. Une attention particulière est portée à leur rôle dans la formulation et à leur influence potentielle sur les performances et la stabilité du système.

- **Nanocellulose TEMPO oxydée (TOCN)**

La nanocellulose utilisée dans cette étude est une cellulose nanofibrillée obtenue par oxydation sélective selon le procédé TEMPO, réalisée par l'équipe de recherche du Pr. Éric Loranger. Les TOCN ont été préparés à partir d'une pâte de bois Kraft, jamais séchée, disponible commercialement, selon une méthodologie développée par notre groupe de recherche [164, 165]. Avant l'oxydation, un dosage de la solution d'hypochlorite de sodium a été réalisé afin de déterminer sa concentration réelle et d'ajuster les conditions réactionnelles.

Tableau 3.2. Liste des réactifs et produits chimiques utilisés pour la substitution du borax

Système	Matériau	Formule / Nature	Propriétés physico-chimiques	Rôle	Provenance
Aluminium	Sulfate d'aluminium	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Soluble dans l'eau, pH acide (3-4), forte capacité de coagulation	Agent de réticulation	Fisher Scientific
	Kaolin	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Structure lamellaire, faible réactivité chimique, hydrophile	Amélioration rhéologie	Sigma-Aldrich
	EDTA Disodique	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Agent chélatant, soluble, stable sur large pH	Complexation ions métalliques	BDH / VWR
Réseau physique	TOCN	Nanocellulose TEMPO oxydée	Très haute surface spécifique, chargée négativement (COO^-), formation de gels	Structuration du réseau	Laboratoire ultrasons (1132-CIPP)
Silane	TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Liquide, hydrolysable, forme SiO_2	Réseau siloxane	Sigma-Aldrich
	APTES	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$	Fonction amine + silane, réactif	Agent de couplage	Sigma-Aldrich
Aluminate	Aluminate de potassium	KAlO_2	Basique, soluble, réactif avec eau	Alternative au borax	Nanochemazone

3.3 Méthodologie

3.3.1 Formulation de la colle

La préparation de colle a été chauffée et mélangée grâce à un bain d'eau thermostatique à agitation magnétique. Cet appareil, fabriqué en acier inoxydable, est équipé d'un système de chauffage incorporé et d'un mélangeur à vitesse ajustable (Figure 3.1), assurant une température constante (jusqu'à environ 100 °C) tout en offrant un mélange efficace de l'échantillon. Le bain utilisé est Blue M MW 1120A-1, offre un contrôle de température précis et dispose d'un puissant agitateur (vitesse pouvant atteindre 1500-1800 rpm).



Figure 3.1. Bain thermique pour la formulation de la colle

La recette de fabrication à l'échelle de laboratoire est la suivante, représentée sous le code R100 (dans l'ordre d'incorporation, proportion massique en note). La formulation R100 élaborée en laboratoire est constituée de : 51,9% d'eau, 24,6% de maltodextrine, 0,2% d'agent dispersant (Dispex AA4040), 18,5% de carbonate de calcium et 4,9% de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (Figure 3.2). Voici l'ordre pour l'incorporation : l'eau est chauffée approximativement à 85 °C au début du mélange. On intègre graduellement la maltodextrine (en deux parties pour prévenir la formation de grumeaux) tout en agitant

lentement (885 rpm). On augmente ensuite la vitesse de mélange à 1475 rpm en agitation rapide pour disperser totalement le reste de la maltodextrine et obtenir une solution uniforme. On commence alors l'ajout du dispersant puis on incorpore le carbonate de calcium tout en mélangeant, et finalement le borax. Pour garantir une homogénéité optimale de la colle, le mélange est maintenu à grande vitesse pendant 30 minutes à une température dépassant les 55 °C. Lors de la phase finale de préparation, on diminue la vitesse à 885 rpm et on permet au mélange de refroidir à moins de 40 °C avant de le conserver dans un pot Mason.

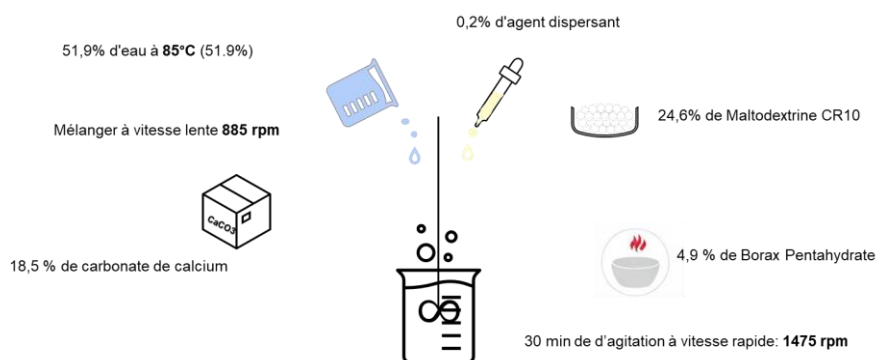


Figure 3.2. Proportion de la formulation de la colle

3.3.2 Protocole expérimental préliminaire

Afin d'identifier les principaux paramètres, nous avons développé un protocole expérimental pour contrôler les variables et isoler les effets de chaque paramètre en variant les paramètres opératoires comme la température de l'eau, la vitesse de mélange et le temps de mélange (Tableau 3.3). La colle de référence R100 était préparée avec une température de l'eau de 85 °C, une vitesse de 885/1475 tr/min, et un temps de mélange de 30 minutes. Les variations sont indiquées dans le tableau 3.3 avec leurs codes.

Tableau 3.3. Variation des paramètres opératoire pour la colle référence

Température de l'eau (°C)	Code ¹
65	T°65
95	T°95
Vitesse de mélange (rpm)	Code ¹
590/ 1770	V1
V moy1180	Vm
Durée de mélange (min)	Code ¹
40	T40
50	T50

¹Code d'identification des essais

Et la variation des concentrations de chaque constituant à notamment l'eau, la Maltodextrine, le dispersant et le borax telle qu'il illustrées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Variation massique des constituant de la colle référence

Masse (g)	Eau	Maltodextrine	Dispersant	CaCO ₃	Borax	Code ¹
100%	778,3	368,4	2,5	277,6	73,2	R100
50%	389,15	368,4	2,5	277,6	73,2	E50
150%	1167,5	245,6	2,5	277,6	73,2	E150
50%	778,3	184,2	2,5	277,6	73,2	M50
150%	778,3	552,6	2,5	277,6	73,2	M150
200%	778,3	736,8	2,5	277,6	73,2	M200
0%	778,3	368,4	0	277,6	73,2	D0
50%	778,3	368,4	1,3	277,6	73,2	D50
150%	778,3	368,4	3,8	277,6	73,2	D150
200%	778,3	368,4	5	277,6	73,2	D200

0%	778,3	368,4	2,5	0	73,2	C0
50%	778,3	368,4	2,5	138,8	73,2	C50
150%	778,3	368,4	2,5	416,4	73,2	C150
200%	778,3	368,4	2,5	555,2	73,2	C200
0%	778,3	368,4	2,5	277,6	0	B0
50%	778,3	368,4	2,5	277,6	36,6	B50
150%	778,3	368,4	2,5	277,6	109,8	B150
200%	778,3	368,4	2,5	277,6	146,4	B200

¹Code d'identification des essais

Chaque colle ainsi conçue a été élaborée en suivant le protocole précédemment mentionné, puis caractérisée par les tests détaillés ci-dessous.

3.3.3 Taux de solide

La méthode gravimétrique, conformément à la norme ASTM D2369 sur la proportion de matières volatiles, est utilisée pour déterminer le taux de solides de la colle (fraction massique non-volatile). En pratique, un conteneur métallique (une boîte en aluminium) est tout d'abord pesé lorsqu'il est vide (m_1). Une fois qu'on y met une quantité précise de colle, on pèse à nouveau le tout avant le séchage (m_2). Ensuite, l'échantillon est mis dans une étuve à 105 °C pendant un temps nécessaire pour éliminer toute l'eau et les composés volatils, puis le récipient est de nouveau pesé (m_3) (Figure 3.3). Le pourcentage de solides (%) est déterminé par la variation de masse avant et après le séchage, conformément à l'équation suivante :

$$\text{Taux de solide \%} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (3.1)$$

où:

m_1 : masse du récipient vide.

m_2 : masse de la colle avant le séchage.

m_3 : masse de la colle après le séchage.

Dans notre cas, nous avons utilisé une étuve ventilée réglée à 105 °C en y laissant les échantillons toute la nuit afin de garantir une évaporation totale de l'eau.

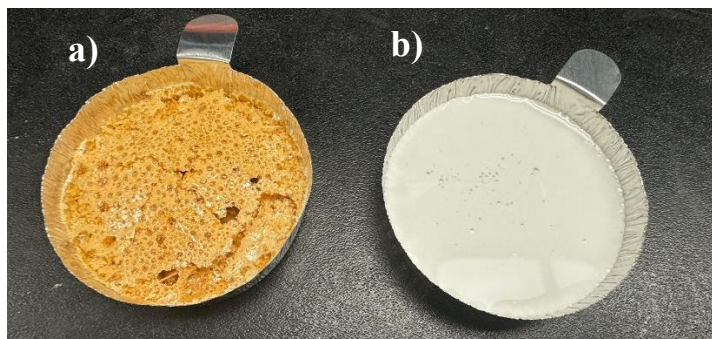


Figure 3.3. La colle (a) après le séchage (b) avant le séchage

3.3.4 Viscosité apparente

La viscosité apparente (également appelée viscosité dynamique) décrit la résistance d'un liquide à l'écoulement lorsqu'il est soumis à une contrainte. Pour un fluide newtonien, la loi de newton démontre une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement, ce qui définit sa viscosité. On peut donc définir la viscosité (Pa.s) comme le rapport de la contrainte (Pa) par le taux de cisaillement (s^{-1}) :

$$\mathbf{Viscosité} = \frac{\mathbf{Contrainte\ de\ cisaillement}}{\mathbf{taux\ de\ cisaillement}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \mathbf{3.2)}$$

Cette relation simple est limitée aux fluides newtoniens (dont la viscosité n'est pas affectée par le cisaillement). Pour les fluides non-newtoniens (par exemple : fluides pseudoplastiques tels que les gels d'amidon), on utilise la viscosité apparente à un certain taux de cisaillement pour mesurer la résistance à l'écoulement. La mesure de la viscosité a été effectuée en utilisant un rhéomètre rotatif à contrainte contrôlée (Stresstech Rheometer) muni d'une géométrie de mesure correspondant aux cylindres coaxiaux (cellule cylindrique CC25) (Figure 3.4). Ce genre d'appareil impose un cisaillement à l'échantillon tournant et évalue le couple en résultant sur le dispositif mobile. En ajustant certains paramètres tels que la vitesse de rotation de la tête de lecture et le couple, tout en

mesurant certaines données, on détermine la contrainte de cisaillement en se basant sur le couple mesuré, tandis que le taux de cisaillement est calculé à partir de la vitesse de rotation imposée.



Figure 3.4. Rhéomètre Stresstech oscillatoire

Le rapport donne donc la viscosité instantanée du fluide. La configuration à double cylindre concentrique (aussi nommée double gap) a été sélectionnée pour sa vaste surface de cisaillement immergée, ce qui la rend particulièrement efficace pour mesurer des fluides de viscosité assez faible avec une sensibilité accrue. La sélection de la tête de mesure CC25 (voir Figure 3.5) était destinée à fonctionner dans cette gamme : cette configuration permet d'atteindre des contraintes mesurables tout en restant en-dessous du couple maximal de l'équipement.

Le principe de l'utilisation consiste à ouvrir l'alimentation d'air comprimé et vérifier que la pression du détendeur se situe entre 75 et 145 PSI (5 à 10 bars). Ouvrir l'alimentation électrique du rhéomètre sur la boîte de puissance, allumer l'ordinateur contrôlant le rhéomètre. Et avant chaque série de mesures, le rhéomètre est calibré (réglage à zéro du couple à vide et du zéro vertical). On immerge ensuite la tête de mesure (cylindrique mobile) dans la colle à tester, un volume d'environ 15 à 16 ml étant nécessaire pour remplir l'espace sans déborder.



Figure 3.5. le double cylindre concentrique de 25mm de diamètre [166]

Pour chaque échantillon de colle, trois tests de mesure ont été réalisés pour contrôler la répétabilité. Nous avons utilisé une méthode de test en régime permanent à taux de cisaillement constant (Constant rate), avec une plage de cisaillement comprise entre 0,1 et 631 s⁻¹. En pratique, on modifie le taux de cisaillement par étapes et on note la contrainte de cisaillement à un état stable pour chaque étape. Les résultats sont affichés en courbes. Chaque graphique démontre une tendance linéaire, La régression linéaire est utilisée pour déterminer la pente de la droite, laquelle correspond numériquement à la viscosité apparente de l'échantillon (voir Figure 3.6).

La viscosité moyenne est calculée par la formule suivante :

$$\text{Viscosité moyenne} = \frac{\text{Pente 1} + \text{Pente 2} + \text{Pente 3}}{3} \quad (3.3)$$

Un exemple de l'un des trois essais réalisés et la courbe suivante représente la contrainte de cisaillement (Pa) en fonction de taux de cisaillement (s⁻¹) de la colle de référence 100%.

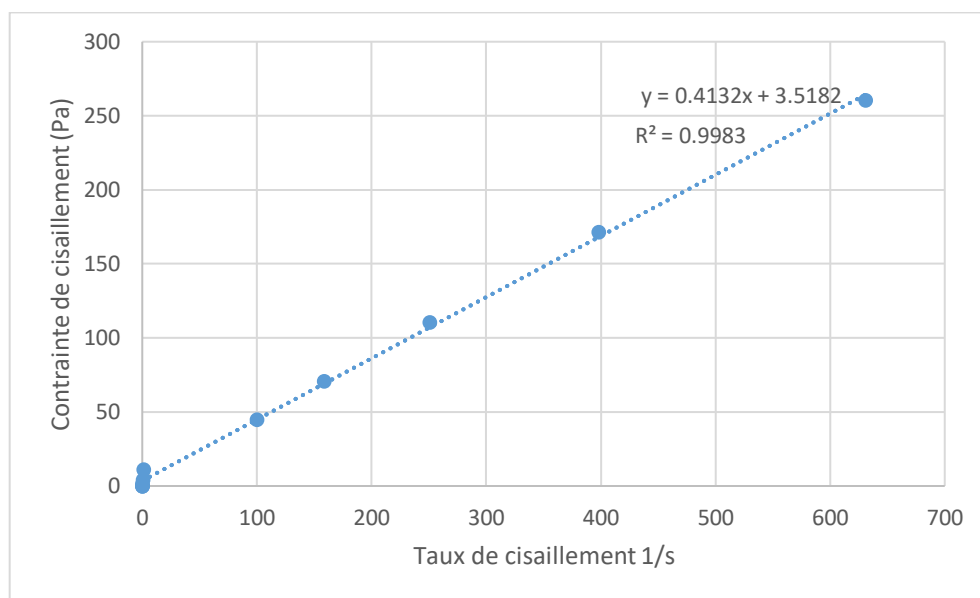


Figure 3.6. Courbe de la Contrainte de Cisaillement en fonction de Taux de Cisaillement

3.3.5 Test de décantation

Un test de décantation visuel sur 7 et 15 jours a permis d'évaluer la stabilité physique de la colle formulée. Juste après la préparation, un échantillon de colle est déposé dans un pot mason et la hauteur totale du mélange est évaluée et notée. L'échantillon est par la suite placé au repos à température ambiante, loin des vibrations. On vérifie la présence d'une séparation de phase après une période de stockage de 7 jours, généralement, une couche liquide peut se manifester au-dessus d'une phase plus opaque (sédiment). On note la hauteur de la phase totale. On refait le protocole après une période de 15 jours. La quantification du taux de décantation se fait par le biais du pourcentage de la hauteur du sédiment en comparaison à la hauteur initiale, calculé comme suit :

$$L7 = \frac{L0 - L7}{L0} \cdot 100 \quad (3.4)$$

$$L15 = \frac{L0 - L15}{L0} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Où:

L0 est la hauteur initiale du mélange.

L7 est la hauteur mesurée après 7 jours.

L15 est la hauteur mesurée après 15 jours.

L'essai de décantation effectué sur nos échantillons (Figure 3.7) offre une comparaison visuelle des niveaux de séparation pour diverses formulations.

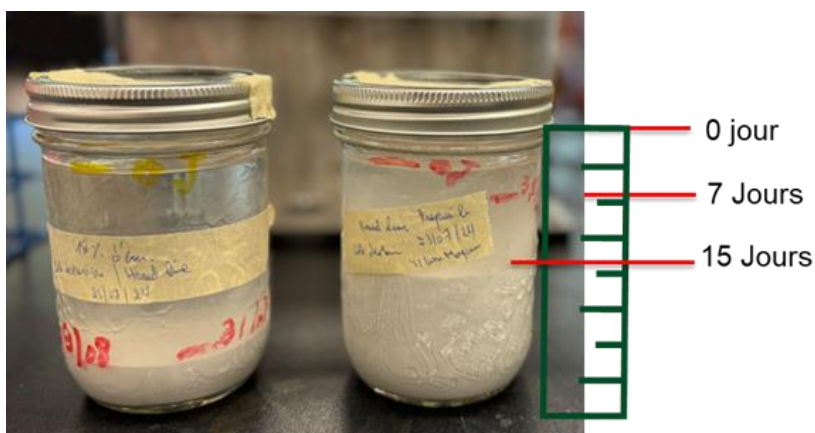


Figure 3.7. Analyse visuelle de taux de décantation pour différents échantillons de la colle

3.3.6 Réalisation de design expérimental à l'aide de JMP Pro

Pour mesurer qualitativement l'influence de la maltodextrine (X1), du borax (X2) et du carbonate de calcium (X3) sur les propriétés adhésives de la colle dextrine, nous avons conçu une expérience selon le design Central Composite, grâce au logiciel *JMP Pro 17*. Ce design expérimental est un plan factoriel composite centré (Figure 3.8), composé de trois variables quantitatives, avec des points étroits sélectionnés pour un $\alpha = 1,68$ (plan rotatif ressemblant à un plan axial central amélioré). Sa structure est la donnée au tableau 3.5.

Tableau 3.5. Structure du plan d'expériences central composite (CCD) pour l'optimisation de la formulation de la colle dextrine

Symbole	Borax	Maltodextrine	CaCO ₃
0	100	100	100
0	100	100	100
---	50	50	50
0	100	100	100
+++	150	150	150
--+	50	50	150
0a0	100	15,91	100
+--+	150	50	150
A00	184,09	100	100
a00	15,91	100	100
-+-	50	150	50
0	100	100	100
+--	150	50	50
0	100	100	100
0	100	100	100
0A0	100	184,09	100
00A	100	100	184,09
00a	100	100	15,91
++-	150	150	50
-++	50	150	150

Un plan d'expérience factoriel complet de 2^3 (8 essais) où chaque variable X1, X2 et X3 est évaluée à deux niveaux, bas (-1) et haut (+1), et toutes les combinaisons de ces niveaux sont réalisées. Ces essais couvrent tous les coins du cube expérimental et donnent les effets principaux et les interactions de premier ordre. Et après on rajoute des points centraux (6 fois), il s'agit d'une répétition de la recette référence (X1= X2= X3 = niveau 0, soit 100%

pour chaque unités). Les essais sur le point central ont pour objectif de mesurer l'erreur expérimentale (c'est-à-dire le bruit, la variation inhérente au processus) ainsi que de tester la fiabilité des résultats. De plus, ils permettent de repérer tout écart potentiel ou tendance non linéaire dans la plage centrale. Enfin le plan est complété par des points axiaux ou étoiles (6 essais) qui sont deux niveaux extrêmes supplémentaires testés pour chaque facteur, l'un au-dessus du niveau haut et l'autre en dessous du niveau bas, la figure 3.8 illustre l'ensemble des points du plan d'expériences. En d'autres termes, pour les trois variables indépendantes notées X_1 , X_2 , X_3 , nous effectuons une expérience avec le premier facteur fixé à α (+), les deux autres restant constants, puis répétons cela avec tous les facteurs à zéro. Avec $\alpha = 1,68$, cela équivaut à tester environ 15,9 et 184,1 unités pour chaque composant, en plus des valeurs déjà couvertes par le plan factoriel, soit 50, 100 et 150. Ces points axiaux sont principalement utilisés pour détecter les courbures des surfaces de réponse et régler un modèle quadratique fiable sur l'ensemble du champ d'études.

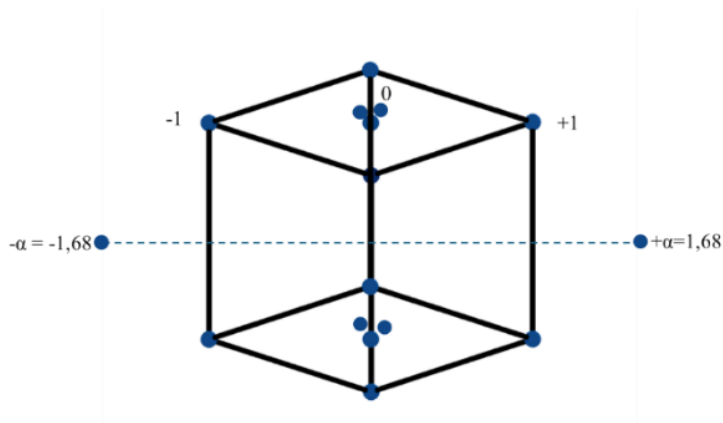


Figure 3.8. L'ensemble des points du plan CCD

Au total, le plan comporte 20 essais expérimentaux (8 factoriels + 6 centraux + 6 axiaux). Ce nombre d'expériences représente un compromis acceptable entre la puissance statistique du modèle ajusté et la faisabilité expérimentale (temps et ressources disponibles en laboratoire). Il offre suffisamment de degrés de liberté pour estimer les effets linéaires, quadratiques et les interactions à deux facteurs, tout en permettant une estimation de

l'erreur pure grâce aux répétitions du point central. Il est à noter que l'ordonnancement des 20 essais a été fait au hasard afin d'éviter toute confusion avec des facteurs non contrôlés (par exemple, l'ordre de fabrication ou de mesure pourrait introduire des biais si les essais n'étaient pas aléatoires). Chaque mélange de colle correspondant à un essai a été préparé dans des conditions identiques (même équipement, volume, opérateur) pour garantir que seules les variations de X1, X2, X3 influencent les résultats.

3.3.7 Variables mesurées (réponses)

Voici les réponses enregistrées pour chacune des options du plan CCD.

- La viscosité (Pa.s) est considérée comme une variable de procédé essentielle permettant de valider l'intervalle d'application et d'assurer une bonne mise en œuvre lors de la fabrication des tubes.
- Le tack (%) constitue l'indicateur principal des performances adhésives instantanées et doit être maximisé afin de garantir une bonne cohésion du tube dès sa formation.
- La décantation est évaluée à deux échéances distinctes, soit après 7 jours (J7) et 15 jours (J15). Ces durées ont été sélectionnées afin de reproduire les conditions industrielles réelles d'utilisation de la colle chez Abzac. En effet, la colle est produite à Trois-Rivières puis transportée vers l'usine de Bowmanville, avec un délai minimal d'environ 7 jours et pouvant atteindre jusqu'à 15 jours. L'évaluation à ces deux intervalles permet ainsi de simuler les conditions de stockage et de transport, et d'anticiper les phénomènes de déstabilisation pouvant survenir avant l'utilisation finale.
- Le coût matière (Tableau 3.6) est intégré comme critère de réponse afin de s'assurer que les formulations optimisées demeurent économiquement viables à l'échelle industrielle. Les données de coût des matières premières (maltodextrine, borax et carbonate de calcium) ont été fournies par l'usine Abzac en date du 15 mai 2025.

Tableau 3.6. Le coût en monnaie par kilogramme pour chaque constituant de la colle

Produits	Maltodextrine	Borax	CaCO₃
Prix unitaires (usine)	1,08 \$/kg	1,04 \$/kg	0,30 \$/kg

Considérons $w_{\text{Maltodextrine}}$, w_{Borax} et w_{CaCO_3} , qui représentent respectivement la masse fractionnelle (en kilogrammes) de chaque ingrédient par rapport à la masse totale de la colle. Le coût de matière unitaire est donc donné par :

$$C_{\text{mat}} (\$/\text{kg de colle}) = 1,08 * w_{\text{Maltodextrine}} + 1,04 * w_{\text{Borax}} + 0,30 * w_{\text{CaCO}_3}$$

Lorsque les composants d'un plan sont spécifiés en unités de dose (50-150, α), ils doivent être convertis en masse avant toute analyse. Selon les spécifications industrielles, le coût est suivi, mais il n'est pas pris en compte dans l'optimisation. L'optimisation ne tient pas compte des coûts (non contraignants dans la plage étudiée), qui sont donc reportés à des fins de traçabilité et de comparaison entre formulations. La désirabilité globale ne prend en compte que les CQA techniques (viscosité, tack et décantation J7/J15). Les quantités d'eau, d'énergie et de main-d'œuvre sont supposées constantes.

3.3.8 Modèle mathématique et analyse statistique

Les résultats obtenus sont analysés par ajustement à un modèle empirique polynomial de second ordre. Le modèle proposé pour décrire chaque réponse Y en fonction des trois facteurs X1, X2, X3 s'écrit comme suit :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \varepsilon$$

Y représente la réponse d'intérêt (viscosité, décantation ou tack), tandis que Xi est la valeur codée des facteurs (i = 1 à 3), β (β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij}) sont les coefficients inconnus à estimer et ε est le terme d'erreur aléatoire (regroupant les incertitudes expérimentales et

les facteurs non pris en compte). Ce modèle quadratique complet comprend donc 10 termes (1 constant + 3 linéaires + 3 quadratiques + 3 interactions à deux facteurs) [167]. La détermination des paramètres β s'effectue grâce à une régression linéaire multiple, où les résidus minimaux sont calculés à partir de tous les points du graphe [168].

Ensuite, on procède à une analyse de variance (ANOVA) pour chaque formule de réponse, dans le but d'évaluer sa pertinence et son ajustement optimal. Un F-test global du modèle. Il faut habituellement obtenir un niveau de signification p inférieur à 0,05 (intervalle de confiance de 95%) afin d'estimer que le modèle quadratique explique significativement la variabilité de la réponse. Les coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté sont calculés pour évaluer la proportion de variance expliquée par le modèle. On s'attend à ce que les valeurs de R^2 soient élevées (proches de 1), ce qui indique une bonne capacité prévisionnelle. Toutefois, il faut noter que c'est le R^2 ajusté (corrigé du nombre de paramètres) qui est plus approprié pour évaluer les performances sur des modèles de complexité variable [168].

Pour effectuer le test de manque d'ajustement (lack-of-fit), on compare la variance résiduelle non expliquée par le modèle à l'erreur pure, obtenue grâce aux répétitions des points centraux. Il est préférable d'observer une insignifiance dans l'ajustement ($p > 0,05$), car cela indique que le modèle sélectionné est approprié et qu'il n'y a pas de structure non détectée par ce dernier [169]. Les résidus issus de la régression sont analysés afin de vérifier les hypothèses de l'ANOVA, soit la distribution normalisée des résidus (par exemple, à l'aide d'un diagramme de probabilité), leur caractère aléatoire ainsi que leur égalité de variance (par exemple, par le biais d'un diagramme représentant les résidus en fonction des valeurs prédites) [170]. Il ne devrait pas y avoir de tendance systématique dans ces résidus, sinon on pourrait devoir ajouter des transformations ou des termes additionnels [167]. Parallèlement, l'ANOVA fournit pour chaque terme du modèle (chaque β_i , β_{ii} ou β_{ij}) une valeur p qui évalue sa signification. Seuls les facteurs clés ($p < 0,05$) seront inclus dans le modèle final simplifié [171], cela permettra de ne retenir que les effets notables, tout en évitant de surcharger le modèle avec des effets insignifiants. Si

nécessaire, nous utiliserons une méthode d'élimination des termes non significatifs, mais nous veillerons à préserver les termes d'interaction importants, même s'ils entraînent l'exclusion de leurs effets simples respectifs, afin de maintenir la hiérarchie [172].

3.3.9 Essai de substitutions du borax

Nous avons mené treize expériences (numérotées de 1 à 13) pour examiner différentes techniques de remplacement du borax dans la composition de la colle. Chaque essai a consisté à modifier un ou plusieurs composants de la formule de base (R100) en remplaçant le borax par un autre additif minéral ou polymère, ou en ajustant la charge minérale, tout en maintenant les autres paramètres inchangés. Le protocole de préparation générale est le même que celui déjà mentionné dans le cas de la formulation R100, à moins d'indication contraire. Vous trouverez ci-dessous les détails pour chaque condition d'essai, incluant l'objectif, la composition spécifique (pour un lot de 1,50 kg, sauf indication contraire), le procédé de mélange et les points de contrôle spécifiques.

