

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



UNIVERSITÉ DE SAÂD DAHLAB DE BLIDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Mémoire de fin d'études en vue l'obtention du diplôme

MASTER

Option: Matériaux et Produits Organiques Industriels (MPOI)

---

***Synthèse de tensioactif cationique à partir des produits naturels ( les acides gras et les polysaccharides): caractérisation et évaluation de l'activité microbiologique***

---

Présenté par:

Melle BELREKAA MERIEM

Proposé et dirigé par :

Dr. HADJ-ZIANE-ZAFOUR AMEL

2012-2013

## **DÉDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à la personne la plus chère au monde **Maman** qui a toujours été présente pour m'encourager et me soutenir et qui a toujours donné et ne cesse de me donner. **Maman** tu es le soleil de ma vie.*

*Une grande dédicace à mes deuxièmes sœurs et meilleures amies **Hadjer** et **Souad** qui m'ont donné un magnifique modèle de persévérance. J'espère qu'elles trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

*Comme je dédie également à tous mes collègues et mes autres amies surtout **Meriem**; **Assia**; **Amina**; **Najia**, avec qui j'ai partagé de très bons moments et d'avoir été là pour moi aux moments difficiles, merci et meilleur merci.*

*Je souhaite à toutes cités ci-dessus une vie pleine de joie et de bonheur.*

**Melle Meriem Belrekaa**

## **AVANT PROPOS**

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Génie Chimique du département de Chimie Industrielle de l'Université Saad Dahlab de Blida.*

*Mes plus vifs remerciements à Mme A. Hadj-Ziane ; Maitre de conférences au département à qui je veux exprimer mes sentiments les plus sincères pour avoir non seulement dirigé ce travail, mais aussi pour son enthousiasme, sa pédagogie, ses qualités humaines et sa grande disponibilité. Je la remercie également pour son investissement et ses précieux conseils lors de la rédaction de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier aussi Mr A. Skender et Mme K. Raiah pour avoir suivi de très près ce travail, ils n'ont cessé de me conseiller et encourager tout au long de cette étude. Je la remercie aussi pour leurs aides et disponibilités.*

*Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur M. Houari le Chef de département de chimie industrielle à l'Université Saad Dahlab de Blida pour son aide et son soutien moral ainsi qu'aux professeurs M. Khodja et S. Moulay et Messieurs A. Djalab et H. Boutoumi qui m'ont donné l'envie de et la motivation pour choisir ce précieux Master MPOI avec leurs conseils durant cette période et leurs enseignements très riches et dont je suis très fière.*

*Mes plus vifs remerciements également à tous les membres de jury de ma soutenance pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de m'honorer par leur présence et le jugement de mon mémoire.*

*Mes remerciements vont également à tous les membres permanents du laboratoire pour leur sympathie, leur aide qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable et sereine.*

*Bref, un grand Merci à tous...*

## ***RÉSUMÉ***

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du greffage de tensioactif de classe imidazoline sur un biopolymère de type polysaccharide en solution aqueuse.

La synthèse préalable de ce type de tensioactifs avec un dérivé d'acide gras s'est avérée meilleure que la synthèse directe à partir des acides gras, ceci a été justifié l'évaluation des différentes propriétés physico-chimiques et par des méthodes spectroscopiques usuelles telles que le FTIR et GC/SM.

La fonctionnalisation du xanthane par réaction d'éthérisation a montré par la méthode spectroscopie d'analyse infrarouge (FTIR) et l'évaluation des viscosités que le polymère modifié présente des propriétés comparables au polymère natif.

Enfin, le nouveau matériau élaboré présente une activité antimicrobienne qui lui offre des potentialités remarquables pour des applications spécifiques telles qu'en pharmaceutique et cosmétologie.

### **Mots clés :**

2-alkyl imidazoline, tensioactif, l'imidazolinium, polysaccharide, greffage, fonctionnalisation chimique.

## المُلخَص

في هذا العمل، نحن مرتكزون بشكل عام على دراسة تطعيم منشطات السطح من نوع الايميدازولين على البوليميرات الحيوية السكاريد في محلول مائي. أثبتنا من خلاله أن تأليف هذا النوع من منشطات السطح مع أحد مشتقات الأحماض الدهنية يكون أفضل من تأليفه مباشرة مع الحمض الدهني، وكان هذا مبررا بتقييم الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة من جهة وبالطرق الطيفية التقليدية مثل الأشعة تحت الحمراء والتحليل الغازي المقرون بطيف الكتلة مكن جهة اخرى.

التعديل الكيميائي للبوليمر الحيوي عن طريق تأليف الأثيرة قد قمنا بدراسته بواسطة التحليل الفيزيائي الأشعة تحت الحمراء اضافة الى تقييم لزوجة البوليمر المعدل الذي له خصائص مقارنة للبوليمر الأصلي.

وأخيرا، المادة الجديدة المستحدثة تمثل نشاطا ميكروبيا مهما وهو ما يعطيها القدرة الرائعة لتطبيقات محددة كما هو الحال في الأدوية ومستحضرات التجميل.

### الكلمات المفتاحية :

2-ألكيل ايميدازولين ، منشطات السطح ، الايميدازولينيوم ، السكاريد الميكروبية ، التطعيم ، التعديل الكيميائي.

## ***ABSTRACT***

In this work, we were interested in the study of the grafting of surfactant of class imidazoline on a biopolymere of the polysaccharide type in aqueous solution.

The preliminary synthesis of this type of surfactant with a derivative of fatty acid proved to be proved than the direct synthesis starting from the fatty acids, this was justified the evaluation of the various physicochemical properties and by usual spectroscopic methods such as FTIR and CG/MS.

The fonctionnalisation of the xanthane by reaction of etherification showed by the method infra-red (FTIR) spectroscopy of analysis and the evaluation of viscosities which modified polymer present of the properties comparable with native polymer.

Lastly, the new developed material presents an antimicrobial activity which offer to him remarkable potentialities for specific applications such as into pharmaceutical and beauty care.

### **Key words:**

2-alkyl imidazoline, surfactant, imidazolinium, polysaccharide, grafting, chemical fonctionnalisation.

## ***LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS***

<b>CHCl<sub>3</sub> :</b>	Chloroforme.
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> :</b>	Dihydroimidazol-2-ylidene.
<b>H<sub>2</sub> :</b>	<i>Hydrogène.</i>
<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O :</b>	Diazepinone.
<b>Rdt :</b>	Rendement.
<b>HCl :</b>	Acide chlorhydrique.
<b>PhH :</b>	Benzène.
<b>DETA :</b>	Diéthylène triamine.
<b>DMS :</b>	Diméthyle sulfate.
<b>HEAI :</b>	1-(2-hydroxyl)-2-imidazoline-alkyle.
<b>CH<sub>3</sub>COOH :</b>	Acide acétique.
<b>DMF :</b>	<i>N, N</i> -Dimethylformamide.
<b>NaOH :</b>	Hydroxyde de sodium.
<b>