3.3.9.1 Remplacement du borax par le sulfate d'aluminium (alun)

Dans cette expérience de substitution, le potassium tetrahydroxoaluminate aussi appelé le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est utilisé à la place du borax, en conservant la même proportion massique dans la recette de référence R100. Les autres ingrédients restent inchangés, la seule modification étant le remplacement des 73,2 g de borax par 73,2 g d'alun.

3.3.9.2 Ajout d'EDTA en présence d'alun (complexation d'aluminium)

La seconde méthode consiste à ajouter un agent chélatant, soit l'EDTA disodique (0,05 M), en plus de l'alun, afin de lier les ions Al^{3+} libres et de minimiser les réactions indésirables (acidité, floculation). L'essai 2 suit la même structure que l'essai 1, mais inclut une solution d'EDTA disodique à 0,05 M. Nous avons utilisé 200 ml de cette solution, qui ont été retirés du volume total d'eau. On commence par mélanger l'EDTA avec la fraction initiale d'eau dans le récipient. La suite du protocole suit celui de R100,

afin que la complexation se déroule in situ au moment du mélange. On contrôle le pH du mélange et la stabilité colloïdale de la suspension.

3.3.9.3 Remplacement de CaCO_3 par le talc et le borax par le sulfate d'aluminium

L'objectif de cette expérience est de supprimer la réaction acido-basique qui se produit lorsque l'on combine un additif acide avec du carbonate. On opte plutôt pour une charge neutre. On utilise ici le talc, dont la formule chimique est $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Le mélange est identique à celui de R100, à l'exception du remplacement du borax par le sulfate d'aluminium et du CaCO_3 par le talc. L'intérêt principal de cette expérience est l'absence d'émission de CO_2 lors du mélange, même si le substitut est acide, car aucune base carbonate n'est présente pour interagir.

3.3.9.4 Remplacement de CaCO_3 par le kaolin et le borax par le sulfate d'aluminium

Comme dans l'essai 4, la formulation reste la même, à l'exception du remplacement de 277 g de carbonate de calcium (CaCO_3) par 277 g de kaolin. Ce test combine les deux charges précédentes (kaolin et talc). Dans l'expérience 6, le carbonate de calcium (CaCO_3) est remplacé par une combinaison de kaolin et de talc, avec un ratio de 70 % de kaolin et 30 % de talc en poids (195 g de kaolin + 82,5 g de talc). De la même manière que dans les Essais 4 et 5, l'expérience a été répétée avec une substitution du borax par le sulfate d'aluminium.

3.3.9.5 Remplacement du borax par l'EDTA seul

Cette étude se concentre sur l'EDTA disodique comme alternative au borax. Son objectif est d'évaluer l'impact de l'EDTA seul sur la colle. La formule reste identique à celle de la R100, à l'exception du borax, et elle comprend plutôt 100 ml d'EDTA 0,05 M, qui sont déduits du total de l'eau.

3.3.9.6 Substitution du borax par le nanofibrilles de cellulose TOCN (réticulation physique)

On ajoute à la colle une quantité de nanofibrilles de cellulose oxydée TEMPO (TOCN) afin d'induire une structuration physique du réseau adhésif. En raison de la disponibilité limitée de TOCN, ce test a été réalisé sur une quantité limitée de 500 g, soit une suspension de TOCN à 2 % : on y mélange 200 g de suspension de TOCN à 2 % (composée d'environ 4 g de nanofibrilles et de 196 g d'eau), puis on modifie les autres composants pour atteindre un total de 500 g de colle. On commence par mélanger l'eau avec la suspension de TOCN. Ensuite, on réchauffe légèrement ce mélange (≤ 80 °C) afin d'assurer une dispersion homogène. Ensuite, on suit la procédure R100.

3.3.9.7 Substitution du borax par le TEOS (tétraéthylorthosilicate)

Dans cet essai, le borax est remplacé par du tétraéthylorthosilicate (TEOS), un précurseur de la silice organique. L'essai 8 conserve la même formule, à l'exception du borax qui a été remplacé par 40 g de TEOS. Pour garantir le bon déroulement de la réaction d'hydrolyse du TEOS, environ 200 grammes d'eau (sur les 779 grammes totaux prévus) sont prélevés pour une hydrolyse préalable du silicate. Pour préparer une solution d'hydrolyse, on mélange 40 grammes de TEOS et 200 grammes d'eau dans un récipient distinct, puis on y ajoute une petite quantité de soude pour augmenter légèrement le pH. On mélange ensuite constamment le mélange d'eau et de TEOS à température ambiante pendant 30 minutes, ce qui entraînera la formation d'un sol de silanols (partiellement hydrolysé en silice colloïdale). Les autres phases de l'intégration de la formulation resteront inchangées. Le sol de silanols pré-hydrolysés est mélangé dans le récipient de formulation, toujours sous agitation (1475 rpm). Après préparation, le pH du mélange final est neutre ou légèrement basique.

3.3.9.8 Substitution du borax par le silane aminé (APTES)

Cet essai analyse une variante de silane fonctionnel, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), comme substitut du borax. L'essai 9 suit le même protocole que l'essai 8, on élimine le borax et l'on intègre 42 g d'APTES à la place, tout en modifiant la quantité globale d'eau. Avant l'hydrolyse, 42 grammes d'APTES sont mélangés avec 200 grammes d'eau dans un récipient, en remuant à température ambiante sous une hotte. Simultanément, dans le récipient principal, on dispose les autres constituants, toujours sans borax. Après avoir mélangé le CaCO_3 , on incorpore progressivement le mélange préalablement hydrolysé d'APTES dans le récipient, en étant agité à 1475 rpm pendant 30 minutes.

3.3.9.9 Substitution du borax par l'aluminate de potassium (KAlO_2)

Le dernier essai consiste à reproduire l'effet du borax en utilisant un anion polyvalent semblable au tétraborate, mais produit à partir d'aluminium. Pour établir une correspondance en termes de groupes fonctionnels réactifs, il est supposé que 73,2 g de borax pentahydraté ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) équivalent à 0,251 mol. Cela équivaut à environ 0,502 mol d'unités $\text{B}(\text{OH})_4^-$, en considérant deux sites réactifs par molécule de borax. Le KAlO_2 ($M = 98,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) produit une mole de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ pour chaque mole produite ; par conséquent, la masse équivalente requise pour produire les 0,502 moles de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ nécessaires est : $m = 0,502 \times 98,1 = 49,2 \text{ g}$. L'ajout des autres ingrédients se fait après celui de R100.

Chapitre 4 - Résultats préliminaires

Les viscosités, les taux de solides et les tests de décantation (de 7 à 15 jours) ont été étudiés en fonction de différentes conditions et ont été présentés sous forme d'histogrammes pour chaque paramètre testé, qui permettent de voir la différence entre les différentes formulations et la colle référence, mettant en évidence les variations observés.

4.1 Vitesses de mélange

Les histogrammes montrent l'influence de différentes vitesses de mélange sur la viscosité, le taux de solide et la décantation de la colle après 7 jours et 15 jours, trois variations expérimentales ont été testées : la colle référence (R100), la colle avec une variation de vitesse (V1) et une vitesse moyenne (Vm).

4.1.1 Viscosité

L'effet des vitesses de mélange sur la viscosité est présenté à la figure 4.1. Les résultats indiqués dans la figure (4.1) ont montré une légère diminution de la viscosité de V1 comparant à la colle référence R100.

Cette diminution est due à une agitation intense a V1 qui favorise la dispersion des particules dans la colle, en réduisant la résistance au cisaillement, en revanche la viscosité a augmenté d'une façon significative de 64 % dans la colle Vm par rapport à la colle R100, due à la vitesse constante qui favorise les interactions entre les composants de la colle en augmentant la résistance à l'écoulement. Ce phénomène pourrait expliquer la stabilité mécanique du mélange sur la formation d'un réseau plus structuré.

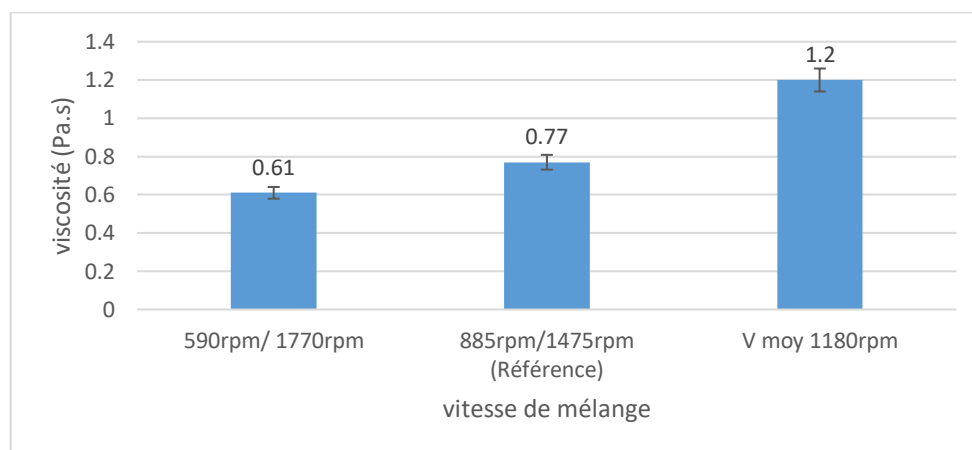


Figure 4.1. Effet des vitesses de mélange sur la viscosité des colles dextrine

4.1.2 Taux de solides

Les différences entre les quantités de solide restent relativement faibles (Figure 4.2), avec un taux de solide de 47,58 pour la R100 et de 51,33 pour la V1 et de 53,19 pour la Vm, en faisant la moyenne des trois essais qui est égale à 50,57%, plus au moins l'écart type de 2,85 ce qui correspond aux valeurs observées normalement ne pas avoir d'influence parce que nous n'avons pas changé la quantité de matière introduite. En réalité, considérant la quantité de matière ajoutée au système est la même dans les trois essais.

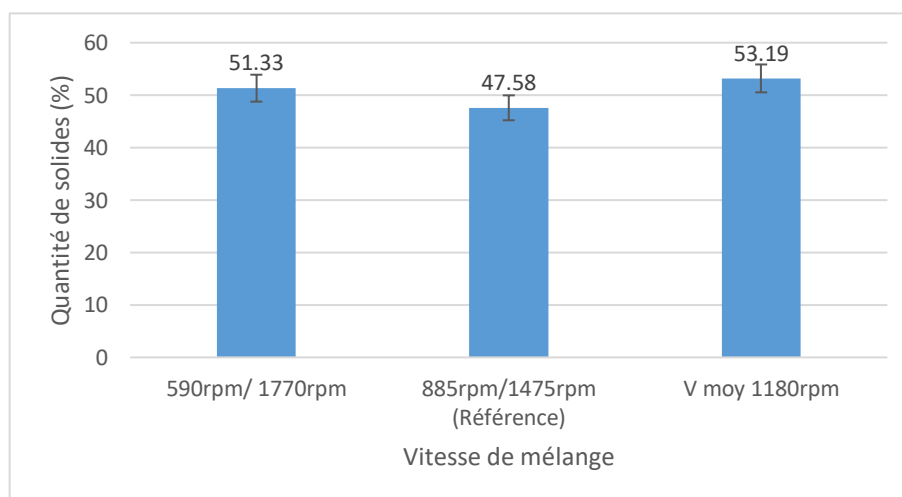


Figure 4.2. Effet des vitesses de mélange sur le taux de solides des colles dextrine

4.1.3 Décantation après 7 et 15 jours

Les résultats observés des trois échantillons (Figure 4.3) montrent une variation importante. La colle R100 présente un taux de décantation de 13% après 7 jours et de 19% après 15 jours, l'échantillon V1 présente un taux de 10,2% après 7 jours qui est faible par rapport à l'échantillon R100, avec une augmentation à 23% après 15 jours. Le taux de l'échantillon Vm montre une décantation plus élevée de 14,1% après 7 jours et de 23% après 15 jours. Les résultats précédents démontrent que la vitesse de mélange influence la viscosité, par une structuration de la colle tandis que l'influence sur la décantation et la quantité de solide ne semble pas être statistiquement significative.

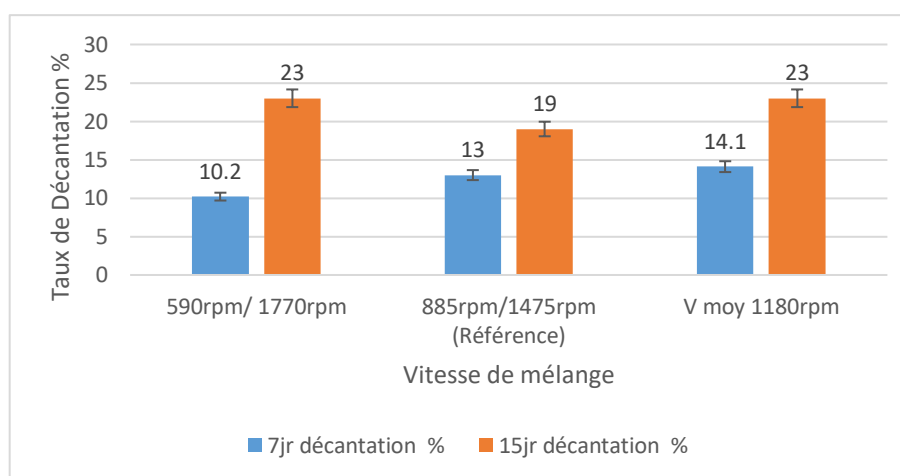


Figure 4.3. Effet des vitesses de mélange sur la décantation des colles dextrine

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que la vitesse de mélange a surtout influencé la viscosité de la colle, alors que son effet sur le taux de solides et la décantation reste limité. Ce comportement était plutôt attendu pour le taux de solides, puisque la quantité de matière introduite est restée la même dans les trois essais. En revanche, l'évolution de la viscosité met en évidence que les conditions de mélange peuvent modifier l'état de structuration de la colle. Toutefois, cette augmentation de viscosité ne s'est pas accompagnée d'une amélioration nette de la décantation, ce qui suggère que la stabilité du système ne dépend pas uniquement de la viscosité. Une hypothèse possible serait donc

que la vitesse de mélange agit davantage sur l'organisation momentanée du mélange que sur sa stabilité à long terme. Ces résultats montrent ainsi que la vitesse de mélange constitue un paramètre influençant la rhéologie de la colle, mais qu'elle ne permet pas, à elle seule, de réduire clairement la décantation.

4.2 Température de l'eau

Les histogrammes (Figure 4.4 à 4.6) montrent l'effet de la température de l'eau sur les la viscosité, le taux de solide et la décantation de la colle après 7 jours et 15 jours, quatre variations expérimentales ont été testées dont l'eau utilisée pour le mélange varie en température : Eau à 85°C pour la colle (R100), l'eau à 85°C mais avec un refroidissement rapide P85, l'eau à 65°C (T°65), et l'eau à 95°C (T95°C).

4.2.1 Viscosité

Pour la viscosité (Figure 4.4), la valeur la plus élevée est celle du T°65 (1,73 Pa.s), il est possible que ce soit lié à une activation partielle de la Maltodextrine car la littérature mentionne qu'une température de 80°C doit être atteinte afin de complètement la solubiliser.

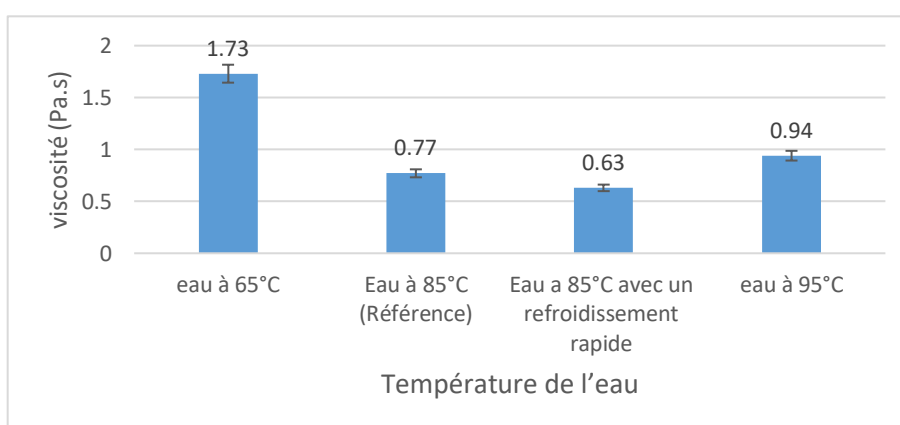


Figure 4.4. Effet de la température de l'eau sur la viscosité des formulations de colle dextrine

La température n'est pas suffisante pour la solubilisation totale de la Maltodextrine qui crée une structure résistante au cisaillement qui engendre une augmentation de la viscosité. On observe une diminution de viscosité pour l'échantillon P85 à 0,63 Pa.s ce qui est similaire à l'échantillon R100 qui n'a pas de refroidissement rapide 0,77 Pa. Pour T°95 la viscosité est de 0.94 Pa.s qui était modérément plus élevée que la R100 cela peut expliquer qu'une solubilisation plus complète a eu lieu et ainsi un meilleur développement de potentiel de réticulation de chaînes.

4.2.2 Taux de solides

La figure 4.5 montre que l'échantillon T°65 présente un taux de solide de 52,35%, et celui de l'échantillon P85 est de 48,49%, et l'échantillon T°95 est de 50,15% qui semble similaire à la référence avec une moyenne de 49,64% et un écart type de 2,09%.

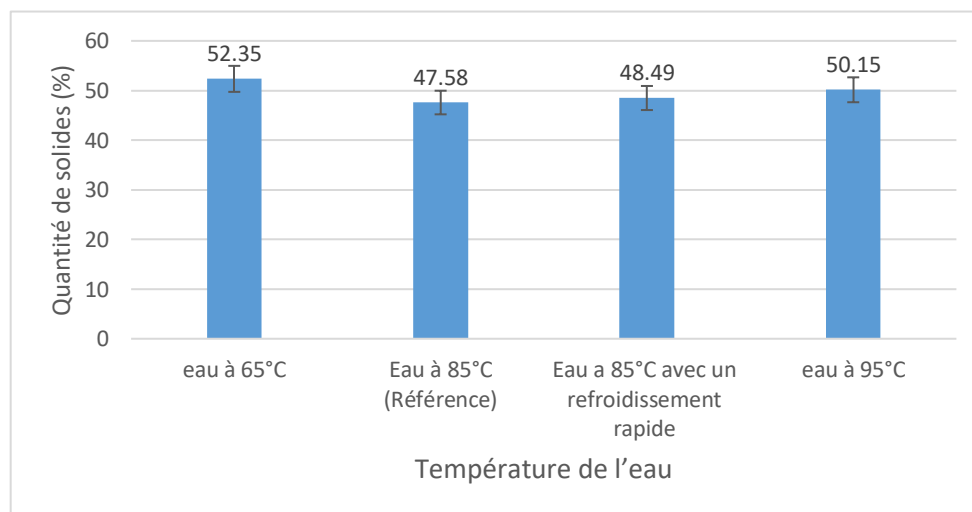


Figure 4.5. Effet de la température de l'eau sur le taux de solides des formulations de colle dextrine

Normalement la température de mélange ne doit pas avoir un effet sur le taux de solide intégré à la recette donc les résultats sont tous les mêmes.

4.2.3 Décantation après 7 et 15 jours

La figure 4.6 démontre que l'échantillon T°65 montre une décantation de 29% à 15 jours peut être due à la gélatinisation incomplète, tel qu'observée pour la viscosité, et donc instable à long terme. Par ailleurs l'échantillon T°95 montre la décantation la plus faible après 7 jours 12,1%, à cette température la gélatinisation est améliorée qui forme un réseau plus stable et qui empêche la décantation. Pour l'échantillon refroidi rapidement, le comportement semble similaire à la R100. La température a un effet significatif sur les propriétés de la colle, notamment la viscosité. Des températures basses montrent une augmentation à la décantation à long terme et des températures élevées montrent une meilleure solubilisation.

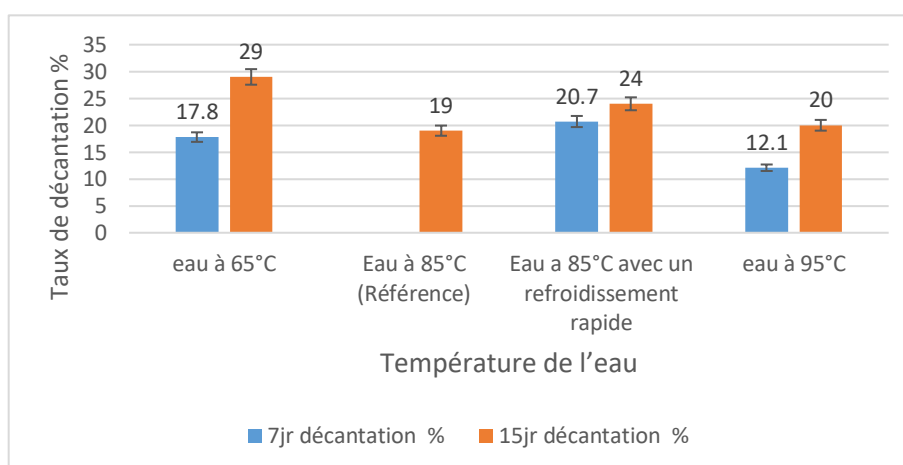


Figure 4.6. Effet de la température de l'eau sur la décantation des formulations de colle dextrine

Dans l'ensemble, les résultats montrent que la température de l'eau influence principalement la viscosité de la colle, ce qui est cohérent avec les observations faites sur la solubilisation de la maltodextrine. À basse température (65°C), la solubilisation semble incomplète, ce qui conduit à une viscosité plus élevée mais également à une décantation plus importante à long terme, traduisant une instabilité du système. À l'inverse, une température plus élevée (95°C) favorise une meilleure solubilisation, ce qui se traduit par

une viscosité modérée et une décantation plus faible après 7 jours. Cependant, malgré ces variations de viscosité, le taux de solides reste globalement constant, ce qui confirme que la température n'influence pas vraiment la composition du système. Le comportement observé pour l'échantillon avec refroidissement rapide reste proche de la référence, ce qui suggère que ce paramètre n'a pas d'impact majeur dans les conditions étudiées. Ces résultats indiquent ainsi que la température agit principalement sur l'état de structuration de la colle et sa stabilité, sans modifier la quantité de matière présente.

4.3 Temps de mélange

Les histogrammes (figure 4.7 à 4.9) montrent l'influence de temps de mélange sur la viscosité, le taux de solide et la décantation de la colle après 7 jours et 15 jours, trois variations expérimentales ont été testé : la colle référence (R100) avec un temps de 30 minutes, la colle T40 avec un temps de 40 minutes et la colle T50 avec un temps de 50 minutes. Dans ce cas, il ne semble pas une corrélation entre le temps de mélange et les propriétés observées.

4.3.1 Viscosité

Comme illustré dans la figure 4.7, la colle R100 présente une viscosité de 0,77 Pa.s, en augmentant le temps de mélange à 40 minutes on observe une diminution de 63% de la viscosité (0,49 Pa.s), et quand le temps de mélange est prolongé à 50 minutes, la viscosité a légèrement augmenté à 0,6 Pa.s.

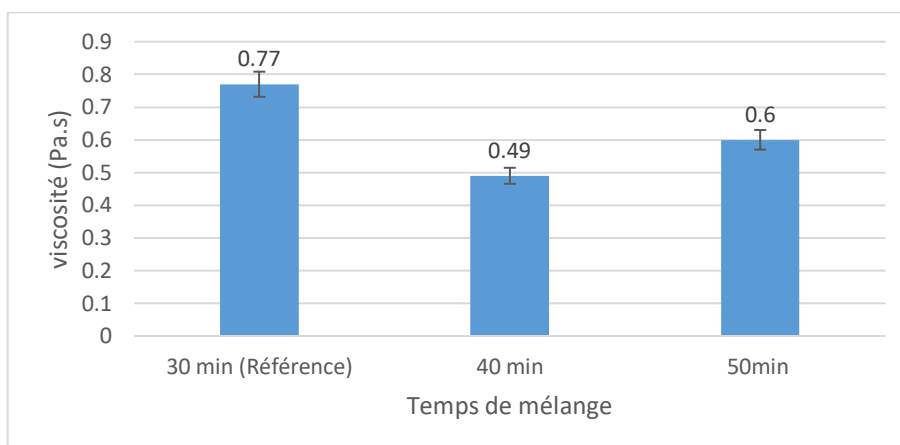


Figure 4.7. Effet du temps de mélange sur la viscosité des formulations de colle dextrine.

A notre avis, il n'y a aucune logique qui explique cette réversion de viscosité. En moyenne c'est 0,62 Pa.s, plus au moins l'écart type de 0,14 Pa.s, on considère donc que tous ont la même valeur de viscosité. Pour l'ensemble des propriétés étudiées, on observe que les résultats sont globalement similaires, sans différence statistiquement significative. Les valeurs moyennes étant comparables, le temps de mélange ne semble pas avoir d'effet notable sur les propriétés de la colle.

4.3.2 Taux de solides

La colle R100 présente un taux de solide de 47,58% et il passe à 51,81% pour la T40, ce qui représente une moyenne de 49,69% (voir figure 4.8). Normalement le temps de mélange ne doit pas avoir un effet sur le taux de solide intégré à la recette donc les résultats sont tous les mêmes.

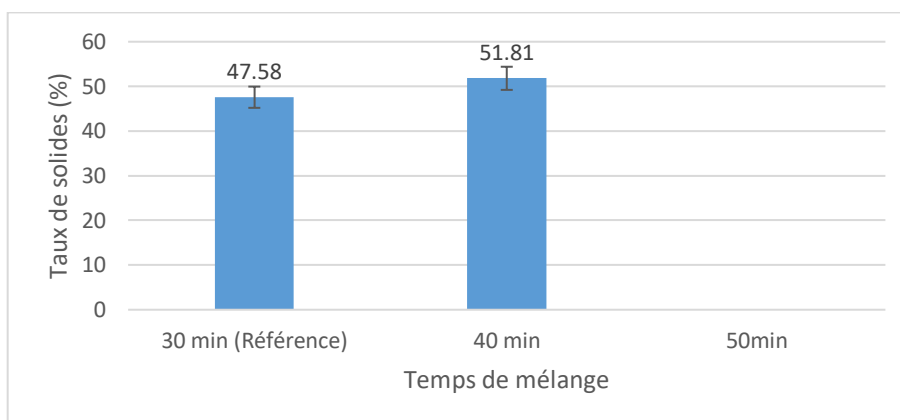


Figure 4.8. Effet du temps de mélange sur le taux de solides des formulations de colle dextrine

4.3.3 Décantation après 7 et 15 jours

Comme indique la figure 4.9, après 7 jours la colle R100 présente une décantation de 13%, avec une augmentation à 16,7% pour la colle T40 alors que la colle T50 donne un taux de 13,3% qui est proche de celle de R100. Après 15 jours la colle T40 montre un taux plus élevé de 32% par rapport à la colle de R100 qui est 19% et la T50 affiche un taux de 27%.

Les résultats précédents ne démontrent pas que le temps de mélange a influencé la viscosité et le taux de solide, alors que la littérature rapporte qu'un équilibre optimal devrait exister entre ces paramètres pour améliorer les performances de la colle pour garantir une stabilité à long terme. [173]. Nous devons investiguer cette situation plus en profondeur.

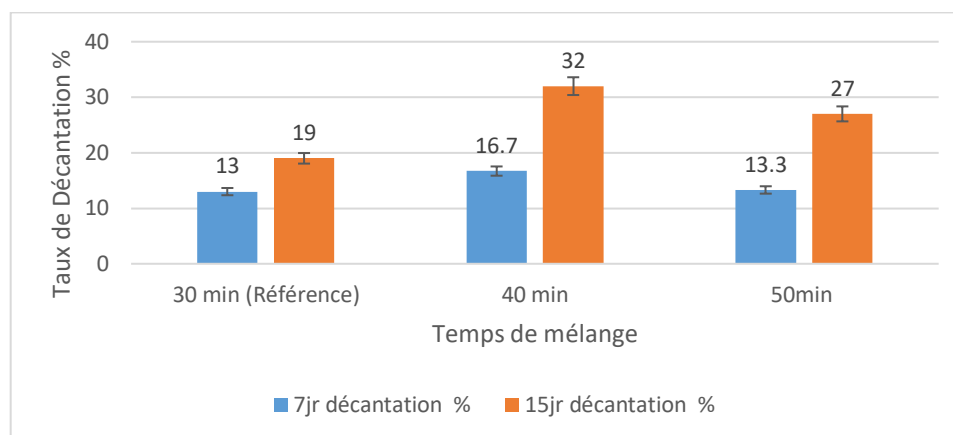


Figure 4.9. Effet du temps de mélange sur la décantation des formulations de colle dextrine

Dans l'ensemble, les résultats obtenus confirment qu'il n'existe pas de corrélation claire entre le temps de mélange et les propriétés étudiées. Les variations observées au niveau de la viscosité ne suivent pas une tendance logique, ce qui rend leur interprétation difficile et suggère que ces différences peuvent être liées à la variabilité expérimentale plutôt qu'à un effet réel du paramètre. De plus, le taux de solides reste globalement constant, ce qui est cohérent avec le fait que la composition de la formulation n'a pas été modifiée. Concernant la décantation, bien que certaines variations soient observées, elles ne permettent pas de conclure à un effet systématique du temps de mélange. Ces résultats indiquent donc que, dans les conditions étudiées, le temps de mélange n'est pas un paramètre déterminant pour les propriétés de la colle. Toutefois, en cohérence avec les observations mentionnées, une investigation plus approfondie serait nécessaire afin de mieux comprendre les écarts observés et vérifier l'existence éventuelle d'un effet plus subtil.

4.4 Quantité d'eau

Les histogrammes suivants montrent l'influence de temps de mélange sur la viscosité, le taux de solide et la décantation de la colle après 7 jours et 15 jours, trois variations

expérimentales ont été testées : la colle R100 avec la quantité 100% d'eau, la colle E50 avec 50% de la quantité initiale d'eau et 150% de la quantité initial d'eau.

4.4.1 Viscosité

Dans la figure 4.10, l'échantillon E50 présente une viscosité élevée égale à 412,02 Pa.s due à la quantité réduite d'eau, où la formulation est visqueuse et concentrée. L'échantillon E150 montre une chute dans la valeur de viscosité due à la forte dilution de la formulation.

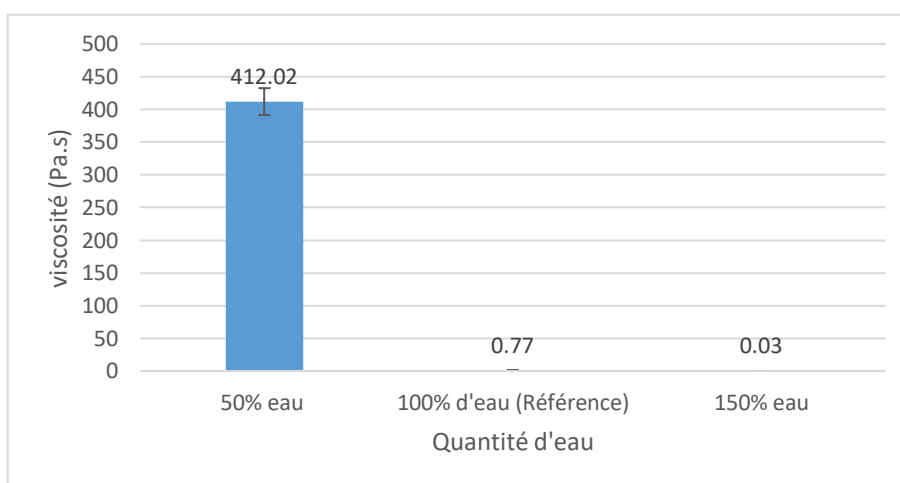


Figure 4.10. Effet de la Variation de la Quantité d'Eau sur la Viscosité des Formulations de Colle Dextrine

4.4.2 Taux de solides

Le taux de solide de E50 augmenté à 64,67% comparant à la référence R100 due à la concentration élevée des particules solides par rapport au liquide dans la suspension ce qui augmente automatiquement les quantités de solide. Le taux de solide de l'échantillon E150 est de 37,37% qui est visible à cause de la dilution de la suspension (Figure 4.11).

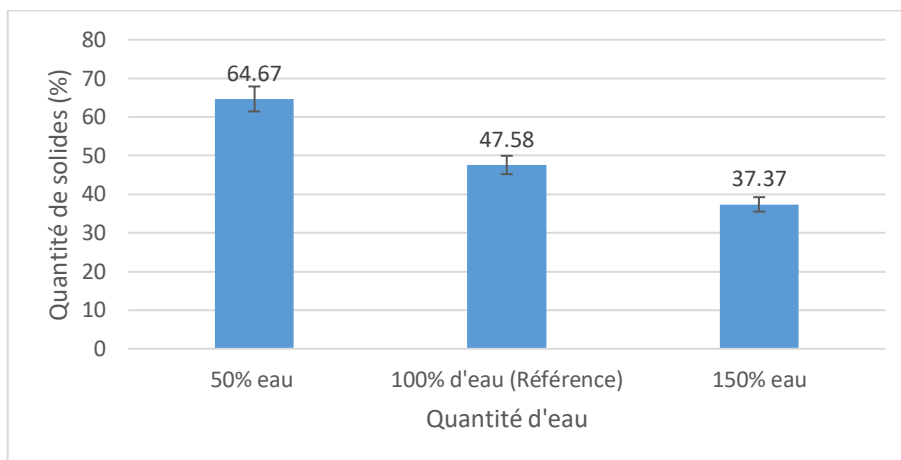


Figure 4.11. Effet de la Variation de la Quantité d'Eau sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine

4.4.3 Décantation après 7 et 15 jours

Pour l'échantillon E50 aucune décantation n'est observée (voir figure 4.12), le taux de solide élevé dans la formulation empêche la décantation, par la formation d'un réseau.

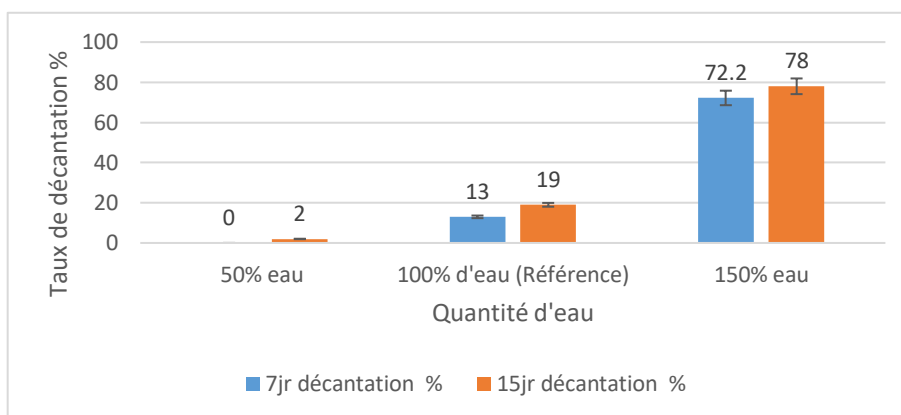


Figure 4.12. Effet de la Variation de la Quantité d'Eau sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine

Pour l'échantillon E150% la décantation est de 72,2% et de 78% à 7 et 15 jours due à la quantité excessive de l'eau qui rend la formulation fluide.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont cohérents et attendus, montrant une influence directe de la quantité d'eau sur l'ensemble des propriétés étudiées. Une diminution de la quantité d'eau (E50) entraîne une augmentation de la viscosité et du taux de solides, ce qui favorise la formation d'un réseau plus concentré limitant totalement la décantation. À l'inverse, une augmentation de la quantité d'eau (E150) dilue la formulation, ce qui réduit la viscosité et le taux de solides, conduisant à une décantation importante. Ces observations confirment que la quantité d'eau est un paramètre déterminant pour l'équilibre du système. Ainsi, un compromis entre concentration et fluidité est nécessaire afin d'assurer à la fois une viscosité adaptée et une bonne stabilité à long terme. Les résultats précédents démontrent que la quantité optimale (équilibre) de l'eau est essentielle pour la stabilité de la colle et pour limiter la décantation

4.5 Quantité de Maltodextrine

Les histogrammes de cette section montrent l'influence de la quantité du Maltodextrine par rapport à la colle référence sur la viscosité, le taux de solide et la décantation de la colle après 7 jours et 15 jours, quatre variations expérimentales ont été testées : la colle R100 avec une quantité de 100% de maltodextrine, M50 avec une quantité de 50% de Maltodextrine M150 avec une quantité de 150% de Maltodextrine M200 avec la quantité une quantité de 200% de Maltodextrine.

4.5.1 Viscosité

L'échantillon M50 présente une chute de viscosité (0.04 Pa.s) par rapport à la viscosité de R100, ce qui est logique par rapport à l'apparence de la colle qui est fluide (figure 4.13). La réduction de Maltodextrine qui est le composant principal de la création de réseau des particules rend la viscosité basse.

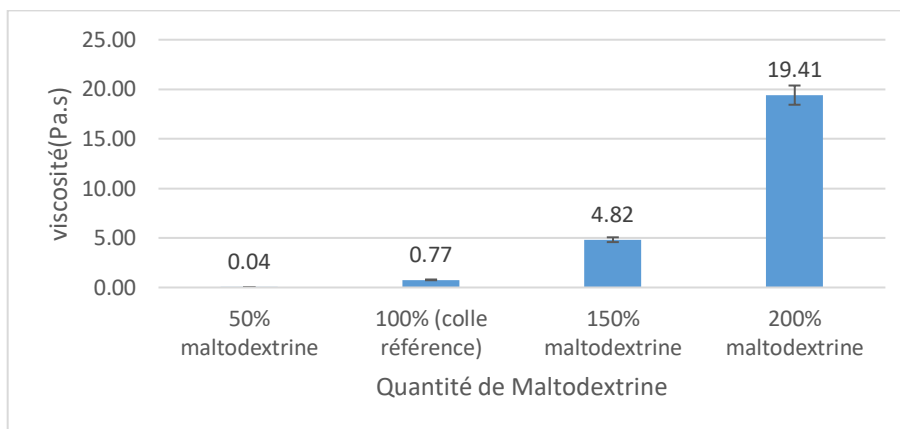


Figure 4.13. Effet de la variation de la quantité de maltodextrine sur la Viscosité des Formulations de colle dextrine

Pour l'échantillon M150 la viscosité augmente (4,82 Pa.s) par rapport à la R100 cela explique que l'augmentation de la quantité de Maltodextrine favorise la formation des liens donc une colle plus épaisse. L'échantillon M200 montre une augmentation significative 19,41 Pa.s par rapport à l'échantillon R100 (Figure 4.13) indiquant que la forte concentration de la Maltodextrine donne une formulation très épaisse et visqueuse.

4.5.2 Taux de solides

L'échantillon M50 montre un taux réduit à 40,59% par rapport à la R100 47,58% qui correspond à la diminution de la concentration de Maltodextrine. L'échantillon M150% présente un taux plus élevé par rapport à la R100 et M50 qui est en accord avec une quantité de Maltodextrine plus élevée. L'échantillon M200 présente un taux trop élevé qui atteint le 62,3% ce qui est en accord avec la concentration de Maltodextrine augmente les quantités de solide dans la suspension (Figure 4.14). Les taux de solide suivent précisément le taux d'addition de la Maltodextrine.

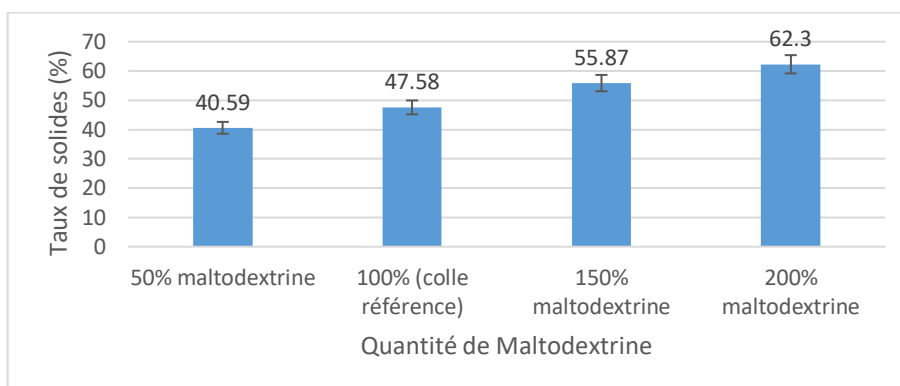


Figure 4.14. Effet de la Variation de la Quantité de Maltodextrine sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine

4.5.3 Décantation après 7 et 15 jours

La Figure 4.15 démontre que la décantation a été augmenté d'une façon significative dans la M50 de 62,7% après 7 jours et de 63% après 15 jours par rapport aux autres échantillons, ce qui explique que la diminution de la quantité de Maltodextrine favorise la séparation des phases.

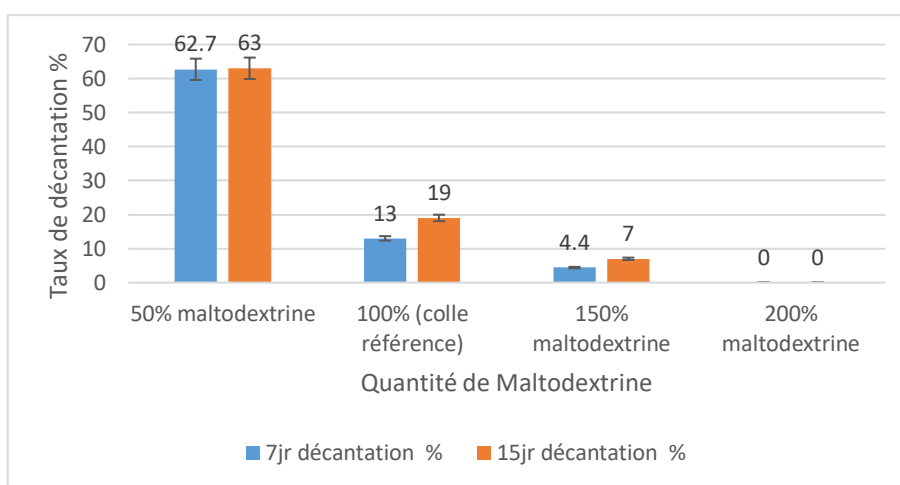


Figure 4.15. Effet de la Variation de la Quantité de Maltodextrine sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine

Pour l'échantillon M150 la décantation diminue à 4,4% et de 7% après 7 et 15 jours et aucune décantation n'est observé pour la M200 qui est complètement logique par rapport aux concentration élevée de la Maltodextrine qui augmente la proportion de matière sèche dans la colle [11].

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont cohérents et suivent une tendance logique en fonction de la quantité de maltodextrine. Une diminution de sa concentration (M50) entraîne une baisse de la viscosité et du taux de solides, ce qui favorise une décantation importante, traduisant une instabilité du système. À l'inverse, une augmentation de la quantité de maltodextrine (M150 et M200) conduit à une augmentation significative de la viscosité et du taux de solides, ce qui limite fortement, voire élimine, la décantation. Ces observations confirment que la maltodextrine joue un rôle majeur dans la structuration de la colle. Ainsi, la quantité de maltodextrine apparaît comme un paramètre clé dans le contrôle des propriétés rhéologiques et de la stabilité, avec un effet direct sur l'équilibre entre fluidité et cohésion du système.

4.6 Quantité du dispersant

Les histogrammes montrent l'influence de la quantité du dispersant par rapport à la colle référence sur la viscosité, le taux de solide et la décantation de la colle après 7 jours et 15 jours, quatre variations expérimentales ont été testées : la colle R100 avec une quantité de 100% du dispersant, D50 avec une quantité de 50% de dispersant D150 avec une quantité de 150% du dispersant D200 avec la quantité une quantité de 200% du dispersant.

4.6.1 Viscosité

L'échantillon D0 montre une légère diminution de viscosité (0,51 Pa.s) par rapport à l'échantillon R100 (0,77 Pa.s) ce qui suggère que l'élimination du dispersant réduit la viscosité de la colle. L'échantillon D50 montre également une continuation de la baisse de viscosité à 0,49 Pa.s. L'échantillon D150 montre que la viscosité continue à baisser à

0, 44 Pa.s. L'échantillon D200 montre que la viscosité reste stable à 0, 45 Pa.s (voir figure 4.16).

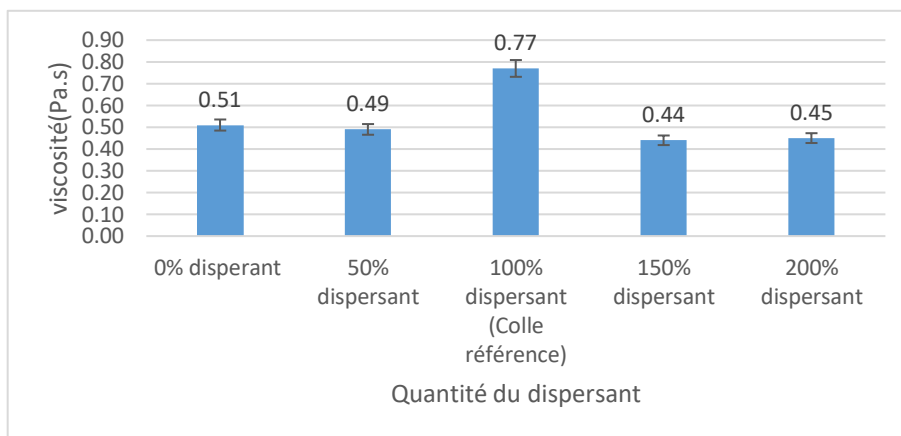


Figure 4.16. Effet de la Variation de la Quantité de dispersant sur la Viscosité des Formulations de Colle Dextrine

A la lumière de ces résultats il semble qu'il y a un optimal de concentration (R100). Cette situation est relativement classique lors de l'ajout d'agent tensioactif [174] et donc la formulation originale semble toujours être le meilleur compromis.

4.6.2 Taux de solides

L'échantillon D0 montrent que l'élimination de dispersant n'influence pas la quantité de solide qui est de 48,08% si on le compare avec le R100 (47,58%), le D50 confirme que le taux reste stable à 48,6%. A D150 et D200 le taux a augmenté mais d'une façon non significative (Voir figure 4.17).

Considérant la valeur réelle en masse est très limitée par rapport aux autres constituant de la recette cette situation était attendue.

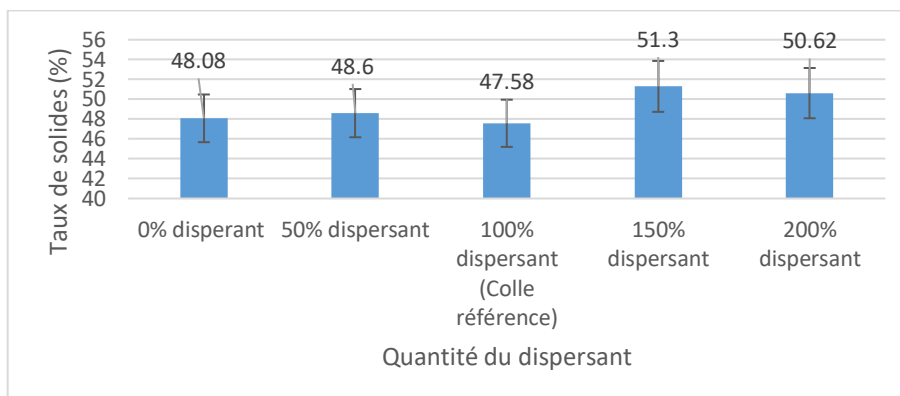


Figure 4.17. Effet de la Variation de la Quantité de dispersant sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine

4.6.3 Décantation après 7 et 15 jours

Le D0 montre une décantation à 14,1% et de 20% après 7 et 15 jours, ce qui est similaire à l'échantillon R100 qui a un taux de 13% et 19% après 7 et 15 jours. L'échantillon D50 montre plutôt un taux de 20% et de 31% après 7 et 15 jours ce qui démontre une certaine perte de stabilité dans la colle. L'échantillon D150% atteint 23% et 34% après 7 et 15 jours ce qui présente une tendance à la décantation avec une quantité de dispersant plus élevée par rapport à la R100. La décantation de l'échantillon D200 ne semble pas statiquement différente par rapport au D50 et D150 (voir figure 4.18). Les résultats précédents montrent que l'augmentation ou la diminution de de la quantité du dispersant n'exerce pas une influence significative sur la viscosité mais la tendance à la décantation plus importante.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que la variation de la quantité de dispersant n'a pas d'influence significative sur la viscosité ni sur le taux de solides, ce qui est cohérent avec sa faible proportion dans la formulation. Les valeurs observées restent globalement similaires à celles de la référence, confirmant que ce paramètre n'affecte pas directement la composition ni la consistance globale du système. En revanche, une tendance à l'augmentation de la décantation est observée lorsque la quantité de dispersant s'écarte de la valeur de référence, aussi bien en diminution qu'en augmentation. Ce

comportement suggère que la formulation optimale se situe autour de R100, comme indiqué précédemment. Ainsi, même si l'effet sur la viscosité est limité, la quantité de dispersant semble jouer un rôle dans la stabilité de la colle, et tout écart par rapport à la condition optimale peut entraîner une perte de stabilité.

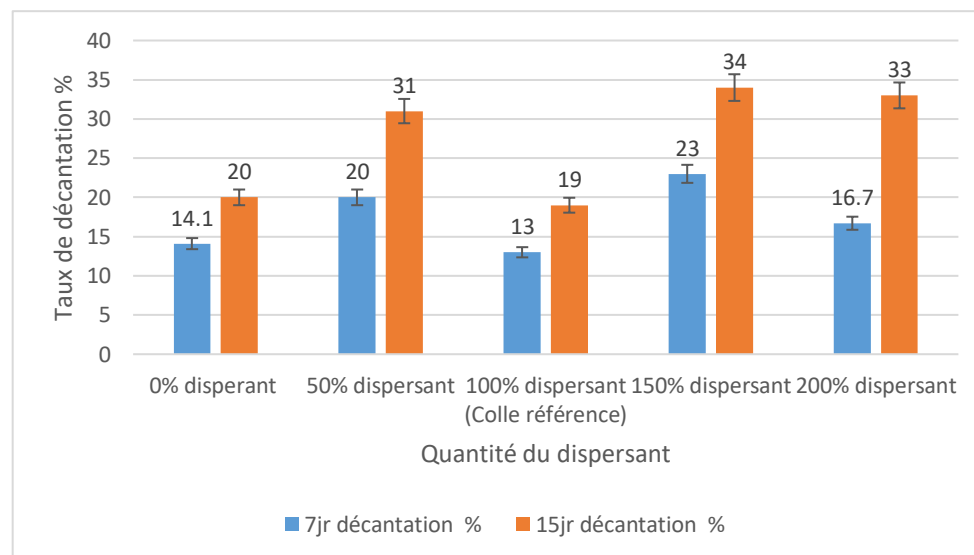


Figure 4.18. Effet de la Variation de la Quantité de dispersant sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine

4.7 Quantité de Carbonate de Calcium

Les histogrammes montrent l'influence de la quantité du Carbonate de Calcium par rapport à la colle référence sur la viscosité, le taux de solide et la décantation de la colle après 7 jours et 15 jours, quatre variations expérimentales ont été testées : la colle R100 avec une quantité de 100% du Carbonate de calcium, C50 avec une quantité de 50% du Carbonate de calcium C150 avec une quantité de 150% du Carbonate de calcium C200 avec une quantité de 200% du Carbonate de calcium.

4.7.1 Viscosité

L'échantillon C0 montre une diminution de viscosité (0,29 Pa.s) par rapport à l'échantillon R100 (0,77 Pa.s) qui rend la colle plus liquide et moins visqueuse. L'échantillon C50 montre une augmentation de la viscosité (0,36) par rapport à l'échantillon C0 mais qui reste inférieure par rapport à la référence (voir Figure 4.19). L'échantillon D150 montre une viscosité de 0,44 Pa.s et de 0,63 Pa.s pour l'échantillon C200 mais qui reste toujours inférieure à la référence et qui montrent que la R100 c'est la valeur optimale (équilibre).

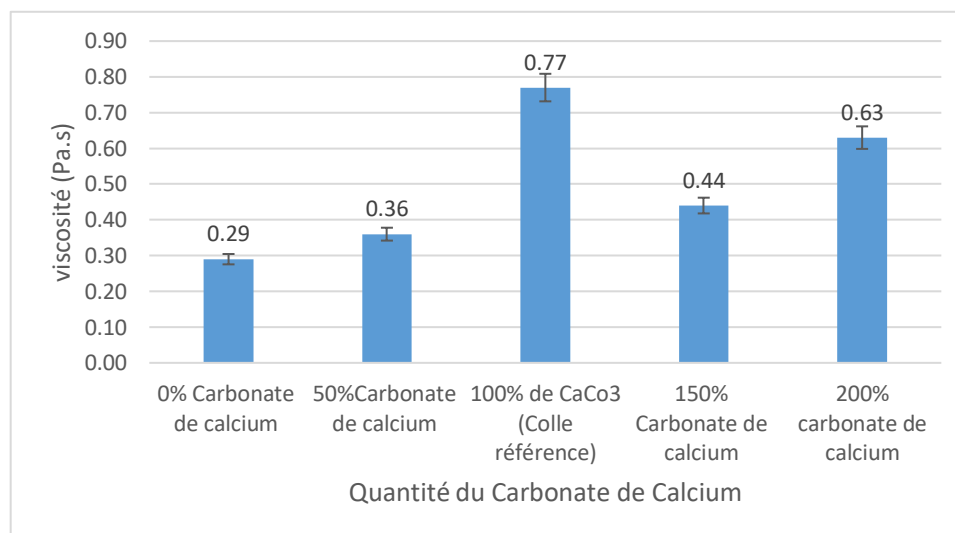


Figure 4.19. Effet de la Variation de la quantité de CaCO_3 sur la Viscosité des Formulations de Colle Dextrine

4.7.2 Taux de solides

L'échantillon C50 montre un taux de 41,14% et de 55,35% pour l'échantillon de 150% et de 62,7% pour l'échantillon de 200% qui montrent que le carbonate de calcium agit comme une charge (figure 4.20).

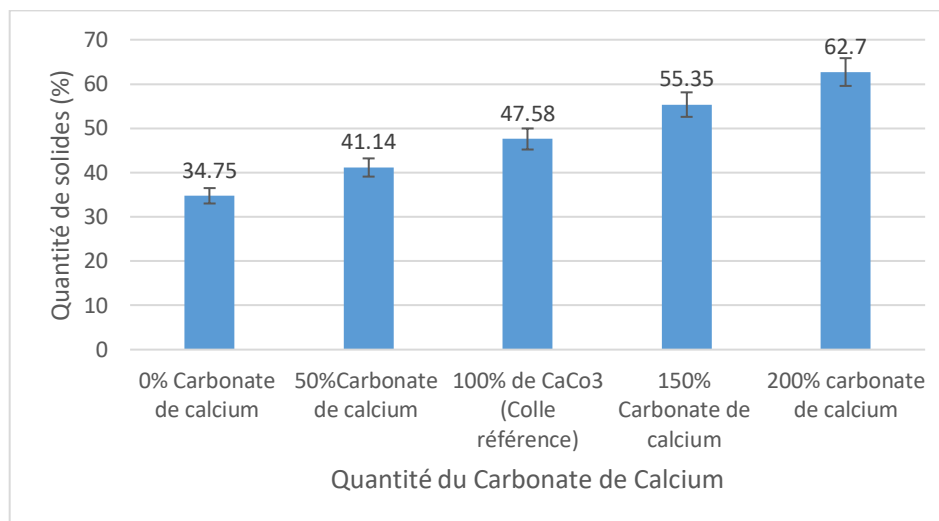


Figure 4.20. Effet de la Variation de la quantité de CaCO_3 sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine

4.7.3 Décantation après 7 et 15 jours

L'échantillon C0 ne montre aucune décantation et que la colle est complètement transparente (voir figure 4.22).

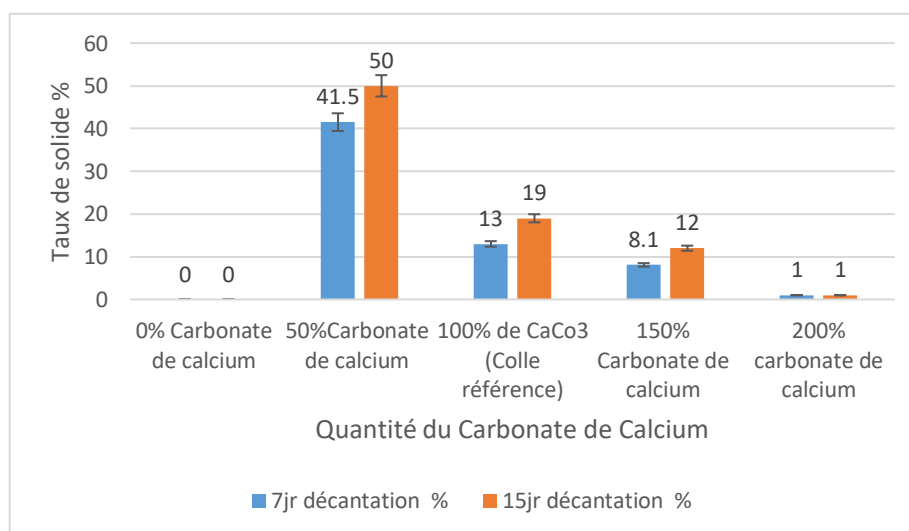


Figure 4.21. Effet de la Variation de la quantité de CaCO_3 sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine

L'échantillon C50 montre une décantation de 41,5% et 50% à 7 et 15 jours ce qui démontre une instabilité dans la formulation. Cette situation est totalement similaire à la diminution de la Maltodextrine dans la formulation. L'échantillon C150 montre une décantation légèrement inférieure à la R100 à des niveaux de 8,1% et de 12% à 7 et 15 jours et l'échantillon C200 montre une décantation de 1%. L'addition de carbonate de calcium structure la suspension (figure 4.22).

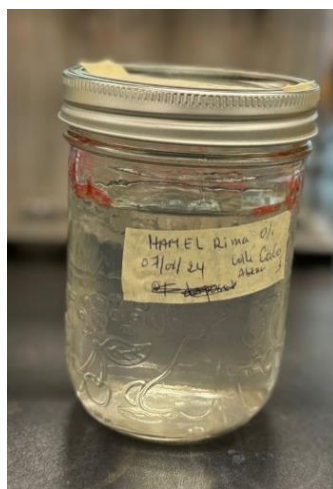


Figure 4.22. Colle avec 0% de CaCO_3

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que la variation de la quantité de carbonate de calcium influence les propriétés de la colle de manière cohérente. La diminution de la viscosité en absence ou à faible teneur en CaCO_3 est attendue, puisque la formulation devient plus liquide. L'augmentation progressive du taux de solides avec la quantité de carbonate de calcium confirme son rôle de charge, ce qui est également attendu. Concernant la décantation, les résultats montrent un comportement intéressant : l'absence totale de décantation pour C0 peut paraître surprenante, mais elle s'explique par la transparence et l'absence de phase solide à sédimenter. En revanche, la forte décantation observée pour C50 indique une instabilité du système, similaire à celle observée pour une faible quantité de maltodextrine. À l'inverse, l'augmentation de la quantité de CaCO_3 (C150 et C200) permet de structurer la suspension et de limiter fortement la décantation, ce qui est attendu. Ces résultats montrent ainsi que le carbonate de calcium joue un rôle

important dans la structuration et la stabilité du système, avec un effet dépendant de sa concentration.

4.8 Quantité de Borax

Les figures suivantes montrent l'influence de la quantité du Borax par rapport à la colle référence sur la viscosité, le taux de solide et la décantation de la colle après 7 jours et 15 jours, quatre variations expérimentales ont été testées : la colle R100 avec une quantité de 100% du Borax, B50 avec une quantité de 50% de Borax. B150 avec une quantité de 150% de Borax, B200 avec la quantité une quantité de 200% de Borax.

4.8.1 Viscosité

L'échantillon B0 présente une viscosité très basse ce qui explique que le borax développe la structure polymérique et favorise la dissolution de la Maltodextrine dans la formulation (figure 4.24).

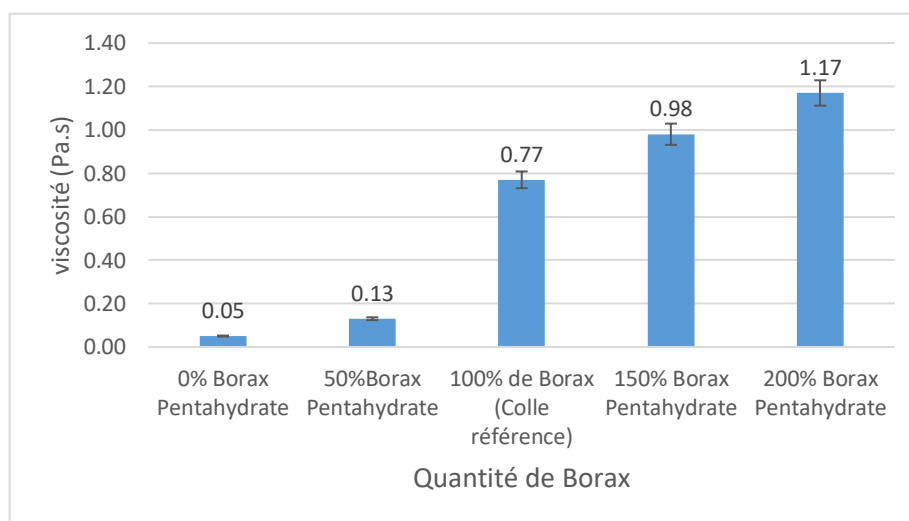


Figure 4.23. Effet de la Variation de la quantité de Borax sur la Viscosité des Formulations de Colle Dextrine

L'échantillon B50 présente une viscosité de 0,13 Pa.s ce qui prouve que même l'ajout de 50% de la recette originale de la quantité en Borax reste insuffisant pour la formation de structure polymérique (induit une polymérisation) de colle. L'échantillon B150 présente une viscosité de 0,98 Pa.s qui est légèrement supérieur à celle du R100 et le B200 montre une viscosité de 1,17 Pa.s (figure 4.23) et qui confirme que le Borax joue un rôle crucial pour la création de lien entre les différents composants de la colle pour avoir une structure plus dense en augmentant la viscosité.

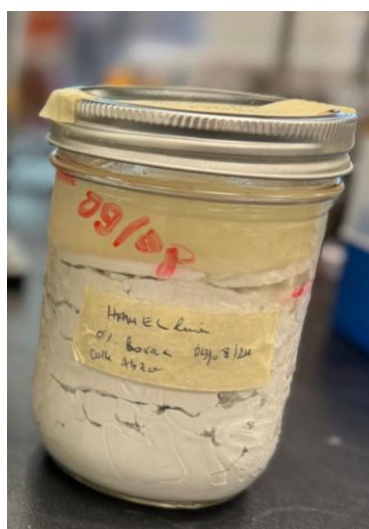


Figure 4.24. Colle B0 avec 0% de Borax

4.8.2 Taux de solides

Les échantillons B0, B50, B100 et B200 ne montrent pas une grande variété de taux de solides entre 46-47% qui restent assez stables par rapport à la R100 (figure 4.25). Considérant la valeur réelle en masse est très faible par rapport aux autres constituants de la formulation cette situation était attendue. Cette situation est similaire à celle du dispersant.

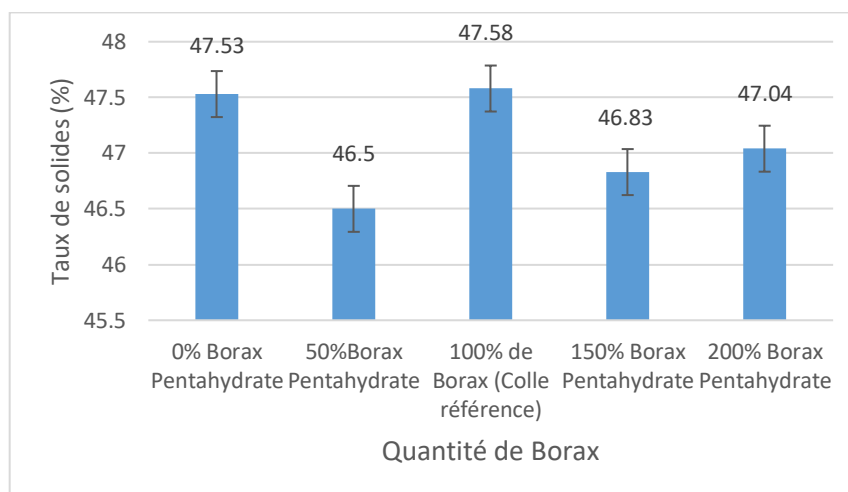


Figure 4.25. Effet de la Variation de la quantité de Borax sur le taux de solide des Formulations de Colle Dextrine

4.8.3 Décantation après 7 et 15 jours

L'échantillon B0 montre une décantation de 24,7% et 26% après 7 et 15 jours ce qui explique que sans borax la formulation est moins stable et plus sujette à se séparer (voir figure 4.26). L'échantillon B50 montre même une décantation de 63% après 7 et 15 jours. L'échantillon à 150% montrent une diminution de taux de décantation par rapport à l'échantillon B50 mais qui reste toujours plus grand comparant à la colle référence. L'échantillon B200 présente une décantation de 14,3% et de 19% qui est égale à la colle référence. Il semble que le 200% de borax restablit la décantation par rapport à la colle R100. Le comportement de B150 reste encore à investiguer, mais les résultats précédents montrent que le borax est l'élément activateur de la formulation en améliorant la viscosité et en exerçant une influence importante sur la stabilité de la colle.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que la quantité de borax influence fortement la viscosité et la stabilité de la colle, ce qui est attendu compte tenu de son rôle dans la structuration du système. L'absence ou la faible quantité de borax (B0 et B50) conduit à une viscosité très faible et à une décantation élevée, ce qui confirme une perte de structure et une instabilité du système. À l'inverse, l'augmentation de la quantité de

borax (B150 et B200) entraîne une augmentation de la viscosité et une amélioration de la stabilité, ce qui est cohérent avec son rôle dans la formation de liaisons au sein de la formulation. Cependant, le comportement de l'échantillon B150 en termes de décantation apparaît surprenant, puisqu'il ne suit pas la tendance attendue d'amélioration progressive avec l'augmentation de la concentration. Ce résultat suggère que la relation entre la quantité de borax et la stabilité n'est pas strictement linéaire et nécessite une investigation plus approfondie. Par ailleurs, le taux de solides reste globalement constant, ce qui est attendu étant donné la faible proportion de borax dans la formulation. Ces résultats confirment ainsi que le borax est un élément clé dans l'activation et la stabilisation de la colle.

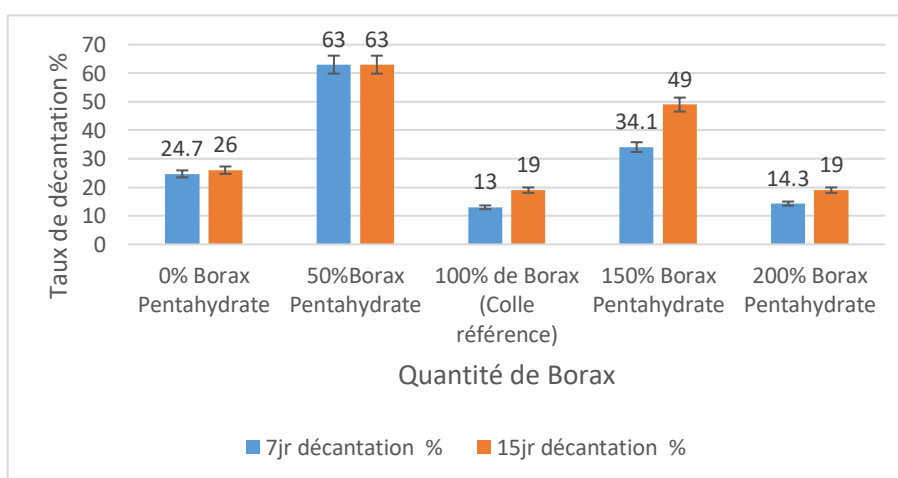


Figure 4.26. Effet de la Variation de la quantité de Borax sur la décantation des Formulations de Colle Dextrine

4.9 Synthèse des effets de variation de la recette de fabrication

Cette section présente une synthèse des résultats obtenus dans l'étude des paramètres opératoires et des concentrations des composants de la recette de fabrication de la colle dextrine (Tableau 4.1). Elle résume les effets observés sur la viscosité, le taux de solides et la décantation afin d'identifier les facteurs clés et de diriger le développement expérimental.

Tableau 4.1. Résumé des effets des paramètres et concentrations des constituants sur la viscosité, le taux de solides et la décantation

		Viscosité	Taux de solide	Décantation
Paramètres opératoires	Vitesse de mélange	+	-	-
	Temps de mélange	-	-	A investiguer
	Température de l'eau	+++	-	+
Concentration des constituants	Eau	+++	+++	+++
	Maltodextrine	+++	+++	+++
	Dispersant	+	-	A investiguer
	CaCO ₃	++	+++	+++
	Borax	+++	-	A investiguer

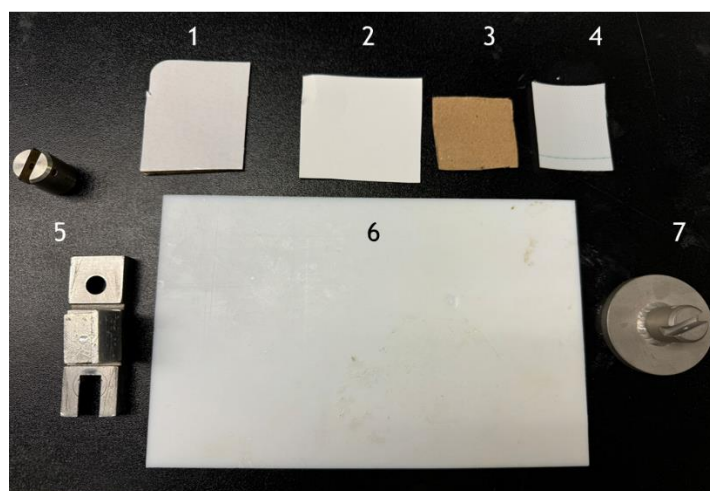
Maintenant que nous avons fait l'étude des paramètres de la recette, nous devons maintenant développer le test de mesure d'adhésivité (tack).

4.10 Mesure de l'adhésivité de la colle

4.10.1 Évolution du protocole de mesure de l'adhésivité de la colle

À l'usine, aucun test d'adhésion standardisé n'est actuellement utilisé ; l'évaluation de la qualité de collage est réalisée de manière empirique, notamment à l'aide des doigts pour apprécier le caractère collant de la colle. Le test d'adhésion artisanal développé initialement a permis une première évaluation de l'adhésivité de la colle, plusieurs substrats ont été testés (Figure 4.27), mais le test a présenté certaines limites. En effet, le choix du substrat s'est avéré critique, les plastiques (comme le PTFE) à faible énergie de

surface sont très difficiles à coller et n'ont pas donné d'adhésion satisfaisante, tandis que les métaux, dont la surface lisse et non poreuse limite l'ancrage de la colle, ont également montré une mauvaise adhésion. À l'opposé, le papier et le carton ordinaires offraient une très bonne adhésion grâce à la formation de liaisons d'hydrogène entre la colle et les fibres cellulosiques du substrat, la colle pénétrant dans le matériau poreux [175].



1-Un carton lustré, 2-Un papier lustré, 3-Un carton, 4-Toile de téflon, 5-Pièce métallique en aluminium, 6-Pièce de téflon, 7-8-Pièces métalliques.

Figure 4.27. Substrats utilisés pour le test d'adhésion

Cependant, ces supports absorbants ont engendré un arrachement des fibres du papier avant la séparation des surfaces (Figure 4.28), le joint de colle restant intact. Une déchirure totale du papier (arrachement 100 % des fibres) signifie que le collage est plus fort que la cohésion interne du papier, sans pour autant fournir de mesure quantifiée de la force d'adhésion de la colle elle-même. Pour obtenir un test mesurant réellement l'adhésivité de la colle, il a donc fallu écarter les substrats trop absorbants. Le carton lustré (couché glacé) s'est révélé être le substrat de référence idéal, sa surface couverte d'un couchage empêche la colle de trop pénétrer, tout en offrant assez de rugosité et d'énergie de surface pour une bonne mouillabilité. Ce choix a éliminé la variabilité liée à l'humidité et permis d'évaluer efficacement la force du joint de colle sans rupture prématurée du support.

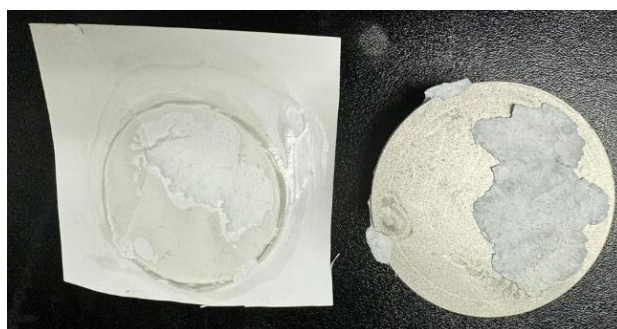


Figure 4.28. Déstructuration du papier lustré

4.10.2 Le protocole final du test d'adhésion maison

Après de nombreuses variations des conditions expérimentales, le protocole final a été établi comme suit : une fine couche de colle est appliquée sur chacune des deux surfaces, puis laissée à l'air libre pendant 10 minutes (Figure 4.29). À l'issue de ce temps ouvert, la colle atteint une viscosité suffisante pour permettre l'assemblage ; les deux substrats sont alors pressés fermement l'un contre l'autre de manière à favoriser le mouillage et la formation de liaisons d'hydrogène au sein du joint. L'ensemble est ensuite placé en étuve à 105 °C pendant 50 minutes afin d'accélérer le séchage et d'assurer la réticulation de la colle, condition préalable à l'obtention de propriétés mécaniques stables. À la sortie de l'étuve, l'échantillon est laissé à refroidir à température ambiante pendant une heure ; différents temps de refroidissement ayant été évalués, il a été retenu qu'un refroidissement complet constitue la condition optimale.

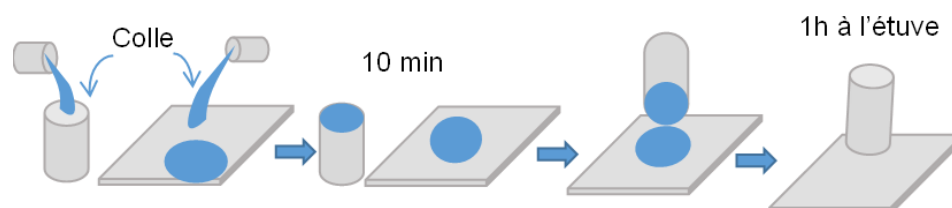


Figure 4.29. Représentation des étapes de test d'adhésion

Une fois l'assemblage totalement refroidi, la mesure de la force d'adhésion est réalisée en accrochant la pièce métallique, à l'aide d'une chaîne, à un petit récipient permettant l'ajout progressif de masses jusqu'à la séparation des deux surfaces (Figure 4.30). Pour la validation, le récipient et les masses ont été préalablement mesurés, et le test répété cinq fois afin d'assurer la fiabilité des résultats.



Figure 4.30. Test de mesure maison du tack

Les essais préliminaires (Figure 4.31) donnent une moyenne de 647,51 g et un écart-type de 67,19 g, montrant que les valeurs sont regroupées autour de la moyenne et que cinq éprouvettes suffisent pour apprécier la force d'adhésion dans ces conditions. Ce protocole a satisfait le partenaire industriel, tout en laissant entrevoir quelques développements complémentaires à finaliser.

Bien que ce test “maison” ait satisfait dans un premier temps le partenaire industriel, des améliorations méthodologiques ont été recherchées pour fiabiliser et quantifier davantage la mesure de l'adhésivité. Nous avons ainsi développé un protocole standardisé en utilisant un appareil de test Scott Bond.

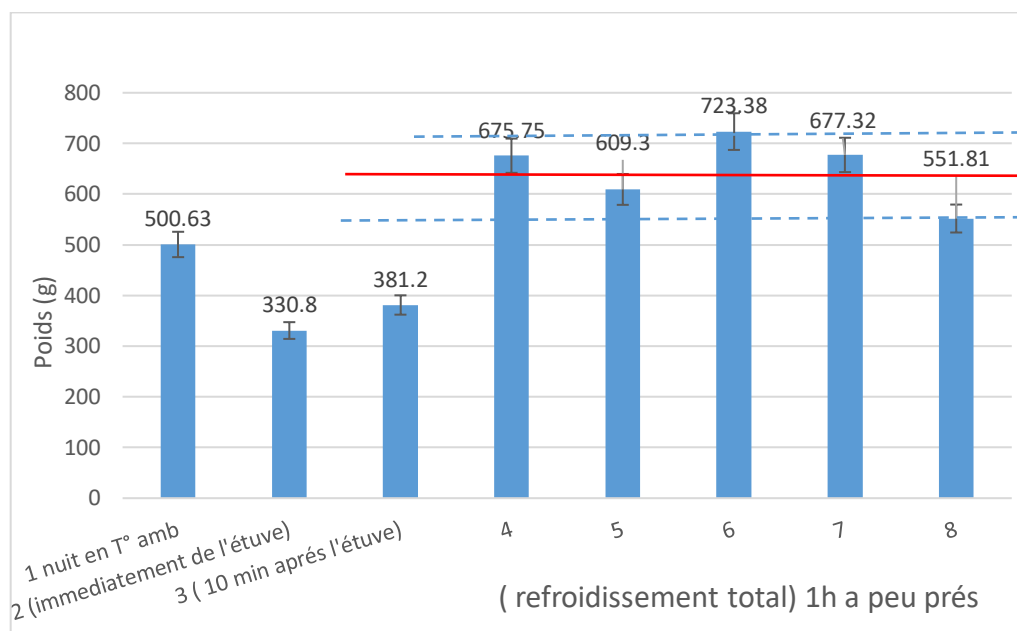


Figure 4.31. Tests préliminaires de mesure maison du tack

4.10.3 Nouveau protocole d'adhésion avec l'appareil Scott Bond

Le protocole expérimental final mis au point avec l'appareil Scott Bond (Figure 4.32), employé normalement pour mesurer la cohésion interne des cartons et papiers.

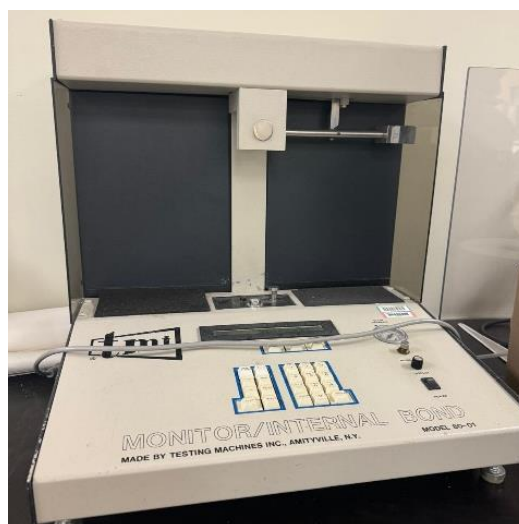


Figure 4.32. Appareil Scott bond

Le passage à un équipement de laboratoire afin de mesurer la force d'adhésion de notre colle entre deux substrats, a permis d'obtenir des mesures plus reproductibles et comparables. Pour chaque essai, une quantité précise (0,30 g) de colle a été appliquée uniformément sur deux pièces de test. L'application sur les deux faces permet d'obtenir un double-encollage. Après l'application, les deux surfaces encollées ont été laissées à l'air libre pendant un pré-séchage de 20 minutes avant l'assemblage (Figure 4.33).

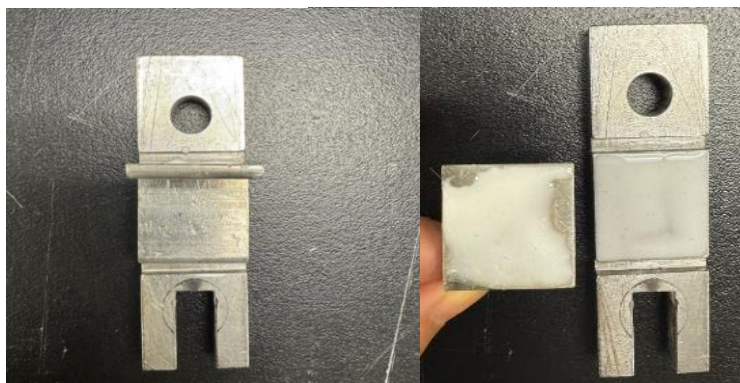


Figure 4.33. Protocole du test tack

Cette étape de pré-séchage est cruciale, elle correspond au temps ouvert de la colle, durant lequel une partie de l'eau (ou des solvants) s'évapore et la colle s'épaissit. Il a en effet été établi que 20 minutes étaient nécessaires pour que la colle atteigne une viscosité optimale avant la mise en contact. Une colle à base de polymère hydrophile doit perdre suffisamment d'eau pour devenir poisseuse, sans toutefois sécher complètement, afin de former une liaison instantanée efficace au moment de l'assemblage. Un comportement est analogue à celui des colles de contact, il faut patienter jusqu'à ce que le film adhésif appliqué sur chaque surface soit sec au toucher (plus de transfert au doigt ganté) avant d'assembler, faute de quoi l'adhésion initiale est faible, à l'inverse, un séchage excessif du film peut faire perdre son pouvoir collant, nécessitant alors de réactiver la surface par une nouvelle couche fine de colle. Le choix d'un temps de pré-séchage de 20 min résulte de plusieurs essais exploratoires (non présentés ici) qui ont montré qu'un temps plus court laissait la colle trop fluide (adhésion insuffisante), tandis qu'un temps beaucoup plus long pouvait entraîner la formation d'une pellicule sèche moins adhésive.

L'assemblage des pièces a été réalisé immédiatement à l'issue du pré-séchage de 20 minutes. Les deux pièces métalliques en aluminium ont ensuite été pressées fermement l'une contre l'autre sous un poids de 2 kg, de manière à assurer un contact intime et homogène sur toute la surface encollée (Figure 4.33). Cette pression contrôlée favorise l'ancrage de la colle dans les micro-aspérités de la surface métallique et, le cas échéant, dans son anodisation, tout en permettant la formation de liaisons physiques entre la colle et le substrat métallique. À ce stade, la colle, encore légèrement humide mais déjà visqueuse, agit comme un adhésif de contact : les surfaces adhèrent dès leur mise en contact grâce à la tack de la formulation.

La phase de "prise" du joint de colle a ensuite été accélérée en plaçant l'assemblage dans une étuve à 105 °C pendant 5 minutes. Ce traitement thermique court vise à sécher presque entièrement la colle et à initier sa réticulation finale. Sous l'effet de la chaleur, le borax favorise la formation de liaisons inter-chaînes au sein du polymère adhésif. L'étuvage permet donc d'atteindre des performances d'adhésion optimales plus rapidement qu'un séchage à l'air libre. Par ailleurs, la température de 105 °C aide à évacuer l'eau résiduelle et à finaliser la polymérisation/gel de la colle, conférant au joint adhésif des propriétés mécaniques reproductibles. Il est à noter que différents temps de passage à l'étuve (de 5 à 60 min) ont été testés lors du développement du protocole : un compromis de 5 min a été retenu, suffisant pour durcir la colle sans pour autant dégrader le polymère. À la sortie de l'étuve, l'assemblage collé a été laissé à refroidir à température ambiante pendant 20 minutes avant de procéder au test de scott bond. Ce temps de refroidissement, optimisé lors des essais, assure que l'adhésif a complètement solidifié et que l'ensemble a atteint l'équilibre thermique avec l'environnement. Des temps de refroidissement plus courts (5 ou 10 min) ont montré un léger échauffement du joint au moment du test, ce qui pouvait influencer les résultats. Un temps de 20 minutes se sont avérées suffisantes pour un refroidissement complet de l'échantillon, éliminant la variabilité due à la température du joint.

Ce protocole a permis d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, avec des valeurs proches de celles obtenues dans le test artisanal, mais avec une précision accrue. L'utilisation du Scott Bond modifié représente ainsi une étape méthodologique clé, assurant une meilleure sensibilité aux variations de formulation et une reproductibilité indispensable dans une démarche d'optimisation industrielle.

Pour valider la sensibilité du nouveau test d'adhésivité aux variations de formulation de la colle, des essais comparatifs ont été réalisés sur plusieurs échantillons de colles modifiées (Figure 4.34). Nous avons préparé quatre variantes à partir de la formulation de référence en faisant varier la quantité de borax et de maltodextrine, deux composants clés de la formulation, afin d'évaluer leur impact sur les performances adhésives. Les variations testées incluaient : (a) une réduction de 50 % de la teneur en borax, (b) un doublement de la teneur en borax (200 %), (c) une réduction de 50 % de la teneur en maltodextrine, et (d) un doublement de la teneur en maltodextrine (200 %). Ces formulations reformulées ont été vieillies pour simuler des conditions de stockage, puis réactivées et testées avec le protocole Scott Bond.

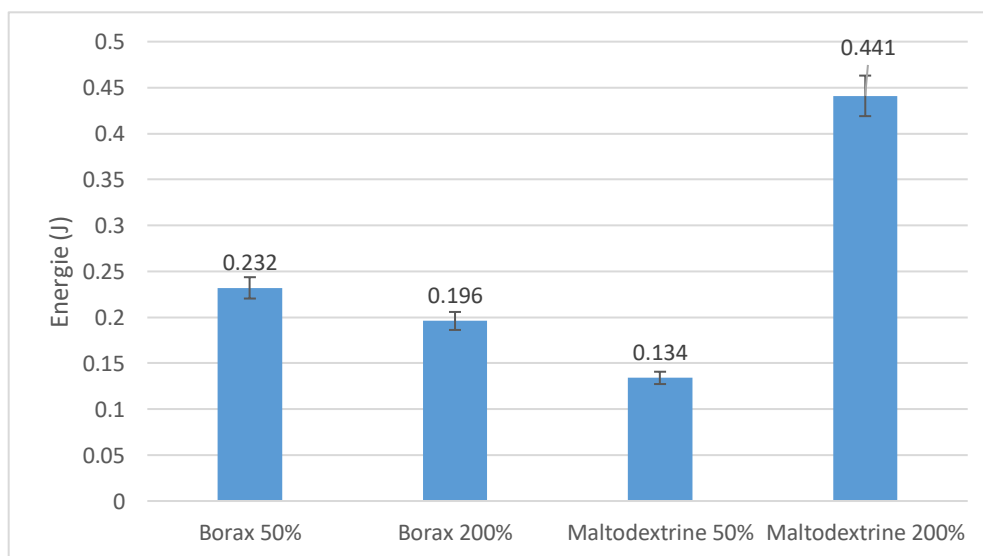


Figure 4.34. Comparaison de l'énergie d'adhésion moyenne des formulations de colle modifiées

Dans les résultats comparatifs de la figure 4.34, chaque barre représente la valeur moyenne de l'énergie d'adhésion mesurée pour une formulation modifiée, comparée à la formulation de référence (100 %). Il apparaît clairement que des variations significatives surviennent d'une formulation à l'autre. Par exemple, une réduction de 50 % de la quantité de borax entraîne une baisse notable de la performance adhésive, ce qui confirme que cet agent joue un rôle essentiel en tant qu'agent réticulant, en renforçant le réseau de l'adhésif. Ce comportement est cohérent avec les observations de Liu et al., qui notent que le borax forme des ponts ester dynamiques avec les groupements hydroxyles, renforçant ainsi la structure tout en contribuant à des qualités viscoélastiques améliorées, comme une meilleure adhésion et propriétés mécaniques renforcées. À l'inverse, un excès de borax (200 %) pourrait entraîner une surréticulation, rendant l'adhésif plus rigide ou fragile, une tendance également documentée dans des études sur les réseaux à double réticulation où l'ajout excessif de borax augmente la cohésion mais diminue la déformabilité [116]. Concernant la maltodextrine, qui agit comme charge polysaccharidique et modificateur de viscosité, sa réduction de 50 % semble légèrement améliorer l'adhésion. À l'inverse, un doublement de sa concentration (maltodextrine 200 %) augmente fortement l'énergie d'adhésion, une évolution que l'on peut attribuer à un meilleur état vitreux favorisant le tack ou à une viscosité élevée qui améliore la cohésion du joint. Ce rôle du maltodextrine, en tant qu'agent favorisant une adhérence rapide et sèche efficacement, est documenté dans des formulations industrielles : des colles à base de maltodextrine à haute teneur en solides (70 %) et viscosité Brookfield ajustée (2 000-5 000 cps) montrent une adhésion optimale, un tack élevée et un temps de prise rapide [135].

Le protocole a été appliqué et validé sur un échantillon de colle prélevé directement auprès d'Abzac. L'histogramme ci-dessous représente les valeurs mesurées. Quatre répétitions ont été faites (Figure 4.35).

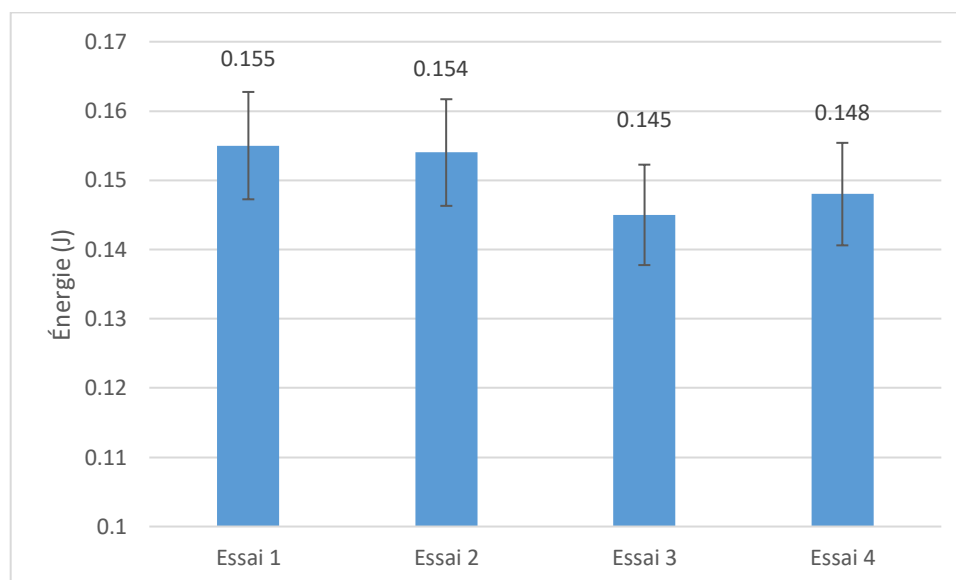


Figure 4.35. Histogramme des valeurs de tack pour la colle industrielle Abzac

En synthèse, le passage du test artisanal au test instrumenté avec l'appareil Scott Bond a marqué une évolution méthodologique majeure dans l'évaluation de l'adhésivité de notre colle. La mesure de la force de décollement a permis d'obtenir des résultats fiables et reproductibles. Ce nouveau test a satisfait aux exigences industrielles, tout en fournissant un outil sensible pour comparer différentes formulations de colle. Il allie les principes fondamentaux de l'adhésion (mouillabilité du substrat, formation de liaisons physiques colle-substrat, optimisation de la viscosité/tack par évaporation du solvant et réticulation chimique) à une approche quantitative rigoureuse. Les résultats obtenus, tant pour la colle de référence que pour les colles modifiées, démontrent que le protocole répond à son objectif : évaluer l'efficacité de la colle de manière reproductible et quantifier l'influence des variations de formulation sur les performances adhésives. Cette validation méthodologique constitue un apport important de ce travail, en fournissant un test « maison » amélioré qui pourra être utilisé ultérieurement pour le contrôle qualité de la colle et le développement de nouvelles formulations.

Chapitre 5 - Résultats et discussions

À la lumière des résultats présentés au Chapitre 4, il a été possible d'identifier les constituants les plus influents ainsi que les intervalles de variation pertinents pour l'étude d'optimisation. Par ailleurs, le développement du test de tack comme paramètre de réponse principal a permis d'évaluer de manière pertinente les performances adhésives de la colle dans le cadre de cette étude. Ces éléments ont conduit à la mise en place d'un plan expérimental basé sur une approche statistique à l'aide du logiciel JMP.

Le présent chapitre est structuré en deux parties principales. La première partie (section 5.1) porte sur l'analyse statistique et l'optimisation des paramètres de formulation à partir des données expérimentales. La seconde partie (section 5.2) est consacrée à l'étude de la substitution du borax.

5.1 Analyse statistique

5.1.1 Interprétations statistiques des modèles et d'ANOVA des résultats JMP

Quatre réponses expérimentales (viscosité, décantation après 7 et 15 jours, tack) ont été modélisées avec trois variables (borax, maltodextrine et CaCO_3). Un modèle complet de second ordre pour chaque réponse a été établi. Ensuite, un modèle réduit a été créé en éliminant les termes non significatifs (au seuil $\alpha=5\%$). Cette méthode repose sur les recommandations de Montgomery, qui suggère de choisir le polynôme le plus simple présentant des termes supplémentaires significatifs et de vérifier l'absence de manque d'ajustement (lack of fit) afin de garantir la pertinence du modèle [144]. Les tableaux suivants résument, pour chaque réponse, l'importance générale du modèle ainsi que le test de manque d'ajustement, pour le modèle complet et le modèle réduit.

5.1.1.1 Viscosité

Le tableau 5.1 montre le modèle complet de la viscosité (comprenant trois effets linéaires, trois interactions et trois termes quadratiques) qui présente un coefficient de détermination

R^2 d'environ 0,913, ce qui signifie que 91,3% de la variation de la viscosité est expliquée par le modèle. Le test F global montre une signification élevée ($p = 0,0003$), avec un $F_{\text{calculé}} = 11,68$, qui dépasse largement le $F_{\text{Tabulaire}}(9,10) = 3,02$ à $\alpha=5\%$. Cela suggère que le modèle propose une amélioration significative. En effet, le test de manque d'ajustement est très significatif ($p = 0,0001 < 0,05$), démontrant un important défaut d'ajustement du modèle. L'analyse des coefficients estimés démontre que la maltodextrine et le borax ont un impact significatif sur la viscosité : leurs influences linéaires sont toutes deux positives et très marquées ($p = 0,0027$ pour le borax ; $p < 0,0001$ pour la maltodextrine). De plus, l'interaction entre le borax et la maltodextrine ($p = 0,0008$) ainsi que le terme quadratique de la maltodextrine ($p = 0,0018$) présentent une signification statistique. Toutefois, on ne peut pas démontrer statistiquement l'influence linéaire du CaCO_3 ($p = 0,3375 > 0,05$), ni ses interactions ou son terme quadratique. Cela suggère que ces termes peuvent être éliminés sans affecter la qualité du modèle. Il convient de noter que, dans le domaine étudié, une augmentation de la maltodextrine ou du borax a tendance à augmenter considérablement la viscosité.

Tableau 5.1. Le modèle complet de la viscosité

Source de variation	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab	R^2
Régression	594,3	9	66,03	11,68	3,02	3,87	0,91
Résidu	56,5	10	5,65				
Manque d'ajustement	56,2	5	11,25	190,1	5,05	37,64	
Erreur pure	0,3	5	0,06				
Total	650,8	19					
Eq. Modèle	$0,5767 + 2,5444 x_1 + 4,3434 x_2 + 0,6481 x_3 + 3,9708 x_1 x_2 + 0,9692 x_1 x_3 + 1,0487 x_2 x_3 + 0,4189 x_1^2 + 2,6293 x_2^2 + 0,2213 x_3^2$						

Le modèle réduit de viscosité représenté dans le tableau 5.2, qui ne tient compte que de l'effet du borax, de la maltodextrine, de l'interaction entre ces deux composants, ainsi que du terme quadratique de maltodextrine, continue d'être hautement significatif ($p = 0,0002$). Son coefficient de détermination reste élevé (91%) et s'approche de celui du modèle complet.

Tableau 5.2. Le modèle réduit de viscosité

Source de variation	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab	R ²	Valeur P
Régression	585,48	8	73,18	12,32	2,95	4,18	0,9	0,0002
Résidu	65,33	11	5,94					
Manque d'ajustement	65,03	6	10,84	183,2	4,95	37,01		0,0001
Erreur pure	0,296	5	0,059					
Total	650,806	19						
Eq. Modèle	$0,5767 + 2,5444 x_1 + 4,3434 x_2 + 3,9708 x_1 x_2 + 2,6293 x_2^2$							

Cependant, on note que le manque d'ajustement persiste ($p < 0,0001$). En d'autres termes, même après avoir éliminé les effets non significatifs, le modèle réduit n'est pas capable d'expliquer certains aspects du comportement de la viscosité. Selon Montgomery, la présence d'un manque d'ajustement significatif indique que les données montrent une tendance systématique qui n'est pas correctement expliquée par le polynôme du second ordre. Deux explications sont possibles. D'une part, certains effets réels, comme ceux liés à la présence de CaCO₃, qui pourraient ne pas être pris en compte. Bien que l'impact du CaCO₃ ne semble pas important dans l'analyse statistique, des essais préliminaires ont clairement démontré une influence du CaCO₃ sur la viscosité. L'absence de signification observée pourrait indiquer un effet plus complexe que celui suggéré par le polynôme quadratique traditionnel, ou bien une amplitude de variation du CaCO₃ trop limitée pour

en dévoiler l'impact dans le cadre expérimental examiné. D'autre part, le manque d'ajustement significatif peut également indiquer que la formulation de référence, qui constitue le point central du plan, se situe près d'un optimum. Dans ce contexte, la surface de réponse peut apparaître comme un « plateau », ce qui complique certaines détections d'effets sur le plan statistique, alors que ces effets sont physiquement présents.

Une analyse des résidus est réalisée pour évaluer la fiabilité du modèle et de vérifier le respect des hypothèses fondamentales de la régression, tels que la normalité, l'homogénéité et l'indépendance des erreurs. La présence d'une structure non aléatoire dans la répartition des résidus indique généralement que l'un des facteurs importants n'a pas été inclus dans le modèle, ou encore qu'une non-linéarité existe. La figure 5.1 montre l'analyse des résidus du modèle de viscosité obtenu à partir du plan central composite (CCD). Cette analyse permet de valider le modèle et de détecter les écarts par rapport aux hypothèses de la régression.

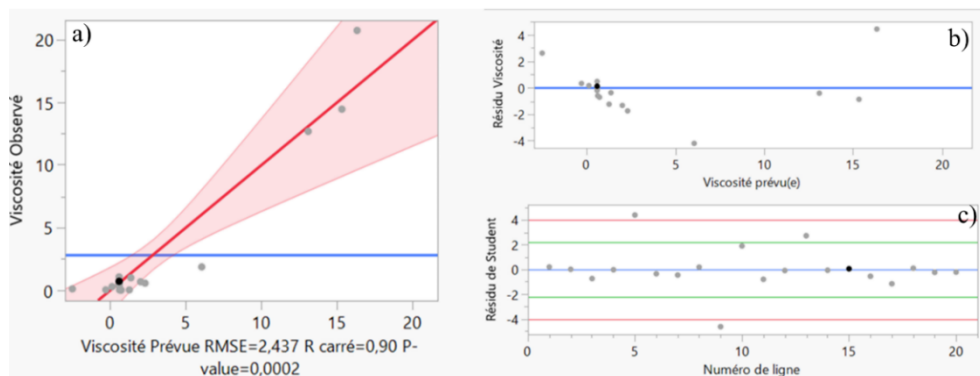


Figure 5.1. Analyse des résidus du modèle de viscosité

Le graphique (5.1.a) des valeurs observées en fonction des valeurs prédites met en évidence la relation entre les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle. Les points qui se rapprochent davantage de la ligne rouge indiquent une meilleure précision dans les prédictions. On observe une bonne corrélation, mais les points sont dispersés dans la zone centrale, ce qui entraîne une expansion de l'enveloppe rose,

indiquent une courbure non modélisée. Cela suggère que le modèle quadratique manque de prendre en compte un effet.

Le graphique (5.1.b) des résidus par rapport aux valeurs prédites montre que les points ne sont pas distribués de manière complètement aléatoire autour de la ligne bleue. Cette disposition témoigne d'un léger manque d'ajustement, comme l'avaient déjà montré les analyses ANOVA. La concentration de points à gauche et la présence de résidus négatifs pour les valeurs élevées suggèrent une sous-estimation locale du modèle dans certaines régions de viscosité.

Le diagramme (5.1.c) des résidus de Student montre la distribution des valeurs standardisées autour de zéro. Les données doivent rester dans les limites statistiques ± 3 (les lignes rouges) pour que le modèle soit considéré comme globalement valide. On note tout de même la présence d'un point extrême autour de -4 , indiquant une observation atypique correspondant à une zone où le modèle s'ajuste moins bien. Les deux points situés en dehors des limites correspondent aux expériences «+++» et «A00», effectuées dans des conditions expérimentales extrêmes. Leurs positions laissent croire à une variabilité locale inexplicée, probablement due à la limite de validité de la formule quadratique dans cette région de l'expérience.

5.1.1.2 Décantation après 7 jours

Le tableau 5.3 illustre le modèle complet pour la décantation à 7 jours, avec un R^2 d'environ 0,921. Cela signifie que près de 92% de la variance de la décantation après une semaine) est expliquée par ce modèle. Le test F global présente une signification forte ($p = 0,0002$), ce qui indique que le modèle fournit des informations de valeur concernant la réponse. Cependant, le manque d'ajustement est légèrement significatif ($p = 0,0231$), ce qui indique un léger désajustement au niveau du second ordre. L'analyse du tableau des coefficients démontre que l'ensemble des effets linéaires est statistiquement significatif. En effet, on observe que le borax, la maltodextrine et CaCO_3 ont tous un effet significatif sur la décantation à 7 jours, avec des valeurs p respectives de 0,0082, $<0,0001$ et 0,0004

pour chacun). Les estimations des coefficients montrent que ces effets linéaires sont négatifs, ce qui signifie qu'une augmentation de chacun des trois facteurs diminue la décantation. De plus, deux effets quadratiques sont significatifs, Borax² (p = 0,0317) et CaCO₃² (p = 0,0352) contribuent significativement, indiquant des courbures dans la réponse vis-à-vis de ces facteurs. Toutefois, aucune interaction à deux facteurs n'est significative, et le terme quadratique de la maltodextrine ne l'est pas non plus.

Tableau 5.3. Le modèle complet de la décantation après 7 jours

Source de variation	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab	R ²
Régression	14004,5	9	1556,06	12,93	3,02	4,28	0.92
Résidu	1203,3	10	120,33				
Manque d'ajustement	1060,47	5	212,09	7,42	5,05	1,47	
Erreur pure	142,83	5	28,57				
Total	<i>15207,8</i>	<i>19</i>					
Eq. Modèle	$23,9019 - 9,7619 x_1 - 23,6543 x_2 - 15,2969 x_3 - 3,1250 x_1 x_2 + 5,8750 x_1 x_3 - 3,8750 x_2 x_3 + 7,2122 x_1^2 + 3,3231 x_2^2 + 7,0355 x_3^2$						

Le tableau 5.4 montre le modèle réduit de décantation 7j, obtenu en éliminant les effets non significatifs. Ce modèle est très significatif (p < 0,0001). En réalité, l'élimination des interactions n'a presque pas affecté le R², ce qui indique que la variabilité était principalement capturée par les effets linéaires et quadratiques. Cependant, il convient de noter que le test de manque d'ajustement est légèrement significatif (p = 0,0257, juste en dessous de 0,05, ce qui est très proche du modèle complet. Par conséquent, le modèle du second ordre parvient à saisir l'essentiel des tendances.

Les trois facteurs ont une influence significative sur la décantation au bout de 7 jours. L'augmentation de l'un de ces composants tend à réduire la décantation après une semaine, ce qui indique une stabilisation de la suspension. De plus, l'effet non linéaire (quadratique) significatif sur le borax et le CaCO₃ suggère qu'il existe un niveau

optimal pour ces éléments. Des quantités trop faibles ou trop élevées de borax ou de CaCO_3 entraînent une augmentation de la décantation. Plus précisément, le borax et CaCO_3) ont montré une courbure dans leur effet, ce qui suggère des points optimaux intermédiaires minimisant la décantation. En revanche, la maltodextrine n'a pas démontré de courbure sur une période de 7 jours, son action semble être principalement linéaire dans la plage étudiée.

Tableau 5.4. Le modèle réduit de la décantation après 7 jours

Source de variation	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab	R ²	Valeur P
Régression	13 884	8	1 735	14,42	2,94	4,89		< 0,0001
Résidu	1 323	11	120					
Manque d'ajustement	1 180	6	196	6,88	4,95	1,39	0,91	0,0257
Erreur pure	142	5	28					
Total	15 207	19						
Eq. Modèle	$23,9019 - 9,7619 x_1 - 23,6543 x_2 - 15,2969 x_3 + 7,2122 x_1^2 + 7,0355 x_3^2$							

5.1.1.3 Décantation à 15 jours

Le tableau 5.5 récapitule les résultats du modèle complet. En ce qui concerne la décantation observée pendant une période de 15 jours, le modèle du deuxième ordre a atteint un coefficient de détermination (R^2) de 0,917, ce qui indique que 91,7 % de la variation est expliquée.

Tableau 5.5. Les résultats du modèle complet pour la décantation après 15 jours

Source de variation	Somme des carrés	DL	Moyenne des Carrés	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab	R ²
Régression	12641	9	1404	12,28	3,02	4,07	0.92
Résidu	1143	10	114				
Manque d'ajustement	698	5	139	1,57	5,05	0,31	
Erreur pure	445	5	89				
Total	<i>13784</i>	<i>19</i>					
Eq. Modèle	$40,6743 - 11,1232 x_1 - 20,6156 x_2 - 16,8812 x_3 - 4,5000 x_1 x_2 + 6,5000 x_1 x_3 - 6,5000 x_2 x_3 + 5,0174 x_1^2 - 0,2859 x_2^2 + 2,1890 x_3^2$						

L'analyse globale F montre une signification notable ($p = 0,0002$), et il est à noter qu'aucun ajustement manquant n'a été détecté ($p = 0,2421 > 0,05$). Cela suggère qu'un modèle plus simple pourrait être approprié, car aucune structure systématique n'est détectable dans les résidus à partir du second ordre. L'analyse des coefficients estimés met en évidence la présence de termes inutiles dans le modèle global. Trois effets linéaires sont effectivement significatifs : le borax ($p = 0,0032$), la maltodextrine ($p < 0,0001$) et le carbonate de calcium ($p = 0,0002$). Cependant, aucune interaction ni aucun effet quadratique n'est significatif à 15 jours (toutes les valeurs p sont supérieures à 0,05, par exemple $p = 0,26$ pour l'interaction entre le borax et la maltodextrine, $p = 0,11$ pour l'interaction entre le borax et le carbonate de calcium, etc. De plus, les autres effets quadratiques dépassent 0,45). En d'autres termes, la décantation après 15 jours montre une progression linéaire pour chacun des trois paramètres, sans interaction entre eux, et sans courbure dans le domaine considéré. De plus, tous les coefficients des effets linéaires sont négatifs (Borax = -11,12 ; maltodextrine = -20,62 ; $\text{CaCO}_3 = -16,88$), ce qui signifie qu'une augmentation de chaque ingrédient entraîne une diminution de la décantation après

15 jours. La maltodextrine présente l'effet linéaire le plus marqué en termes de valeur absolue, suivie du carbonate de calcium et ensuite du borax. L'ordre est comparable à celui noté à 7 jours. Le tableau 5.6 résume le modèle réduit de décantation sur 15 jours.

Tableau 5.6. Le modèle réduit de décantation sur 15 jours

Source de variation	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab	R ²	P-value
Régression	12 303	8	1 537,88	11,42	2,95	3,87	0,89	0,0002
Résidu	1 482	11	134,71					
Manque d'ajustement	1 036	6	172,74	1,94	4,95	0,39		0,2421
Erreur pure	445	5	89,07					
Total	13 785	19						
Eq. Modèle	40,6743 – 11,1232 x_1 – 20,6156 x_2 – 16,8812 x_3							

Un modèle linéaire à trois facteurs (aucun terme d'interaction ou quadratique n'est retenu). Ce modèle simplifié reste hautement significatif d'un point de vue statistique ($p = 0,0002$) et continue à expliquer l'essentiel de la variance ($R^2 = 0,90$ sur une période de 15 jours). Le fait que la valeur de R^2 ne varie pas considérablement lors du passage du modèle complet au modèle linéaire indique que les termes quadratiques ne fournissent presque aucune information utile. Il est important de noter que le manque d'ajustement reste non significatif ($p = 0,2421$), ce qui confirme l'adéquation du modèle linéaire aux données expérimentales de décantation sur 15 jours. Comme le souligne Montgomery, l'absence de manque d'ajustement indique qu'il n'est pas statistiquement nécessaire d'avoir un effet d'ordre supérieur pour expliquer la réponse. Par conséquent, le modèle réduit est non seulement plus facile à comprendre, mais il est aussi adéquat en termes de qualité d'ajustement [144].

5.1.1.4 Tack

Le tableau 5.7 illustre le modèle complet de tack. Ce dernier, incluant les interactions et les termes quadratiques, justifie seulement approximativement 81,95 % de la variance ($R^2 = 0,820$). Cette justification est moins significative que celles des autres réponses. Toutefois, le modèle se révèle significatif ($p = 0,0093 < 0,05$), ce qui suggère qu'au moins une variable a un impact significatif sur le tack. Le manque d'ajustement est significatif ($p = 0,0058$), ce qui indique que le modèle de second ordre ne saisit pas complètement le lien entre les facteurs et le tack, laissant un résidu systématique.

Tableau 5.7. Le modèle complet de tack

Source de variation	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Fcal	Ftab	Fcal/Fta b	R ²
Régression	0,086	9	0,0096	5,04	3,02	1,67	0.82
Résidu	0,019	10	0,0019				
Manque d'ajustement	0,018	5	0,0035	14,01	5,05	2,77	
Erreur pure	0,0013	5	0,00025				
Total	0,11	19					
Eq. Modèle	$0,194 - 0,00054 x_1 - 0,071 x_2 - 0,018 x_3 - 0,0021 x_1 x_2 + 0,0233 x_1 x_3 - 0,0011 x_2 x_3 + 0,00067 x_1^2 - 0,0089 x_2^2 + 0,0237 x_3^2$						

Seule la maltodextrine a un effet notable sur le tack. En effet, l'effet linéaire de la maltodextrine est positif et très marqué (coefficient estimé = +0,0707, $p = 0,0001$), ce qui indique que l'augmentation de la maltodextrine entraîne une hausse considérable du tack. Toutefois, l'impact linéaire du borax est pratiquement nul (coefficient = -0,0005, $p = 0,9646$), et celui du CaCO_3 est faible et non significatif ($p = 0,155$). Il n'y a aucune interaction significative ($p = 0,89$ à $0,94$ pour les termes

d'interaction), et la plupart des effets quadratiques ne le sont pas non plus. Cependant, on observe que le terme « CaCO_3^2 » dépasse la limite (coefficient négatif, $p = 0,0655$, soit environ 6,5 %), ce qui pourrait suggérer une légère courbure de la réaction par rapport à CaCO_3 (le tack pourrait avoir tendance à diminuer lorsque CaCO_3 s'écarte d'une valeur optimale. Cependant, avec un seuil de significativité de $\alpha = 5\%$, le terme quadratique de CaCO_3^2 n'est pas considéré comme statistiquement significatif. Pour conclure, dans le modèle intégral, la Maltodextrine se démarque nettement comme l'élément dominant pour le tack, tandis que le Borax ne produit aucun impact quantifiable et que l'effet du CaCO_3 est extrêmement faible (possiblement non linéaire).

Selon le tableau 5.8, le modèle réduit pour le tack ne prend en compte que l'effet de la Maltodextrine (le seul facteur significatif) en plus de l'ordonnée à l'origine.

Tableau 5.8. Le modèle réduit pour le tack

Source de variation	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab	R ²	Valeur P
Régression	0,086	8	0,011	6,2	2,95	2,12	0,82	0,003
Résidu	0,019	11	0,002					
Manque d'ajustement	0,018	6	0,003	11,7	4,95	2,36		0,008
Erreur pure	0,001	5	0,0003					
Total	0,105	19						
Eq. Modèle	0.1946 + 0.0707 x_2							

Malgré une réduction significative du nombre de paramètres, ce modèle très simplifié demeure significatif ($p = 0,0034$), avec une statistique F remarquable. Effectivement, comme attendu, le coefficient de détermination R^2 du modèle simplifié diminue, estimé à environ 0,75 - 0,80, car la présence d'un seul facteur explicatif ne peut expliquer qu'une

partie limitée de la variance totale (principalement celle associée à la maltodextrine. Le test de manque d'ajustement reste significatif ($p = 0,0082$), ce qui signifie que ce modèle à un facteur n'est pas assez précis pour capturer toutes les tendances du tack observées en laboratoire. En effet, l'hypothèse d'un léger effet quadratique du carbonate de calcium (CaCO_3), évoquée précédemment, pourrait expliquer une partie du manque d'ajustement. En effet, en ne prenant pas en compte complètement le carbonate de calcium, on laisse subsister des variations potentiellement liées à cet élément dans l'écart. Cependant, l'ajout de ce terme (ou d'autres interactions) n'a pas entraîné de valeurs p inférieures à 0,05 dans le modèle global, ce qui ne correspond pas aux critères statistiques courants. Par conséquent, le modèle réduit se concentre uniquement sur l'élément maltodextrine. Il s'aligne sur les données puisqu'il attribue toute la variation systématique du tack à cet élément.

Les deux modèles, complet et réduit, se concentrent donc uniquement sur le facteur de maltodextrine. Ils sont en adéquation avec les données en attribuant l'ensemble de la variation systématique du tack à ce seul facteur. Bien que l'analyse de JMP ne détecte pas d'impact significatif du borax sur le tack, il faut aborder cette conclusion avec prudence. En effet, l'absence d'ajustement significatif de la structure observée dans les résidus montre que le modèle quadratique n'explique pas complètement la réponse. Selon le modèle actuel, l'effet réel du borax n'est pas exclu, car la présence d'une courbure non représentée ou d'interactions complexes pourrait masquer son impact véritable. Et puisque le test d'ajustement est significatif comme indiqué pour la viscosité, une analyse des résidus s'impose pour identifier la cause de l'inadéquation du modèle. Les résidus montrent une structure non aléatoire (avec une courbure et un plateau près du point central), ce qui indique que le modèle quadratique n'arrive pas à saisir entièrement la forme de la réponse. Ces trois graphiques de résidus confirment bien ce constat. Le diagramme (5.2.a) des résidus par rapport aux valeurs prédites met en évidence une structure en forme de « S », indiquant qu'il existe une courbure non prise en compte dans le modèle. Le diagramme (5.2.b) des valeurs observées en fonction des valeurs prévues montre qu'il y a un écart constant par rapport à la ligne de régression, surtout dans la

région médiane du tack, ce qui suggère la présence d'une zone de plateau ou d'une tendance légèrement non linéaire. Le diagramme (5.2.c) des résidus de student en fonction du numéro de la ligne montre une alternance répétitive ainsi que deux résidus particulièrement extrêmes (environ -3,5), ce qui indique que la variabilité des résidus n'est pas totalement aléatoire. Ces observations justifient l'absence d'ajustement significatif et démontrent que, même si le modèle permet d'identifier l'influence propre de la maltodextrine, il ne parvient pas à refléter complètement la structure véritable de la réponse tack.

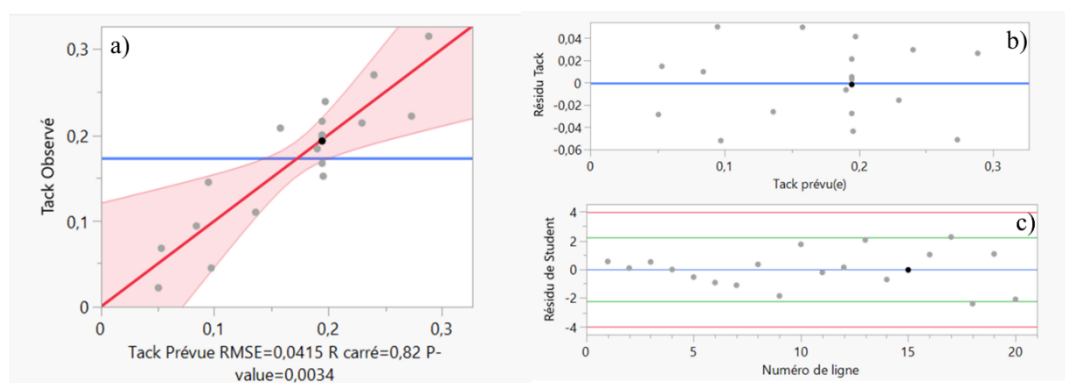


Figure 5.2. Analyse des résidus du modèle de tack

5.1.2 Profileur de prévision de JMP

La méthode de désirabilité combine différentes réponses en une mesure globale d'optimisation. Chaque réponse (tack, décantation, viscosité, etc.) est associée à une valeur de désirabilité allant de 0 (résultat complètement indésirable) à 1 (valeur idéale). La figure 5.3 illustre ces profils individuels ainsi que la désirabilité globale, qui, dans ce cas, s'élève à 0,95, ce qui indique une solution optimisée et satisfaisante. En ce qui a trait à la viscosité, l'analyse de la variance (ANOVA) a démontré que seuls la maltodextrine (avec des effets linéaires et quadratiques) et le Borax (effet linéaire) ont un impact significatif sur la réponse, contrairement au CaCO_3 qui ne présente aucun effet statistiquement prouvé. Toutefois, les courbes de désirabilité (figure 5.3) montrent que la viscosité est sensible à la concentration de borax (profil croissant) et de maltodextrine.

Une zone cible est obtenue uniquement par un ajustement précis de ces deux paramètres. Selon la courbe, le CaCO_3 semble avoir un impact marginal, toutefois, ce n'est pas validé par l'analyse statistique. Cela indique que le contrôle de la viscosité dépend principalement de l'interaction entre le borax et la maltodextrine.

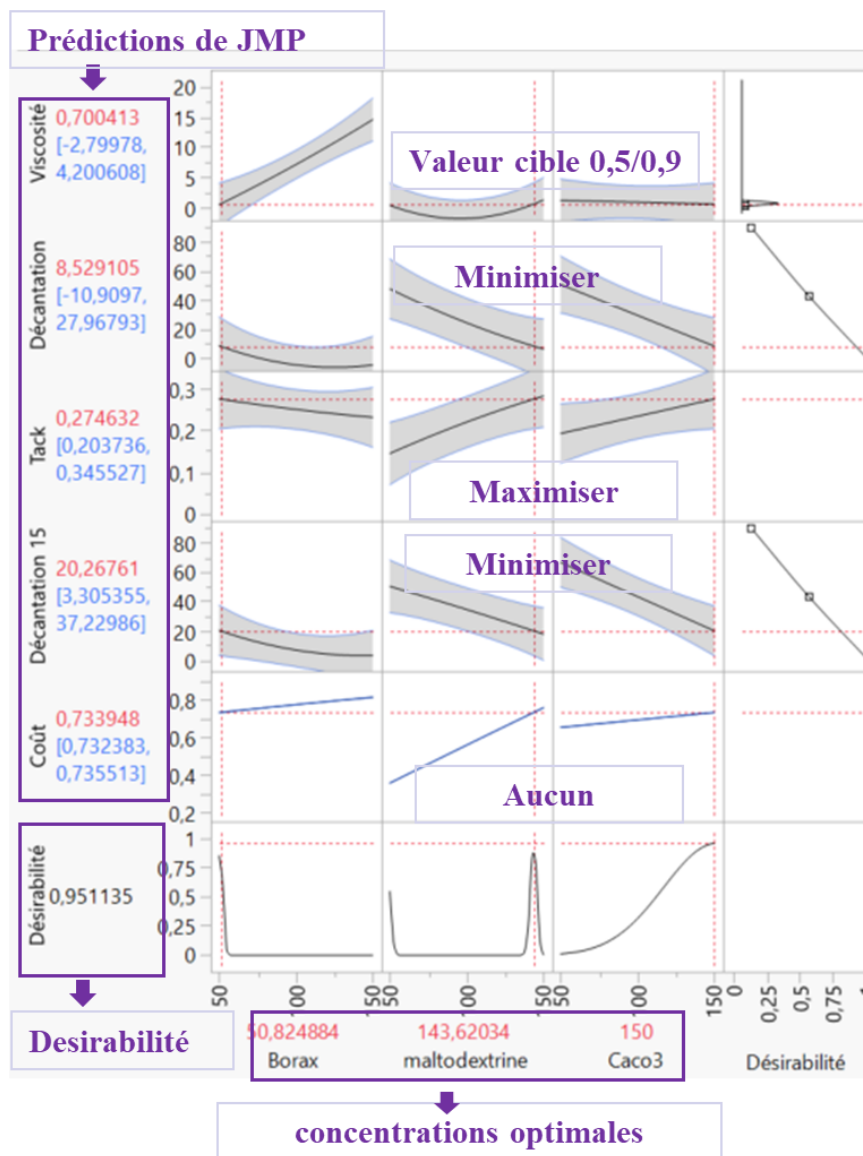


Figure 5.3. Profilur de prévision de JMP

Selon l'ANOVA, seul l'effet linéaire de la maltodextrine est significatif ($p < 0,001$), tandis que le borax et le CaCO_3 n'ont pas démontré d'effet significatif ($p > 0,15$). Toutefois, les modèles de désirabilité suggèrent une influence mineure de la variation du borax ou du carbonate de calcium sur la réaction du tack, en particulier lorsqu'ils sont pris en compte conjointement avec d'autres facteurs. Ce phénomène met en évidence des effets mineurs ou indirects qui ne sont pas détectés par l'analyse de la variance (ANOVA), mais qui sont perceptibles sur la surface de réponse. Il est à noter que l'optimum se situe à un niveau moyen de maltodextrine et de borax, tandis qu'une concentration élevée de CaCO_3 semble légèrement le réduire. L'analyse de la variance (ANOVA) pour la décantation à 7 jours a mis en évidence des influences significatives pour les trois composants (borax, maltodextrine et carbonate de calcium), en particulier des effets quadratiques remarquables pour le borax et le carbonate de calcium. Les profils de la figure 5.3 confirment que la décantation diminue avec la réduction du CaCO_3 et atteint un minimum pour des concentrations intermédiaires de Borax. La Maltodextrine a un effet plus constant, réduisant ainsi la décantation. Par conséquent, l'optimum de cette réponse est atteint dans une zone d'équilibre entre les trois facteurs. Selon l'ANOVA, pendant une période de décantation de 15 jours, seuls les effets linéaires sont statistiquement significatifs. Le modèle suggère une influence additive, chaque composant diminue légèrement la décantation lorsqu'il est augmenté. On observe une tendance générale à la baisse dans les courbes de désirabilité selon les trois facteurs. Le point le plus bas est atteint quand la composition contient beaucoup de maltodextrine et de carbonate de calcium, combinés avec une grande quantité de borax. Enfin, le coût de formulation n'a pas été considéré comme un critère limitatif pendant l'optimisation, car les écarts de prix entre les différentes formulations sont relativement faibles dans le domaine concerné. Comme l'indique la figure 5.3, le prix, reste presque constant dans l'ensemble de la formule, les facteurs ayant un impact minime. Il a été présenté à titre indicatif et n'a pas influencé le calcul de la désirabilité globale.

D'après l'analyse avec le logiciel JMP, les proportions recommandées sont de 50% de borax, de 143,86% de maltodextrine et de 150 % de carbonate de calcium. Ces

combinaisons se trouvent dans la zone d'exploration du plan composite central mis en œuvre. Le but est d'optimiser la désirabilité globale, qui atteint environ 84%, tout en respectant les contraintes imposées, d'améliorer l'adhérence, de diminuer la décantation et de viser une viscosité comprise entre 0,5 et 0,9 Pa.s (Figure 5.3). Le fait que deux facteurs (Dextrine et CaCO_3) se rapprochent de la limite supérieure de la plage indique que les réponses restent stables dans cette région. Cela se manifeste dans les profils de réponse, qui montrent une faible sensibilité aux variations des facteurs. Ce comportement typique d'une région de plateau ou d'un optimum local est en accord avec la présence d'un manque d'ajustement significative dans les modèles de viscosité et de tack : les variations minimales autour de l'optimum rendent difficile une modélisation précise de la réponse. Cependant, la validité de l'optimisation est confirmée par le fait que ces concentrations restent rigoureusement limitées dans la zone expérimentale examinée, garantissant ainsi une prédiction fiable. Cela signifie qu'une région où la réponse varie peu malgré des variations dans les niveaux des facteurs peut sembler mal ajustée selon Montgomery. Cela est dû aux variations locales minimales ou au modèle qui se rapproche d'un optimum. Cela rend les résidus plus réactifs aux erreurs de mesure qu'aux variations réelles. Cela pourrait conduire à une structure résiduelle identifiée par le test d'inadéquation, malgré la pertinence globale de la formulation. Par conséquent, la présence d'un plateau dans la courbe de désirabilité autour de la formulation optimale suggère que le système est stable à l'échelle locale. Cela pourrait expliquer à la fois la précision de la prédiction moyenne du modèle et la détection statistique d'un manque d'ajustement.

Le modèle est validé en comparant les réponses prévues avec les valeurs expérimentales obtenues en laboratoire. Les résultats sont présentés dans la figure 5.4. La valeur estimée du tack (0,27 J) est très proche de celle obtenue en laboratoire (0,26 J), avec une différence relative de 3%, ce qui indique que le modèle illustre précisément l'influence des facteurs sur ce dernier. Concernant la décantation sur 7 jours, la mesure expérimentale de 8 % est inférieure à la prévision JMP de 8,5 %, ce qui correspond à un écart de 6 %. Cela est considéré comme positif, car la colle formulée démontre une stabilité supérieure à celle

prévue. On observe un comportement similaire concernant la décantation à 15 jours, où l'observation (11 %) est nettement inférieure à l'estimation (20,3 %), avec un écart de 48 %. Cela met en évidence une stabilité maintenue. Toutefois, pour la viscosité, bien que l'objectif du modèle soit une plage de 0,7 à 0,9 Pa.s, l'expérience en laboratoire a montré une valeur de 1,50 Pa.s. Cela correspond à une différence de 87,5 %, ce qui suggère une possible sous-estimation de la part du modèle et une susceptibilité accrue à certains aspects de la formulation. Différents facteurs peuvent expliquer les écarts importants observés entre les prévisions et les résultats expérimentaux, tels que l'incertitude lié aux mesures, la variabilité de la formulation d'un lot à l'autre, les limites du modèle statistique, le fait que le modèle de surface de réponse a été développé à partir d'un petit nombre d'expériences, ou encore les non-linéarités réelles du système. Le modèle démontre une fiabilité globale significative pour chaque réponse, les variations restant dans les limites d'erreur attendues d'une expérience de formulation.

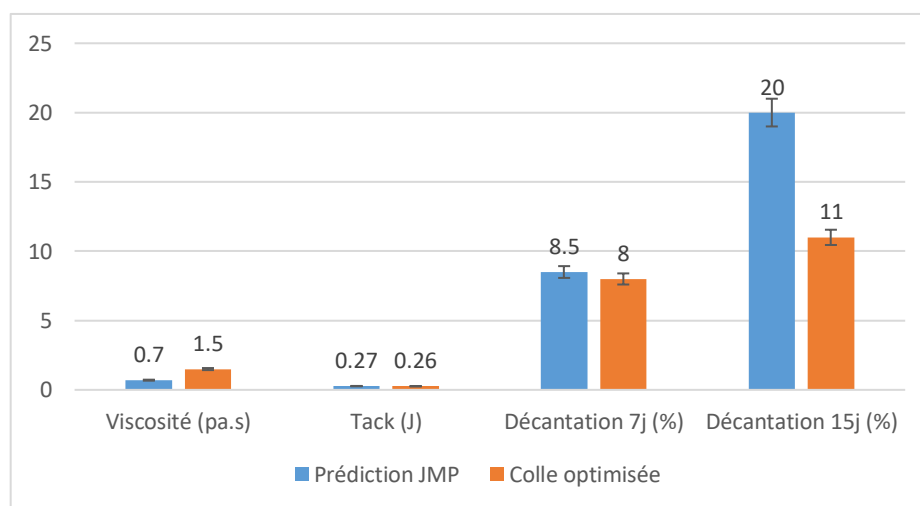


Figure 5.4. Les réponses prévues avec les valeurs expérimentales obtenues en laboratoire

La figure 5.5 illustre la comparaison entre la colle optimisée et la colle de référence. La viscosité de la colle optimisée semble plus élevée que celle mesurée expérimentalement pour la référence. Cependant, il est important de noter que ce résultat pourrait être

légèrement surestimé, comme l'indique l'analyse des résidus, où une tendance à la surévaluation a été observée dans certaines zones. Cela dit, l'ordre de grandeur demeure conforme aux attentes pour le comportement du système. Toutefois, le tack et décantation après 7 et 15 jours sont clairement meilleur à ceux de la colle de référence. Le tack a augmenté d'environ 23 %, ce qui indique une amélioration significative de ses performances adhésives, tandis que la décantation a considérablement diminué (-212 % après 7 jours et -291 % après 15 jours), ce qui témoigne d'une meilleure stabilité de la formule optimisée.

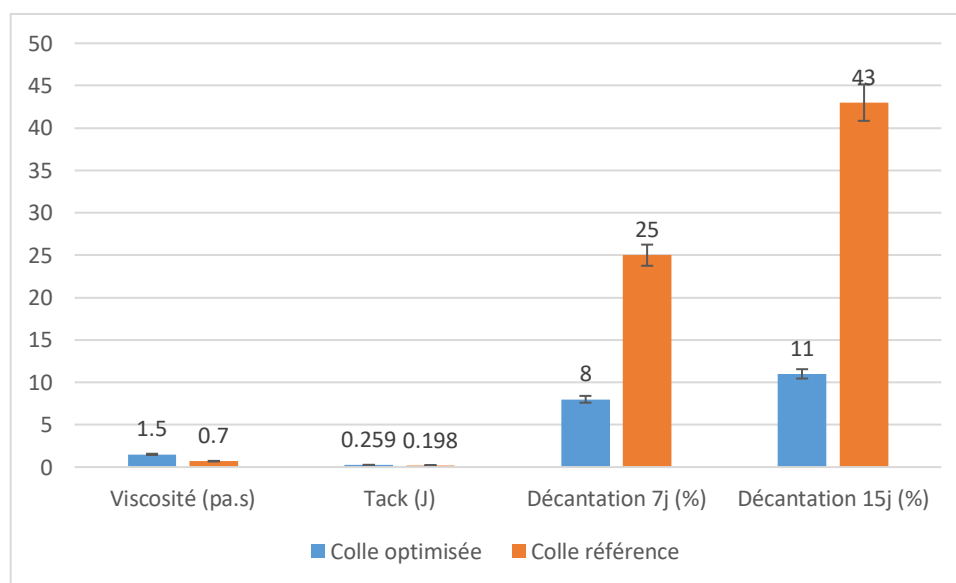


Figure 5.5. Comparaison entre la colle optimisée à la colle de référence

Après avoir analysé les prévisions de JMP et comparé la colle optimisée à la colle de référence, il apparaît que le modèle statistique est dans l'ensemble trop pessimiste par rapport à la réalité expérimentale. Autrement dit, il sous-estime la qualité réelle de la colle obtenue dans des conditions réelles.

L'écart entre les résultats expérimentaux et les prévisions indique que le modèle quadratique ne tient pas compte de certains phénomènes physiques liés au mélange et à la

dispersion des composants. En effet, les conditions réelles de cisaillement, de dispersion ou de taille d'agrégats peuvent affecter la structure de la colle d'une manière non linéaire.

En conséquence, le modèle reste pertinent pour la prédiction globale, mais il ne reflète pas entièrement les effets associés aux différentes méthodes de préparation. Par conséquent, dans la prochaine section, nous présenterons une analyse détaillée de l'influence de trois techniques de mélange sur la viscosité, la décantation et le tack de la colle dextrine. La figure 5.6 compare les caractéristiques de trois colles différentes, fabriquées avec trois mélangeurs différents.

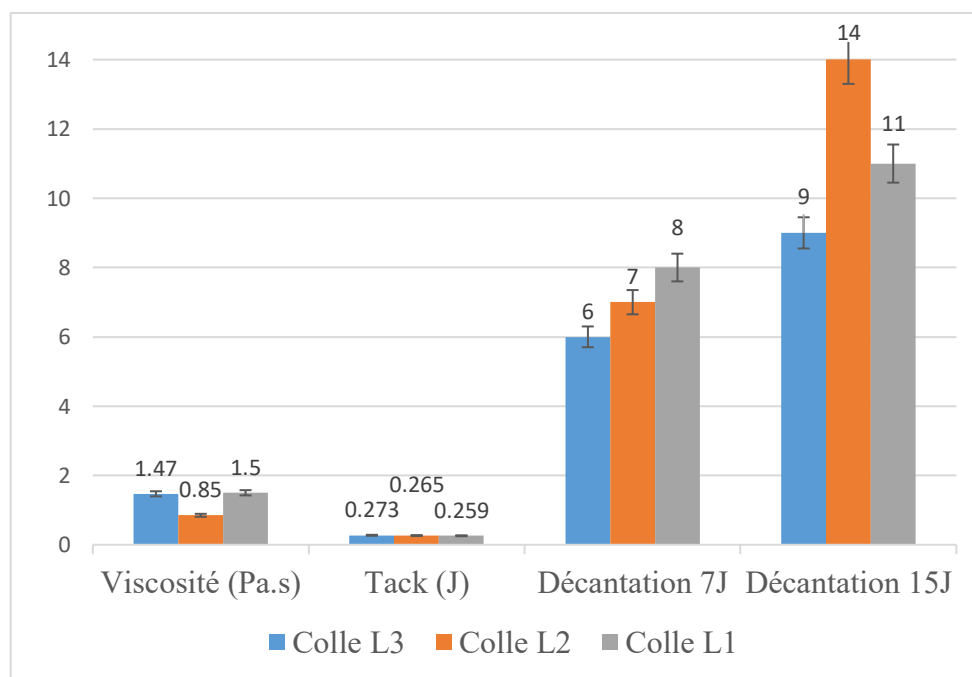


Figure 5.6. Les caractéristiques de trois colles différentes, fabriquées avec trois mélangeurs distincts

La colle L1, produite en utilisant un mélangeur conventionnel (décrit dans le chapitre 3), présente une viscosité de 1,50 Pas, légèrement supérieure à l'objectif visé. Le tack est de 0,259, conformément aux prévisions, et la décantation, atteint 8 % à 7 jours et 11 % à 15 jours, indiquant une bonne stabilité du produit. Ces résultats montrent que la méthode de mélange conventionnelle permet déjà d'obtenir une colle performante et constante. La

colle L2, fabriquée grâce à un mélangeur à cisaillement élevé du type rotor-stator (Silverson L4RT-A), présente une viscosité réduite (0,85 Pa.s), qui pourrait être due à une dispersion améliorée et une meilleure homogénéisation ou à une fragmentation plus fine des particules. Le tack a été mesuré à 0,265, ce qui correspond pratiquement à celui de la colle L1 et confirme une adhésion efficace. Cependant, la décantation atteint 13 % au bout de 15 jours, ce qui pourrait suggérer une dispersion excessive des particules ou une distribution trop fine qui facilite leur lente décantation sur le long terme. La colle L3, produite à l'aide d'un sonicateur à ultrason (marque Branson), affiche une viscosité de 1,47 Pa.s, qui est très similaire à celle de la colle L1. Le tack, qui s'élève à une valeur de 0,273 J, semble indiquer une structure plus ordonnée ou un réseau plus dense résultant de l'ultrasonication. De plus, la décantation atteint son minimum à sept jours (6 %) et ne dépasse pas 9 % à quinze jours, ce qui témoigne d'une remarquable stabilité du système. Ces observations laissent supposer que l'ultrasonication pourrait renforcer la stabilité de la suspension des particules sur une longue période. Ce qui est remarquable, c'est que la colle L2 correspond parfaitement aux prévisions du modèle. Cela implique que, dans les conditions réelles, la dispersion des ingrédients n'est pas toujours optimale, même avec la même recette, le degré de dispersion influence directement la viscosité. On observe également que, lorsque la dispersion devient trop fine (comme dans le cas de L2), la décantation à long terme tend à augmenter, ce qui est conforme aux prédictions du modèle. Par conséquent, les variations constatées entre les trois colles ne traduisent pas une instabilité du système, mais plutôt l'influence de la méthode de préparation sur la microstructure de la colle.

5.2 Essais de substitution de borax

Le tableau 5.9 récapitule les résultats expérimentaux obtenus pour l'ensemble des essais de substitution du borax, incluant les valeurs de viscosité, de tack ainsi les taux de décantation à 7 et 15 jours. Ce tableau global facilite la comparaison des différentes options étudiées. Chaque système de substitution est présenté dans les sections suivantes, en lien avec les mécanismes physico-chimiques mis en jeu et les résultats observés.

Tableau 5.9. Les résultats expérimentaux obtenus pour l'ensemble des essais de substitution du borax

Formulation	Viscosité (Pa.s)	Tack (J)	Décantation 7 j (%)	Décantation 15 j (%)
Sulfate d'aluminium + CaCO ₃	ND	ND	ND	ND
Sulfate d'aluminium + EDTA + CaCO ₃	ND	ND	ND	ND
EDTA seul (0,05 M) + CaCO ₃	0,08	0,14	ND	ND
Sulfate d'aluminium + talc	0,34	0,014	ND	ND
Sulfate d'aluminium + kaolin	0,11	0,059	ND	ND
Sulfate d'aluminium + mélange kaolin + talc	0,35	0,009	ND	ND
TOCN (nanocellulose TEMPO-oxydée 2 %)	0,57	0,07	ND	ND
TEOS (tétraéthoxysilane)	0,101	0,05	ND	ND
APTES (3- aminopropyltriéthoxysilane)	0,126	0,04	ND	ND

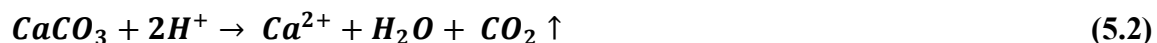
5.2.1 Systèmes à base de sulfate d'aluminium

Le sulfate d'aluminium Al₂(SO₄)₃ a initialement été examiné comme une alternative directe au borax. En réalité, la préparation de la colle n'a pas pu être réalisée, dès l'ajout du sulfate d'aluminium dans le mélange contenant du carbonate de calcium (CaCO₃), un dégagement de gaz considérable a été remarquée, accompagnée d'un débordement du bécher. Dans ces circonstances, aucune évaluation précise de la viscosité, de tack ou de la décantation (7 et 15 jours) n'a pu être effectuée ; l'expérience a donc été jugée comme « non concluante » d'un point de vue expérimental. Ce phénomène est dû à la chimie de l'aluminium en solution dans l'eau. Quand l'Al₂(SO₄)₃ est dissous dans l'eau, il se sépare

en ions Al^{3+} et SO_4^{2-} , à quel point les cations Al^{3+} sont soumis à une hydrolyse fortement acidifiante [176].



Cela entraîne une baisse importante du pH, généralement entre 3 et 4 dans les solutions d'alun employées pour le traitement de l'eau [177]. Cette acidification rend l'environnement incompatible avec la présence de carbonate de calcium, qui est le composant minéral de la formulation R100. Effectivement, dans un milieu acide, $CaCO_3$ se dissocie selon la réaction classique acide-base [178] :



L'effervescence, la création de mousse et, finalement, le débordement constaté durant la préparation sont dus à la production rapide de CO_2 . La recherche sur la dissolution des carbonates démontre que les taux de dissolution et l'émission de CO_2 s'intensifient considérablement lorsque le pH se réduit, une caractéristique bien établie pour la calcite et les systèmes $CaCO_3/H^+$ [179]. En même temps, la chimie de l'aluminium rend défavorable la réticulation souhaitée. Dans ce milieu ayant un pH acide à légèrement acide (3-6), Al^{3+} a tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes non cristallins $Al(OH)_3$ ou de sulfates basiques, pendant qu'une portion du calcium se transforme en sulfate de calcium (gypse). Ces phases solides produisent une « boue » minérale qui épaissit le milieu de manière désordonnée [180], sans établir de réseau organisé avec la maltodextrine. En outre, une grande partie de l'aluminium se retrouve piégée dans ces dépôts et devient inaccessible pour interagir avec les groupements OH du polymère.

5.2.2 Systèmes à base de sulfate d'aluminium avec l'EDTA

L'essai 2 avait pour but de réduire les réactions acido-basiques entre le sulfate d'aluminium ($Al_2[SO_4]_3$) et le carbonate de calcium présent dans la formulation R100 en y ajoutant une solution d'EDTA à une concentration de 0,05 M. On supposait que l'EDTA chélaterait des ions Al^{3+} en solution, ce qui réduirait leur acidité et, par conséquent,

l'attaque du CaCO_3 , tout en laissant une partie de l'aluminium disponible pour la réticulation avec la maltodextrine. En réalité, la préparation a provoqué un débordement majeur lors du mélange, ce qui a empêché toute mesure de viscosité, du tack ou de la décantation : nous n'avons pas réussi à déterminer la viscosité ni le tack, et il n'y a eu aucune observation de décantation à 7 et 15 jours. Sur le plan chimique, cet échec peut être expliqué par la coexistence simultanée de l'aluminium, de l'EDTA et du carbonate de calcium. Lorsque l' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se dissout dans l'eau, les ions Al^{3+} provoquent une forte hydrolyse du milieu aqueux, formant de l' $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ et des ions H^+ [181]. Cela se traduit par un pH d'environ 3 à 4, ce qui caractérise un environnement très acide. L'EDTA est un acide polyprotoné (H_4Y), c'est-à-dire qu'il peut perdre jusqu'à quatre protons. Son état entièrement déprotoné et fortement complexant ne peut exister qu'en présence d'un pH très alcalin. À un pH d'environ 3 à 4, l'EDTA se présente principalement sous les formes H_2Y^{2-} et HY^{3-} , qui sont moins efficaces que la forme HY^{4-} la plus réactive vis-à-vis des cations métalliques, est présente en très faible proportion. Toutefois, la formation du complexe Al-EDTA étant fortement favorable (constante de formation élevée), l'équilibre se déplace vers la complexation, ce qui permet à l'EDTA de complexer l' Al^{3+} malgré la prédominance des formes protonées. Néanmoins, la complexation reste limitée par le pH, qui réduit la fraction effective de ligand disponible sous sa forme la plus active, et le milieu conserve son niveau d'acidité élevé, ce qui permet toujours l'hydrolyse de l' Al^{3+} [182, 183]. Le pH reste ainsi dans la plage où le CaCO_3 est instable. Comme établi pour le premier essai, le CaCO_3 est rapidement attaqué par les protons, ce qui entraîne la libération de CO_2 et la formation d'une mousse, ce qui explique l'excès observé. Simultanément, les complexes [Al-EDTA] se forment et sont mononucléaires, hautement solubles et stables thermodynamiquement. Ils empêchent l'aluminium de se lier à l'oxygène et au carbone dans le milieu aqueux [184], ce qui empêche la formation de véritables structures réticulées dans la matrice de maltodextrine.

5.2.3 Systèmes à base de sulfate d'aluminium avec le talc

Dans l'essai 3, le carbonate de calcium de la formulation R100 a été entièrement remplacé par 277 g de talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{OH}]_2$), un phyllosilicate à couches hydrophobes et chimiquement inertes en milieu acide. Ainsi, les phénomènes de dégagement de gaz détectés lors de l'interaction $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CaCO}_3$ cessent, et la composition montre une viscosité importante, d'environ 0,34 Pa.s, bien qu'elle présente un tack très faible (0,014 J), comme indiqué dans le tableau 5.9. Ce comportement correspond à la fonction de simple charge inerte du talc, ses couches lamellaires forment un réseau particulier dense qui augmente la viscosité grâce à l'empilement et au frottement hydrodynamique dans les suspensions à forte concentration, sans offrir de sites réactifs pour se lier à la maltodextrine. Les ions Al^{3+} se trouvent principalement sous la forme de particules hydratées ou faiblement adsorbées sur la surface non polaire du talc, sans créer de liaisons covalentes Al-O-C semblables à celles du type Amidon-O-Al-O-Amidon. Simultanément, la présence importante de charge minérale dilue la phase polymère et diminue la surface de contact entre la maltodextrine et le substrat. Cela justifie l'absence quasi totale de tack, même si la viscosité à l'échelle macroscopique est élevée, un phénomène déjà observé avec des colles surchargées en charges lamellaires inertes.

5.2.4 Systèmes à base de sulfate d'aluminium avec le Kaolin

Dans l'essai 4, le carbonate de calcium (CaCO_3) a été remplacé par 277 grammes de kaolin, une argile plat hydrophile dont la surface est couverte de groupes hydroxyles capables de former des liaisons hydrogène avec les polysaccharides. La formulation élaborée présente une viscosité moindre (0,11 Pa.s) et un tack de 0,059 J (Tableau 5.9), considérablement plus élevé que celui constaté avec le talc. Cependant, il ne répond pas aux propriétés initiales de la formulation de base. Cette réponse s'explique par un double impact, le kaolin crée un réseau de flocons dans une suspension aqueuse, ce qui accroît la viscosité, sans toutefois atteindre la structure très rigide observée avec le talc. Les ions Al^{3+} et leurs formes hydrolysées montrent une affinité élevée pour la surface du kaolin, en

raison de la formation de liaisons superficielles Al-O-Si ou Al-O-Al. Ce phénomène largement décrit dans les littératures concernant les interactions entre l' Al^{3+} et la kaolinite. Une grande partie de l'aluminium se retrouve donc sur la charge minérale plutôt qu'en solution, ce qui empêche son interaction avec les -OH de la maltodextrine. Par conséquent, un véritable réseau ne peut être établi dans la phase organique. L'augmentation modeste du tack par rapport au talc est donc due à une mouillabilité améliorée et à des liaisons hydrogène entre le kaolin et la maltodextrine. Cependant, elle ne parvient pas à égaler la cohésion fournie par les liaisons covalentes du type Amidon-O-Al-O-Amidon.

5.2.5 Systèmes à base de sulfate d'aluminium avec le Kaolin et le Talc

Dans l'essai 5, la charge minérale se compose d'un mélange de kaolin et de talc, conçu pour tirer parti des propriétés rhéologiques de chacun. La formulation présente une viscosité élevée, de 0,35 Pa.s, mais un faible tack, limité à 0,009 J (Tableau 5.9). Cela a conduit à l'abandon des mesures de décantation aux jours 7 et 15. La viscosité élevée s'explique par la présence de deux couches chargées, formées par les plaquettes hydrophiles du kaolin et les couches plus hydrophobes du talc. Cette structure microdense et floculée, typique des systèmes à haute teneur en solides, en termes d'adhésion, la quantité limitée de polymère capable de mouiller le substrat, ainsi que par la rétention d'une partie des ions Al^{3+} sur les surfaces minérales. Le film de maltodextrine est interrompu par un «squelette» rigide composé de particules, ce qui provoque des déformations délicates de l'interface plutôt qu'une rupture uniforme au sein de la masse collante. Par conséquent, la formulation se comporte comme une pâte hautement chargée, collante mais fragile, avec un faible pouvoir adhésif, confirmant que le simple remplacement du sel minéral n'est pas suffisant pour compenser l'absence d'espèce réticulante de type $[Al(OH)_4]^-$ dans un système basé sur le sulfate d'aluminium.

5.2.6 Systèmes à base d'EDTA seulement

Dans l'essai 6, le borax a été entièrement éliminé au profit d'une solution d'EDTA à une concentration de 0,05 M, tandis que le carbonate de calcium a été conservé comme charge

minérale. Selon les résultats expérimentaux présentés dans le tableau 5.9 indiquent une faible viscosité de 0,08 Pa.s, un tack modéré de 0,14 J, et l'apparition d'une décantation de 52% après 24 heures. Ces observations ont conduit à la décision de ne pas continuer l'observation à 7 et 15 jours. Le comportement de l'EDTA est en accord avec sa fonction chimique de ligand aminopolycarboxylé fortement complexant, capable de former des complexes extrêmement stables avec le calcium et les cations métalliques trivalents. Lorsqu'il est en contact avec le CaCO_3 , l'EDTA capture le Ca^{2+} libéré lors de la dissolution du carbonate, ce qui déplace l'équilibre de solubilité du CaCO_3 vers la droite et stimule une dissolution constante. Ce processus est bien étudié dans les recherches sur la dissolution des carbonates et des calcaires en présence d'EDTA. La phase minérale est alors décomposée en particules fines et en complexes très solubles de Ca-EDTA, tandis que la maltodextrine reste principalement non réticulée. Contrairement aux anions tétrahydroxométallates tels que $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, l'EDTA ne fournit pas de groupements $\text{M}(\text{OH})_4^-$ multivalents capables de former des liaisons covalentes entre deux chaînes polysaccharidiques. Au lieu de cela, il produit des complexes mononucléaires stables qui « extraient » les cations de l'environnement colloïdal. Par conséquent, la viscosité relativement basse (0,08 Pa.s) indique une matrice polymère faiblement structurée, le tack modéré (0,14 J) suggère une adhésion limitée du film de colle, et la décantation rapide est associée à l'absence d'un réseau tridimensionnel ainsi qu'à la disparité de densité entre la phase aqueuse chargée en complexes métalliques et les particules résiduelles. Ainsi, l'EDTA n'agit que comme un agent séquestrant des cations (Ca^{2+} , Al^{3+} éventuels), sans créer de véritable réticulation entre la maltodextrine et les minéraux. Cette alternative au borax ne convient donc pas pour une utilisation industrielle.

5.2.7 Système à base de nanofibrilles de cellulose TOCN (réticulation physique)

Dans l'essai 7, la nanocellulose TEMPO-oxydée (TOCN) a été utilisée à la place du borax, à une concentration de 2 % en masse. Selon les résultats présentés dans le tableau 5.9 montrent que la viscosité a augmenté à 0,57 Pa.s, ce qui est considérablement plus élevé, tandis que l'adhésion reste faible (0,07 J). Après 3 jours de conservation, la formulation

montre un comportement typique du gel colloïdal fortement structuré : elle est pâteuse, cohésive, avec une grande capacité de rétention d'eau et sans phase liquide distincte, ce qui rend son utilisation pratique difficile. Les résultats des études sur les suspensions de nanocellulose TEMPO-oxydée montrent que les fibrilles chargées en groupes carboxylate (COO-) sont susceptibles de former des réseaux physico-colloïdaux tridimensionnels à caractère solide viscoélastique ($G' \gg G''$) à partir de faibles concentrations. Ces réseaux ont une viscosité extrêmement élevée et une texture gélatineuse, mais ne garantissent pas une meilleure adhérence sur tous les matériaux de base. En ce qui concerne notre situation actuelle, le TOCN augmente considérablement la viscosité en retenant l'eau et en formant un réseau fibrillaire continu dans la phase aqueuse. Cependant, la surface testée (aluminium) est lisse, peu poreuse et recouverte d'une fine couche d'oxyde d'aluminium faiblement réactive. Elle présente peu de sites OH accessibles pour des liaisons hydrogène ou des fixations mécaniques, ce qui donne lieu à une colle hautement structurée, mais à faible pouvoir adhésif. Cette dernière conserve son humidité, mais ne crée pas une cohésion interfaciale assez forte pour rivaliser avec les formules boratées ou aluminates. Il est probable qu'on observe une amélioration des résultats sur un substrat lignocellulosique poreux (comme le bois ou le papier), comme le montrent de nombreuses études où la nanocellulose augmente l'adhérence sur des matériaux cellulosiques. Toutefois, ce scénario ne faisait pas partie de l'ensemble d'expériences présenté ici.

5.2.8 Systèmes à base de TEOS

Dans l'essai 8, le tétraéthoxysilane (TEOS) a été présenté comme alternative au borax en tant que précurseur de silice réticulant. Les résultats, synthétisés dans le tableau 5.9 présentent une viscosité de 0,101 Pa.s et un tack limité à 0,05 J, sans mention d'une séparation après 7 ou 15 jours. Ces données suggèrent que la formule n'est pas suffisamment performante. Ce comportement correspond à la chimie conventionnelle sol-gel du TEOS. Dans un milieu aqueux, le $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ doit être hydrolysé en silanols $\text{Si}(\text{OH})_4$, qui se combinent ensuite pour former un réseau Si-O-Si ou éventuellement Si-O-C avec des polysaccharides. Ces réactions dépendent fortement de la présence d'un

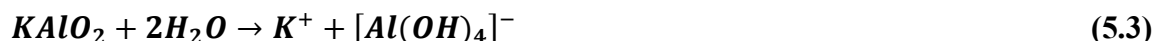
solvant alcoolique (comme l'éthanol) et d'une catalyse acide ou basique contrôlée. Dans l'expérience menée dans un milieu aqueux abondant en maltodextrine et en carbonate de calcium, sans solvant organique, l'hydrolyse du TEOS semble être lente et incomplète. La majorité du TEOS se comporte comme un additif hydrophobe difficile à disperser, ce qui entraîne une auto-condensation locale plutôt qu'un couplage homogène avec les chaînes de maltodextrine. C'est la raison pour laquelle il n'y a pas d'augmentation de viscosité structurelle et de tack, contrairement aux systèmes sol-gel optimisés où le TEOS crée un réseau siloxane continu, ce qui contribue clairement à la résistance mécanique.

5.2.9 Systèmes à base de APTES

Dans l'essai 9, l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane) a été analysé comme un silane organofonctionnel susceptible, en théorie, d'établir des liaisons Si-O-C avec la maltodextrine, tout en offrant des interactions additionnelles par le biais du groupe amine. Selon les résultats de l'expérience (Tableau 5.9), la viscosité est moyenne (0,126 Pa.s), le tack est faible (0,04 J) et la décantation est de 33 % après 7 jours et de 60 % après 15 jours, avec l'apparition d'une phase brune distincte. Selon les études, l'APTES requiert habituellement un procédé en deux phases. La première est une hydrolyse dans un mélange d'eau et d'éthanol à un pH légèrement acide (4-5), suivie d'une condensation visant un pH de 8-9. Cette étape permet d'éviter une auto-condensation rapide et la formation d'agrégats oligomériques. Dans un environnement essentiellement aqueux, riche en CaCO_3 et avec un pH peu maîtrisé, il est probable que l'APTES a subi une hydrolyse/condensation hétérogène. Cela a entraîné la création de zones siloxane contenant beaucoup d'APTES (phase de précipitation marron) et une interaction/complexation non sélective avec le Ca^{2+} et le CO_3^{2-} comme cela a été observé pour les aminosilanes en solutions aqueuses non optimisées. Par conséquent, au lieu de former un réseau continu de ponts Si-O-Amidon, l'APTES a majoritairement entraîné une séparation des phases et une floculation des particules minérales. Cela se traduit par une viscosité moyenne, un très faible tack et une instabilité colloïdale significative.

5.2.10 Systèmes à base d'Aluminate de potassium

L'essai 10 consiste à remplacer directement le borax par l'aluminate de potassium $KAlO_2$ dans la formule R100, en ajustant la quantité de $KAlO_2$ de manière stœchiométrique pour imiter le nombre de sites $M(OH)_4^-$ fournis par le borax. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure 5.7, Cela indique que, avec cette « formulation référence $KAlO_2$ », la viscosité est de 0,6 Pa.s (comparativement à 0,7 Pa.s pour la référence), le tack est de 0,138 J (contre 0,198 J), et la décantation se limite à 17 % après une semaine et à 31 % après quinze jours. En comparaison, l'adhésif boraté présente respectivement des taux de décantation de 25 % et 43 %. Ces résultats se distinguent clairement de ceux obtenus avec d'autres substituts étudiés, qui présentaient soit une adhérence insuffisante, soit une instabilité colloïdale importante. Du point de vue chimique, le choix de $KAlO_2$ est justifié par le fait que l'aluminium, comme le bore, appartient au groupe 13 du tableau périodique et a la capacité de former des anions hydroxydes tétraédriques dans un milieu fortement basique. Lorsqu'il est en présence d'eau, le $KAlO_2$ se dissocie en libérant l'anion $[Al(OH)_4]^-$, selon la réaction ci-dessous :



Les études sur la chimie des aluminates montrent que, dans une solution alcaline concentrée, $[Al(OH)_4]^-$ est l'entité prédominante de l'aluminium, et qu'il constitue l'élément structurel du borate $[B(OH)_4]^-$. L'ion $[Al(OH)_4]^-$ se lie aux diols vicinaux présents sur les chaînes d'amidon, formant des liaisons du type Amidon-O-Al(OH)₂-O-Amidon, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité, de tack et de stabilité à la décantation. La présence de $[Al(OH)_4]^-$ dans un milieu alcalin favorise une réticulation covalente tridimensionnelle de la matrice polysaccharidique, tout en restant compatible avec le $CaCO_3$ (absence d'environnement acide, donc absence de libération de CO_2).

Par conséquent, l'essai 10 montre que le passage d'un sel acide d'aluminium ($Al_2[SO_4]_3$) à une source d'aluminate alcaline ($KAlO_2$) rend la colle comparable au système boraté avec une viscosité importante, une adhésion significative et une décantation clairement

contrôlée. Après avoir approuvé une formule référence avec de l'aluminate de potassium, on a étudié le même substitut $KAlO_2$ en utilisant la recette optimisée issue du plan d'expériences JMP (remplacement du borax par $KAlO_2$, tout en maintenant l'équivalence fonctionnelle). La figure 5.8 résume les résultats des deux tests de reproductibilité.

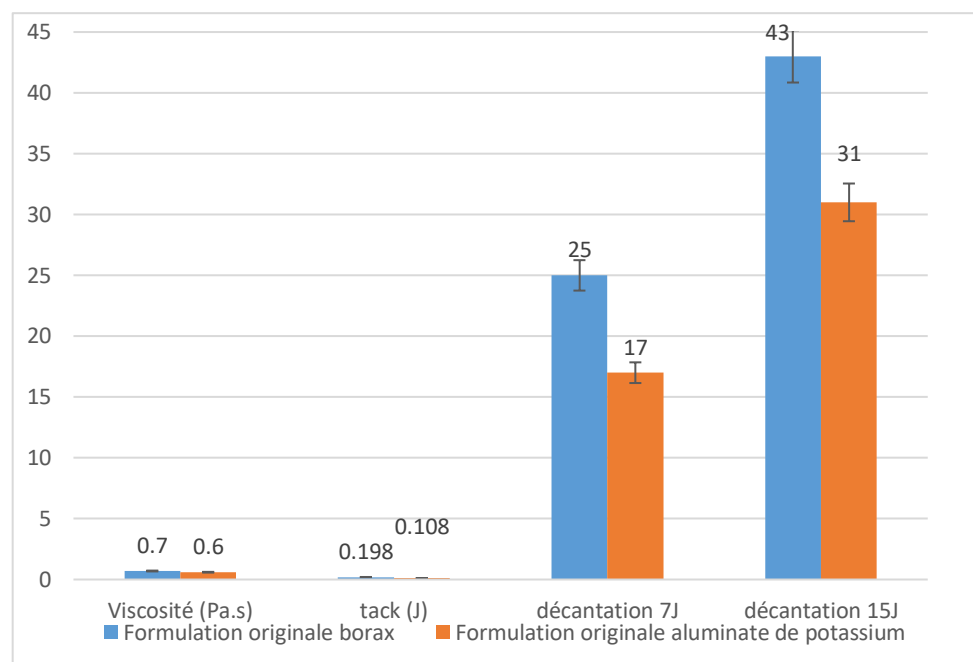


Figure 5.7. Comparaison de la colle référence formulé avec le borax et avec aluminate de potassium

Lors du premier essai (colle $KAlO_2$ optimisée), la viscosité atteint 1,51 Pa.s, presque identique à celle de la colle au borax optimisée 1,50 Pa.s. Le tack, par ailleurs, est évalué à 0,282 J, ce qui représente une légère amélioration d'environ 9% par rapport au tack optimisé avec le borax (0,259 J). Après 7 jours, la décantation est de 10 %, et elle reste à ce niveau après 15 jours. C'est une valeur très semblable à celle de la colle optimisée au borax (8 % et 11 %). Les résultats du deuxième essai vont dans le même sens, avec une viscosité de 1,47 Pa.s, un tack à 0,321 J, et des décantations légèrement plus élevées (13 % au bout de 7 jours et 14 % au bout de 15 jours), ce qui montre la solidité du système $KAlO_2$ dans la formulation optimisée. L'analyse comparative entre la colle optimisée $KAlO_2$ et

la formule de référence à l'aluminate de potassium met en évidence l'importance du design expérimental (Figure 5.8).

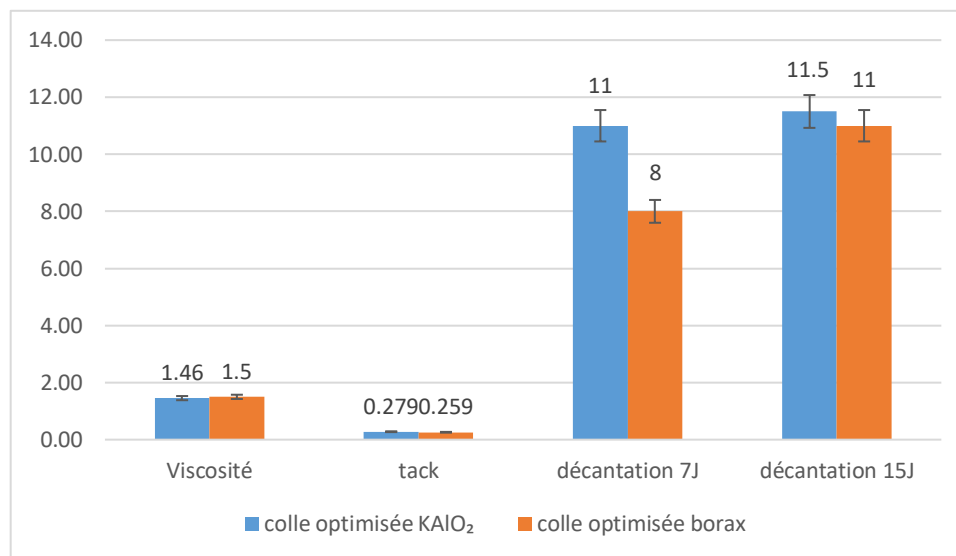


Figure 5.8. Comparaison de la colle optimisée formulé avec le borax et avec aluminate de potassium

La viscosité s'élève de 0,6 à 1,51 Pa.s (ce qui représente une hausse d'environ +152 %), tandis que le tack passe de 0,108 à 0,236 J (+119 %). Au fil de 7 et 15 jours, la décantation a considérablement diminué, passant de 17 % à 10 % (une baisse de 41 %) et de 31 % à 10 % (une diminution de 68 %). Ces résultats confirment que l'aluminate de potassium, lorsqu'il est introduit dans une formule améliorée, peut imiter les propriétés rhéologiques et adhésives du borax, tout en renforçant considérablement la stabilité à long terme. Ce comportement est conforme au mécanisme proposé dans les publications sur les colles amidon/dextrine réticulées par les aluminates alcalins, où l'anion $[Al(OH)_4]^-$, semblable à $[B(OH)_4]^-$ dans le même groupe 13 du tableau périodique, crée des liaisons de type Amidon-O-Al(OH)₂ O-Amidon' qui assurent la cohésion et la résistance à la décantation.

L'ensemble de ces résultats démontre que la méthode de travail avec la colle optimisée s'est révélée pertinente et a été couronnée de succès. En réalité, contrairement à la colle de référence, pour laquelle la substitution du borax n'a pas permis de compenser la baisse de tack observée, l'utilisation de la formulation optimisée a permis de maintenir, voire d'améliorer, les performances adhésives du système.

Chapitre 6 - Conclusions

Ce projet de recherche visait à optimiser l'utilisation de la colle dextrine dans l'industrie en renforçant sa qualité et en explorant des alternatives plus écologiques que le borax, ce composé est désormais reconnu pour ses risques pour la santé et l'environnement. Dans ce contexte, nos recherches ont cherché à développer une colle de dextrine plus performante et stable, tout en éliminant, l'utilisation du borax.

Dans un premier temps, des résultats préliminaires ont permis de mieux comprendre l'influence des paramètres du procédé et de la formulation sur les propriétés de la colle dextrine. Cette recherche a mis en évidence l'influence de variables telles que la vitesse de mélange, la température de l'eau et le temps de mélange, ainsi que le rôle clé des ingrédients principaux de la recette. Les variations de la teneur en eau, en maltodextrine, en agent dispersant et en borax ont montré un impact direct sur les propriétés clés de la colle, notamment sa viscosité, son taux de solides et sa stabilité à la décantation.

Les résultats montrent que l'ajout de borax améliore la stabilité de la colle. D'autres phénomènes demandent des recherches supplémentaires pour être parfaitement éclaircis. De plus, il a été déterminé qu'une quantité idéale d'eau et de maltodextrine est cruciale pour assurer la stabilité du système, tandis que le carbonate de calcium sert principalement de charge minérale dans la composition. En parallèle, nous avons développé, dans une optique de transfert industriel, un test de tack simple, reproductible et ne nécessitant pas d'équipements complexes, en réponse aux besoins de notre partenaire. Ce test s'inspire du principe de cohésion interne de type Scott Bond et constitue un outil de contrôle de qualité industriel. Les résultats obtenus à la suite de son élaboration et de sa validation ont démontré la fiabilité pour évaluer les performances adhésives des colles étudiées. L'ensemble de ces résultats préliminaires a constitué une base essentielle pour la suite du projet. La compréhension approfondie des impacts des variables de formulation et de procédé a permis d'aborder de manière structurée la phase d'optimisation. Ainsi, un plan d'expériences de type Central Composite Design (CCD), qui a permis de modéliser

l'influence des principaux composants de la formulation (proportion de maltodextrine, charge carbonatée de calcium, agent réticulant, etc.) sur les propriétés clés de la colle : la viscosité, le tack et la décantation). Le modèle statistique obtenu s'est révélé fiable et prédictif, présentant de bons coefficients d'ajustement, ce qui confirme l'effet significatif de chacun des facteurs ainsi que celui de leurs interactions. Ce modèle a servi de référence pour élaborer une formule optimale répondant simultanément à des exigences élevées de viscosité, d'adhérence et de stabilité du mélange. Des essais de validation de la recette optimisée ont ensuite été effectués. Ils ont démontré une cohérence entre les valeurs prédites par le modèle et le comportement réel de la colle produite. En particulier, les résultats obtenus pour la viscosité, le tack et la stabilité dans le temps de la colle optimisée correspondent à ceux prédits par le modèle. Cette colle présente ainsi un excellent tack, avec une décantation minimale après préparation, ce qui est essentiel pour son utilisation industrielle. On peut en déduire que l'objectif d'amélioration de la colle de dextrine a été atteint, la nouvelle formule offrant des performances supérieures et plus régulières que la formule originale.

En outre, une recherche approfondie a été menée pour trouver des substituts au borax en tant qu'agent de réticulation. Un large éventail de substances a été examinée, mais la plupart n'ont pas réussi à reproduire les effets bénéfiques du borax sur la viscosité et l'adhérence, ou ont entraîné une instabilité. Notre constat s'aligne avec les défis historiques rencontrés dans l'industrie des adhésifs, pendant des décennies, aucun substitut adéquat du borax n'avait pu voir le jour. Cependant, notre étude a toutefois mis en évidence une exception notable, l'aluminate de potassium. Les expérimentations ont démontré que ce composé est le seul substitut capable d'imiter la fonction réticulante du borax dans la colle dextrine optimisée, et d'améliorer en même temps la stabilité à long terme du mélange. En effet, l'ajout d'aluminate de potassium contribue à stabiliser la viscosité de la colle au cours du temps, offrant une excellente adhérence initiale et une longue durée de vie. Cela répond aux exigences de la production industrielle tout en évitant l'utilisation de borax.

Les principales avancées de cette étude dans le domaine des adhésifs industriels sont les suivantes :

- ✓ Création d'un outil de contrôle de la qualité par l'élaboration d'une méthode de suivi et d'évaluation rapide de la colle basée sur le modèle prédictif afin d'assurer la constance de sa viscosité et de son tack pendant la production.
- ✓ Avancée méthodologique dans l'amélioration des colles, le développement d'un modèle prédictif multicritère (plan CCD) capable d'optimiser simultanément plusieurs propriétés clés de la colle (viscosité, tack, stabilité).
- ✓ Meilleure compréhension des mécanismes chimiques, par l'examen détaillé des interactions au sein de la matrice maltodextrine/CaCO₃ et avec les agents réticulants, offrant un éclairage nouveau sur les mécanismes de rhéologie et de réticulation des colles dextrine chargées.
- ✓ Découverte d'une solution de remplacement crédible au borax en démontrant qu'un substitut sans bore peut être utilisé. L'aluminate de potassium s'est montré comme l'unique agent capable de remplacer le borax dans la formulation, en reproduisant son effet épaississant et réticulant tout en renforçant la stabilité de la colle sur le long terme.
- ✓ Propositions pour l'industrie des tubes en carton, offrir des recommandations pratiques et immédiatement applicables à l'échelle industrielle (sélection des ingrédients, proportions idéales, conditions de mélange), permettant ainsi de développer des formules de colle plus stables et respectueuses de l'environnement pour la fabrication de tubes en carton. Ces résultats présentent un intérêt immédiat pour les fabricants, puisqu'ils permettent d'améliorer simultanément la qualité du produit fini et son empreinte environnementale.

Enfin, cette étude offre des perspectives pour des travaux futurs. Il serait tout d'abord pertinent d'approfondir l'effet de la dispersion sur la décantation de la colle. Une meilleure compréhension de la façon dont les conditions de mélange et la taille des particules en suspension influencent la stabilité du mélange pourrait contribuer à encore réduire la

décantation. Il serait également bénéfique d'étudier l'impact des conditions météorologiques extrêmes (températures froides ou chaudes, humidité variable, cycles de gel et de dégel) sur la viscosité, le tack et, surtout, sur la dynamique de décantation pour anticiper le fonctionnement de la colle dans des milieux hostiles ou instables. Il est crucial de spécifier la durée de vie (date de péremption) de la colle, en se fondant sur des expériences de vieillissement accéléré (exposition à la chaleur, agitation prolongée, variations de température) afin de déterminer la plage idéale d'utilisation industrielle du produit.

Finalement, bien qu'un grand nombre de substituts au borax aient été explorés dans ce projet, seul l'aluminate de potassium s'est révélé efficace dans la formulation optimisée. Ce constat incite à continuer les recherches sur des alternatives sans bore, par exemple en approfondissant l'utilisation de l'aluminate de potassium (optimisation des dosages, évaluation à plus long terme de son effet stabilisant). Ces futurs travaux permettront de renforcer les résultats de cette étude et de poursuivre le progrès vers des colles industrielles toujours plus performantes, stables et écologiques.

Bibliographie

1. Smithers, *The Future of Adhesives for Packaging to 2030*, in *Smithers Market Report*. 2025.
2. Statistics, C. *Cardboard boxes from the factory floor to your door and beyond*. StatsCAN Plus 2024.
3. Aman, A., et al., *Development and optimization of a bio-based adhesive from euphorbia trigon latex reinforced with alumina for sustainable wood bonding applications*. *Results in Engineering*, 2025. **27**: p. 106468.
4. Punia, S., et al., *Oat starch: Physico-chemical, morphological, rheological characteristics and its applications-A review*. *International journal of biological macromolecules*, 2020. **154**: p. 493-498.
5. Ma, Y., et al., *Research advances in bio-based adhesives*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023. **126**: p. 103444.
6. European, U., *Pleas in law and main arguments - Borax Europe v ECHA (Case T-346/10)*. 2010, Official Journal of the European Union.
7. Seidel, F., *Reproductive toxicity of boron*. *Excli j*, 2020. **19**: p. 1184-1185.
8. Bank, L.C. and T.D. Gerhardt, *Paperboard tubes in structural and construction engineering*. *Nonconventional and vernacular construction materials*, 2020: p. 645-672.
9. Hunter, D., *Papermaking: the history and technique of an ancient craft*. 1978: Courier Corporation.
10. Kipphan, H., *Handbook of print media: technologies and production methods*. 2014: Springer.
11. Kirwan Mark, J. and M.J. Kirwan, *Paper and paperboard packaging technology / edited by Mark J. Kirwan*. *Packaging technology series*. 2005, Oxford: Blackwell Publ.
12. Twede, D., et al., *Cartons, crates and corrugated board: handbook of paper and wood packaging technology*. 2014: DEStech Publications, Inc.
13. Yam, K.L., *The Wiley encyclopedia of packaging technology*. 2010: John Wiley & Sons.
14. Riche, R.W., *Impact of Automation in the Pulp and Paper Industry, 1947-60*. *Monthly Labor Review*, 1962: p. 1114-1119.
15. Kumar, R. and A. Pizzi, *Adhesives for wood and lignocellulosic materials*. 2019: John Wiley & Sons.

16. Deshwal, G.K., N.R. Panjagari, and T. Alam, *An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns*. Journal of food science and technology, 2019. **56**(10): p. 4391-4403.
17. Drago, E., et al., *Innovations in smart packaging concepts for food: An extensive review*. foods, 2020. **9**(11): p. 1628.
18. Hamdani, S.S., et al., *Recyclable and Biodegradable Paper Coating with Functionalized PLA and PBAT*. ACS omega, 2025. **10**(11): p. 11483-11497.
19. Technavio, *Tubes And Cores Market Analysis, Size, and Forecast 2025-2029: North America (US, Canada), Europe (Germany, UK, Italy, France), APAC (China, India, Japan), South America (Brazil), Middle East & Africa*. 2025, Technavio.
20. Mısırlıoğlu, M. and M. Morales-Beltran. *based Structures & Pop-Up Architecture: Challenges and Opportunities*. in *Proceedings of the International Conference of Contemporary Affairs in Architecture and Urbanism-ICCAUA*. 2023.
21. Gadhave, R.V.I. and C.R. Gadhave, *Adhesives for the paper packaging industry: An overview*. Open Journal of Polymer Chemistry, 2022. **12**(2): p. 55-79.
22. Kim, C.H., et al., *Dextrin-Poly (acrylic acid) Copolymer as an Additive for Surface Sizing with Oxidized Starch: Effect on Viscosity and Retrogradation*. Journal of Korea TAPPI, 2017. **49**(2): p. 5-12.
23. Dohr, C.A. and U. Hirn, *Influence of paper properties on adhesive strength of starch gluing*. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2022. **37**(1): p. 120-129.
24. Bomba, J., et al., *Influence of moisture content on the bond strength and water resistance of bonded wood joints*. BioResources, 2014. **9**(3): p. 5208-5218.
25. Breen, D.L., *The Effect of Moisture on Ply-Bond Strength of Paperboard*. 1969.
26. Watcharakitti, J., et al., *Modified starch-based adhesives: A review*. Polymers, 2022. **14**(10): p. 2023.
27. Morsi, S.M., et al., *Improving the adhesion strength and moisture resistance of poly (vinyl acetate) latex as wood adhesive via blending with gelatin*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2024. **132**: p. 103675.
28. Ebnesajjad, S. and A.H. Landrock, *Adhesives technology handbook*. 2014: William Andrew.
29. Ballard, N., *Designing acrylic latexes for pressure-sensitive adhesives: a review*. Polymer International, 2024. **73**(2): p. 75-87.

30. Marques, A.C., et al., *Review on adhesives and surface treatments for structural applications: Recent developments on sustainability and implementation for metal and composite substrates*. *Materials*, 2020. **13**(24): p. 5590.
31. Haller, W., et al., *Adhesives*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
32. Matinfar, M. and J.A. Nychka, *A review of sodium silicate solutions: Structure, gelation, and syneresis*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023. **322**: p. 103036.
33. Maulana, S., et al., *Eco-friendly and high-performance bio-polyurethane adhesives from vegetable oils: a review*. *Polymers*, 2024. **16**(11): p. 1613.
34. Iždinský, J., et al., *Bonding of selected hardwoods with PVAc adhesive*. *Applied Sciences*, 2020. **11**(1): p. 67.
35. Ahmadi, Z., *Nanostructured epoxy adhesives: A review*. *Progress in Organic Coatings*, 2019. **135**: p. 449-453.
36. Skeist, I., *Handbook of adhesives*. 2012: Springer Science & Business Media.
37. Pearson, C., A. Pizzi, and K. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. 2003, Marcel Dekker, Inc., United States of America.
38. Gharde, S., G. Sharma, and B. Kandasubramanian, *Hot-melt adhesives: fundamentals, formulations, and applications: a critical review*. *Progress in Adhesion and Adhesives*, 2021. **6**: p. 1-28.
39. May, C., *Epoxy resins: chemistry and technology*. 2018: Routledge.
40. Lay, D.G., P. Cranley, and A. Pizzi, *Polyurethane adhesives*, in *Handbook of adhesive technology*. 2017, CRC Press. p. 321-348.
41. Benedek, I. and M.M. Feldstein, *Technology of pressure-sensitive adhesives and products*. 2008: CRC press.
42. Kruger, L. and N. Lacourse, *Starch based adhesives*, in *Handbook of adhesives*. 1990, Springer. p. 153-166.
43. Frihart, C.R. and C.G. Hunt, *Protein structure and wood adhesives*. *Industrial Crops and Products*, 2025. **229**: p. 121008.
44. Furness, R., *Sodium silicate as an adhesive*. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1922. **41**(18): p. 381R-384R.

45. Li, Y., et al., *Comparative case study on adhesion of three common sizing agents to cotton and polyester yarns*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2021. **36**(2): p. 157-165.
46. Cherkashina, A., et al., *Development and research of a label caseine adhesive for packaging the industrial and household products*. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2020. **2**(6): p. 104.
47. Guo, M. and G. Wang, *Milk protein polymer and its application in environmentally safe adhesives*. Polymers, 2016. **8**(9): p. 324.
48. Kozowyk, P.R., et al., *Experimental methods for the Palaeolithic dry distillation of birch bark: implications for the origin and development of Neandertal adhesive technology*. Scientific reports, 2017. **7**(1): p. 8033.
49. Pizzi, A. and K.L. Mittal, *Handbook of adhesive technology*. 2017: CRC press.
50. Brøns, C., et al., *Painting the Palace of Apries I: ancient binding media and coatings of the reliefs from the Palace of Apries, Lower Egypt*. Heritage Science, 2018. **6**(1): p. 6.
51. Anderson, W.S., *Ovid's Metamorphoses*. 1997: University of Oklahoma Press.
52. Holik, H., *Handbook of paper and board*. 2006: John Wiley & Sons.
53. Prisby, R., et al., *Wheat-Based Glues in Conservation and Cultural Heritage:(Dis) solving the Proteome of Flour and Starch Pastes and Their Adhering Properties*. Journal of Proteome Research, 2024. **23**(5): p. 1649-1665.
54. Ninsuwan, K., et al., *Antifungal activity of water-based adhesives derived from pineapple stem flour with apple cider vinegar as an additive*. Polymers, 2023. **15**(7): p. 1735.
55. Calvez, I., et al., *Recent advances in Bio-based adhesives and formaldehyde-free technologies for wood-based panel manufacturing*. Current Forestry Reports, 2024. **10**(5): p. 386-400.
56. Ma, Y., S.M. Morozova, and E. Kumacheva, *From nature-sourced polysaccharide particles to advanced functional materials*. Advanced Materials, 2024. **36**(23): p. 2312707.
57. Zarski, A., et al., *Functionalization methods of starch and its derivatives: from old limitations to new possibilities*. Polymers, 2024. **16**(5): p. 597.
58. Gao, Y., R. Liu, and H. Liang, *Food hydrocolloids: Structure, properties, and applications*. 2024, MDPI. p. 1077.

59. Hofman, D.L., V.J. Van Buul, and F.J. Brouns, *Nutrition, health, and regulatory aspects of digestible maltodextrins*. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2016. **56**(12): p. 2091-2100.
60. Zhu, J., et al., *Formation, influencing factors, and applications of internal channels in starch: A review*. *Food Chemistry: X*, 2024. **21**: p. 101196.
61. Wang, Y., et al., *Evaluation of amylose content: Structural and functional properties, analytical techniques, and future prospects*. *Food Chemistry: X*, 2024. **24**: p. 101830.
62. Chen, N., et al., *Characterization of the physicochemical, thermal and rheological properties of cashew kernel starch*. *Food Chemistry: X*, 2022. **15**: p. 100432.
63. Allan, M. and L. Mauer, *Variable Effects of Twenty Sugars and Sugar Alcohols on the Retrogradation of Wheat Starch Gels*. *Foods* 2022, **11**, 3008. 2022, s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in
64. Chakraborty, I., et al., *An insight into the gelatinization properties influencing the modified starches used in food industry: A review*. *Food and Bioprocess Technology*, 2022. **15**(6): p. 1195-1223.
65. ReportLinker, *Global Starch Industry*. 2020, ReportLinker: New York.
66. Statistics, C., *Model-based principal field crop estimates, August 2024*, in *The Daily*. 2024, Statistics Canada.
67. Dzedzic, S. and M. Kearsley, *Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives*. 2012: Springer Science & Business Media.
68. Lewandowicz, J., J. Le Thanh-Blicharz, and A. Szwengiel, *Insight into rheological properties and structure of native waxy starches: Cluster analysis grouping*. *Molecules*, 2024. **29**(11): p. 2669.
69. Buleon, A., et al., *Starch granules: structure and biosynthesis*. *International journal of biological macromolecules*, 1998. **23**(2): p. 85-112.
70. Yan, W., et al., *Gelatinization, retrogradation and gel properties of wheat starch–wheat bran arabinoxylan complexes*. *Gels*, 2021. **7**(4): p. 200.
71. Guo, L., et al., *Starch granules and their size distribution in wheat: Biosynthesis, physicochemical properties and their effect on flour-based food systems*. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 2023. **21**: p. 4172-4186.
72. Fuentes, C., et al., *Fractionation and characterization of starch granules using field-flow fractionation (FFF) and differential scanning calorimetry (DSC)*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2019. **411**(16): p. 3665-3674.

73. Tetlow, I.J. and E. Bertoft, *A review of starch biosynthesis in relation to the building block-backbone model*. International Journal of Molecular Sciences, 2020. **21**(19): p. 7011.
74. Bashir, K. and M. Aggarwal, *Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: a review*. Journal of food science and technology, 2019. **56**(2): p. 513-523.
75. Schmidt, C., et al., *Solubility and swelling of soils from native starch*. International Journal of Food Science and Technology, 2022. **57**(10): p. 6755-6762.
76. Jenkins, P.J. and A.M. Donald, *Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study*. Carbohydrate research, 1998. **308**(1-2): p. 133-147.
77. Chang, Q., et al., *A comprehensive review of the factors influencing the formation of retrograded starch*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **186**: p. 163-173.
78. Li, C., *Recent progress in understanding starch gelatinization-An important property determining food quality*. Carbohydrate Polymers, 2022. **293**: p. 119735.
79. Li, Q., et al., *New approach to study starch gelatinization applying a combination of hot-stage light microscopy and differential scanning calorimetry*. Journal of agricultural and food chemistry, 2013. **61**(6): p. 1212-1218.
80. Chi, C., et al., *Measurement of starch gelatinization using a spectrophotometer*. Food Hydrocolloids, 2023. **144**: p. 108956.
81. Gong, Y., et al., *Factors and modification techniques enhancing starch gel structure and their applications in foods: A review*. Food Chemistry: X, 2024: p. 102045.
82. Mauro, R.R., A.J. Vela, and F. Ronda, *Impact of starch concentration on the pasting and rheological properties of gluten-free gels. Effects of amylose content and thermal and hydration properties*. Foods, 2023. **12**(12): p. 2281.
83. Li, C., *Unraveling the complexities of starch retrogradation: insights from kinetics, molecular interactions, and influences of food ingredients*. Food Reviews International, 2024. **40**(9): p. 3159-3182.
84. Bahrani, S.A., *Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques: Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse*. 2012, Université de La Rochelle.
85. Swiezkowski, F., et al., *Corrugating adhesive and use thereof*. 2012, Google Patents.
86. Punia Bangar, S., et al., *Recent advancements in cross-linked starches for food applications-a review*. International Journal of Food Properties, 2024. **27**(1): p. 411-430.

87. Akoh, C.C., *Fat replacers*. 1998.
88. You, Y., et al., *Remarkable improvement in the storage stability of maltodextrin through 1, 4- α -glucan branching enzyme modification*. *Food Hydrocolloids*, 2023. **141**: p. 108696.
89. Sringarm, C., et al., *Quantitative and qualitative evaluation of maltodextrin products in the industry using near-infrared spectroscopy*. *International Journal of Food Science and Technology*, 2024. **59**(10): p. 7391-7402.
90. Maulana, M.I., et al., *Environmentally friendly starch-based adhesives for bonding high-performance wood composites: a review*. *Forests*, 2022. **13**(10): p. 1614.
91. Aidoo, R.P., et al., *Industrial manufacture of sugar-free chocolates – Applicability of alternative sweeteners and carbohydrate polymers as raw materials in product development*. *Trends in Food Science & Technology*, 2013. **32**(2): p. 84-96.
92. Sigüenza-Andrés, T., et al., *Optimization of a simultaneous enzymatic hydrolysis to obtain a high-glucose slurry from bread waste*. *Foods*, 2022. **11**(12): p. 1793.
93. Li, Z., et al., *Designing liquefaction and saccharification processes of highly concentrated starch slurry: challenges and recent advances*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2023. **22**(3): p. 1597-1612.
94. Kahar, U.M., et al., *A bibliometric analysis and review of pullulan-degrading enzymes—past and current trends*. *Catalysts*, 2022. **12**(2): p. 143.
95. Kong, H., et al., *An innovative short-clustered maltodextrin as starch substitute for ameliorating postprandial glucose homeostasis*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020. **69**(1): p. 354-367.
96. Muzaffar, K., et al., *Determination of production efficiency, color, glass transition, and sticky point temperature of spray-dried pomegranate juice powder*. *Cogent Food & Agriculture*, 2016. **2**(1): p. 1144444.
97. Saavedra-Leos, Z., et al., *Exploring the Equilibrium State Diagram of Maltodextrins across Diverse Dextrose Equivalents*. *Polymers*, 2024. **16**(14): p. 2014.
98. García-Coronado, P., et al., *The influence of maltodextrin on the thermal transitions and state diagrams of fruit juice model systems*. *Polymers*, 2020. **12**(9): p. 2077.
99. Kearsley, M.W. and S.Z. Dziedzic, *Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives*. 1st 1995. ed. 1995, London, England ;: Chapman & Hall.
100. van Sleuwen, R.M., S. Zhang, and V.r. Normand, *Spatial glass transition temperature variations in polymer glass: Application to a maltodextrin–water system*. *Biomacromolecules*, 2012. **13**(3): p. 787-797.

101. Alavarse, A.C., et al., *Crosslinkers for polysaccharides and proteins: Synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency, a review*. International journal of biological macromolecules, 2022. **202**: p. 558-596.
102. Terriac, L., et al., *Boronate ester hydrogels for biomedical applications: challenges and opportunities*. Chemistry of Materials, 2024. **36**(14): p. 6674-6695.
103. Brooks, W.L., C.C. Deng, and B.S. Sumerlin, *Structure–reactivity relationships in boronic acid–diol complexation*. ACS omega, 2018. **3**(12): p. 17863-17870.
104. Xu, D., et al., *Self-neutralizing citric acid–corn starch wood adhesives*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024. **12**(35): p. 13382-13391.
105. Zhang, W., et al., *Dynamic borate ester bond reinforced hydroxyethyl cellulose/corn starch crosslinked film for simple recycling and regeneration*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **279**: p. 135231.
106. Nishiyasu, W. and A. Kyono, *Thermal behavior of borax, Na₂B₄O₅ (OH) 4· 8H₂O*. American Mineralogist, 2024. **109**(3): p. 533-539.
107. Brioché, A., *BORON*. Mining Engineering, 2020. **72**(7).
108. National Institute of, S. and Technology, *Safety Data Sheet for SRM 187f: Sodium Tetraborate Decahydrate (Borax) pH Standard*. 2025, National Institute of Standards and Technology.
109. Coskun, H.S., et al., *Antibacterial effects of sodium borate and calcium borate based polymeric coatings for orthopedic implants*. Cureus, 2022. **14**(2).
110. Harper, B., et al., *Boric Acid Technical Fact Sheet*. 2012, National Pesticide Information Center; Oregon State University Extension Services.
111. Bolan, S., et al., *Boron contamination and its risk management in terrestrial and aquatic environmental settings*. Science of The Total Environment, 2023. **894**: p. 164744.
112. Istasse, T., et al., *Monosaccharides dehydration assisted by formation of borate esters of α -hydroxyacids in choline chloride-based low melting mixtures*. Frontiers in Chemistry, 2020. **8**: p. 569.
113. Agency, U.E.P., *Toxicological review of boron and compounds*. 2004, US Government Printing Office Washington, DC.
114. Izutsu, K.-i., et al., *Effects of sodium tetraborate and boric acid on nonisothermal mannitol crystallization in frozen solutions and freeze-dried solids*. International journal of pharmaceuticals, 2004. **273**(1-2): p. 85-93.

115. Longinotti, M.P. and H.R. Corti, *Electrical conductivity and complexation of sodium borate in trehalose and sucrose aqueous solutions*. Journal of solution chemistry, 2004. **33**(8): p. 1029-1040.
116. Chen, X., et al., *Dual cross-linked starch–borax double network hydrogels with tough and self-healing properties*. Foods, 2022. **11**(9): p. 1315.
117. Chen, Y., et al., *Facile fabrication of a starch-based wood adhesive showcasing water resistance, flame retardancy, and antibacterial properties via a dual crosslinking strategy*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **282**: p. 137180.
118. Ceulemans, P., O. Ceulemans, and J.L. Blomme, *Improved adhesive composition*. 2011, European Patent Office.
119. Nasiri, A., J. Wearing, and M.A. Dubé, *Using Lignin to Modify Starch-Based Adhesive Performance*. ChemEngineering, 2020. **4**(1): p. 3.
120. Liu, M., et al., *Preparation of a high-strength, hydrophobic performance starch-based adhesive with oxidative cross-linking via Fenton's reagent*. International Journal of Biological Macromolecules, 2023. **253**: p. 126995.
121. European Chemicals, A., *Harmonised classification and labelling Substance ID 135719*. 2025.
122. European Chemicals, A., *Candidate list of substances of very high concern for authorisation*. 2025.
123. Germany, M., *Risk Management Option Analysis (RMOA) Conclusion Document: Borates including boric acid and diboron trioxide*. 2021, European Chemicals Agency (ECHA).
124. European Chemicals, A., *Substance of Very High Concern (SVHC)-ECHA candidate list entry* 2025.
125. European Chemicals, A., *Substance restricted under REACH — Entry ID 100.239.200 (Annex XVII)*. 2025.
126. Environment, C. Climate Change, and C. Health, *Updated draft assessment of boric acid, its salts and its precursors*. 2025, Government of Canada.
127. Health, C., *Boric acid and your health*. 2025.
128. United States Environmental Protection, A., *Registration Review Proposed Decisions for Boric Acid/Sodium Salts, Clethodim, Diquat Dibromide*. 2017, Federal Register.
129. United States Environmental Protection, A., *Tolerance Reassessment Eligibility Decision (TRED) for Boric Acid and Sodium Borate Salts*. 2006, Office of Pesticide Programs, EPA.

130. Bauer, J.V., *Method of making ply board*. 1936, Google Patents.
131. Bauer, J.V., *Plyboard adhesive*. 1937, Google Patents.
132. Bauer, J.V., *Composition adapted for use as an adhesive*. 1940, Google Patents.
133. Clement, F., *Dextrin adhesive incorporating picric acid for decreasing viscosity and improving sealability*. 1971, Google Patents.
134. Eden, J.L., et al., *High solids, maltodextrin-based adhesives*. 1997, Google Patents.
135. Eden, J.L., et al., *Maltodextrin-based adhesives*. 1999, Google Patents.
136. McPherson, R., A.G. Schmidt, and R.L. Antrim, *Corrugation adhesive, corrugated board, and preparation methods therefor*. 2001, Google Patents.
137. Pelley, D., et al., *Starch based adhesive*. 2003, Google Patents.
138. Ceulemans, P., O. Ceulemans, and J.L. Blomme, *Adhesive composition*. 2015, Google Patents.
139. Ceulemans, P. and O. Ceulemans, *New additive to improve adhesive compositions*. 2020, Google Patents.
140. Pool, R.A., *Adhesive composition*. 2017.
141. Holtan, S., et al., *Microfibrillated cellulose as a crosslinking agent*. 2023, Google Patents.
142. Dijk-van Delden, A.M. and A.M. Hofman-de Dreu, *Starch-containing adhesive compositions and uses thereof*. 2019, Google Patents.
143. BÜTERÖWE, F., *Starch-based aqueous adhesive composition*. 2024, Google Patents.
144. Montgomery, D.C., *Design and analysis of experiments*. 2017: John Wiley & Sons.
145. Ortiz-Fernández, A., et al., *Design of experiments for optimization a biodegradable adhesive based on ramon starch (Brosimum alicastrum Sw.)*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017. **73**: p. 28-37.
146. Pruksawan, S., et al., *Prediction and optimization of epoxy adhesive strength from a small dataset through active learning*. Science and technology of advanced materials, 2019. **20**(1): p. 1010-1021.
147. Wang, Y., L. Deng, and Y. Fan, *Preparation of Soy-Based Adhesive Enhanced by Waterborne Polyurethane: Optimization by Response Surface Methodology*. Advances in Materials Science and Engineering, 2018. **2018**(1): p. 9253670.

148. Aman, A., et al., *Development and Optimization of a Bio-Based Adhesive from Euphorbia trigon Latex Reinforced with Alumina for Sustainable Wood Bonding Applications*. Results in Engineering, 2025: p. 106468.
149. da Silva Araújo, C., et al., *Optimization of fish gelatin drying processes and characterization of its properties*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 20655.
150. Shuping, B., et al., *Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlation between the "Core-links" model and "Cage-like" Keggin-Al13 model*. Coordination Chemistry Reviews, 2004. **248**(5-6): p. 441-455.
151. Patnaik, P., *Handbook of inorganic chemicals*. Vol. 529. 2003: McGraw-Hill New York.
152. Swaddle, T.W., et al., *Kinetic evidence for five-coordination in AlOH (aq) 2+ ion*. Science, 2005. **308**(5727): p. 1450-1453.
153. Knight, B.M., et al., *Kinetics of Calcite Nucleation onto Sulfated Chitosan Derivatives and Implications for Water–Polysaccharide Interactions during Crystallization of Sparingly Soluble Salts*. Crystal Growth & Design, 2024. **24**(15): p. 6338-6353.
154. Tsiptsias, C., et al., *Modification of Talc and Mechanical Properties of Polypropylene-Modified Talc Composite Drawn Fibers*. Journal of Composites Science, 2024. **8**(3): p. 91.
155. Buyondo, K.A., H. Kasedde, and J.B. Kirabira, *A comprehensive review on kaolin as pigment for paint and coating: Recent trends of chemical-based paints, their environmental impacts and regulation*. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2022. **6**: p. 100244.
156. Beck, S., *Fragmentation behavior of EDTA complexes under different activation conditions*. Journal of Mass Spectrometry, 2021. **56**(7): p. e4775.
157. Coskuner, O. and E.A. Jarvis, *Coordination studies of Al-EDTA in aqueous solution*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(12): p. 2628-2633.
158. Malnarič, I., M. Krajnc, and U. Šebenik, *Rheological study of hybrid aqueous suspension of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils and graphene oxide*. Cellulose, 2024. **31**(10): p. 6105-6122.
159. Wu, M., et al., *Anti-cracking TEOS-based hybrid materials as reinforcement agents for paper relics*. Molecules, 2024. **29**(8): p. 1834.
160. Branda, F., et al., *Effect of the Coupling Agent (3-Aminopropyl) Triethoxysilane on the Structure and Fire Behavior of Solvent-Free One-Pot Synthesized Silica-Epoxy Nanocomposites*. Polymers, 2022. **14**(18): p. 3853.

161. Dembowski, M., et al., *Ion–ion interactions enhance aluminum solubility in alkaline suspensions of nano-gibbsite (α -Al(OH)₃) with sodium nitrite/nitrate*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020. **22**(8): p. 4368-4378.
162. Nienhuis, E.T., et al., *Structure and reactivity of sodium aluminate complexes in alkaline solutions*. Journal of Molecular Liquids, 2022. **367**: p. 120379.
163. Graham, T.R., et al., *An amorphous sodium aluminate hydrate phase mediates aluminum coordination changes in highly alkaline sodium hydroxide solutions*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022. **9**(24): p. 6344-6357.
164. Loranger, E., A.-O. Piché, and C. Daneault, *Influence of high shear dispersion on the production of cellulose nanofibers by ultrasound-assisted TEMPO-oxidation of kraft pulp*. Nanomaterials, 2012. **2**(3): p. 286-297.
165. Loranger, E., K. Jradi, and C. Daneault. *Nanocellulose production by ultrasound-assisted TEMPO oxidation of kraft pulp on laboratory and pilot scales*. in *2012 IEEE International Ultrasonics Symposium*. 2012. IEEE.
166. Tibouda, A., *Analyse physique des sauces de couchage à base de micronanocellulose fibrillée*. 2020, Université du Québec à Trois-Rivières.
167. Chen, H.-Y. and C. Chen, *Importance of Using Modern Regression Analysis for Response Surface Models in Science and Technology*. Applied Sciences, 2025. **15**(13): p. 7206.
168. Jensen, W.A., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments 4th edition*. Journal of Quality Technology, 2017. **49**(2): p. 186-188.
169. Box, G.E.P. and N.R. Draper, *A Basis for the Selection of a Response Surface Design*. Journal of the American Statistical Association, 1959. **54**(287): p. 622-654.
170. Midway, S. and J. White, *Testing for normality in regression models: mistakes abound (but may not matter)*. Royal Society Open Science, 2025. **12**.
171. Onokwai, A.O., et al., *Comparative analysis of response surface methodology and adaptive neuro-fuzzy inference system for predictive fault detection and optimization in beverage industry*. Frontiers in Mechanical Engineering, 2024. **Volume 10 - 2024**.
172. Yu, W.-Y. and V.R. Joseph, *Automated analysis of experiments using hierarchical garrote*. Journal of Quality Technology, 2025: p. 1-15.
173. Gadhave, R.V., et al., *To study the effect of boric acid modification on starch–polyvinyl alcohol blend wood adhesive*. Journal of the Indian Academy of Wood Science, 2018. **15**(2): p. 190-198.

174. Pycia, K., et al., *The Influence of Chemically Modified Potato Maltodextrins on Stability and Rheological Properties of Model Oil-in-Water Emulsions*. *Polymers*, 2018. **10**(1): p. 67.
175. Yu, H., et al., *Computer-Guided Development of Hyperbranched Modified Starch-Based Adhesives*. *Polymers*, 2025. **17**(13): p. 1812.
176. Sposito, G., *The Environmental Chemistry of Aluminum, Second Edition*. 1995: Taylor & Francis.
177. Srinivasan, P., T. Viraraghavan, and K. Subramanian, *Aluminium in drinking water: An overview*. *Water Sa*, 1999. **25**(1): p. 47-55.
178. Chou, L., R.M. Garrels, and R. Wollast, *Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals*. *Chemical geology*, 1989. **78**(3-4): p. 269-282.
179. Fan, X., et al., *Single calcite particle dissolution kinetics: Revealing the influence of mass transport*. *ACS Measurement Science Au*, 2022. **2**(5): p. 422-429.
180. Kamarou, M., et al., *Structurally controlled synthesis of calcium sulphate dihydrate from industrial wastes of spent sulphuric acid and limestone*. *Environmental Technology & Innovation*, 2020. **17**: p. 100582.
181. Krupińska, I., E. Płuciennik-Koropczuk, and S. Gągała, *Residual aluminium in water intended for human consumption*. *Civil and Environmental Engineering Reports*, 2019. **29**(4): p. 248-256.
182. Flaschka, H.A., *EDTA titrations: an introduction to theory and practice*. 2013: Elsevier.
183. Huffman, M. and D.C. Luehrs, *Kinetics of the reaction of aluminum EDTA and cobalt (II) EDTA with calmagite*. *Polyhedron*, 1984. **3**(8): p. 917-920.
184. Treacy, G., A.L. Rudd, and C.B. Breslin, *Electrochemical behaviour of aluminium in the presence of EDTA-containing chloride solutions*. *Journal of applied electrochemistry*, 2000. **30**(6): p. 675-683.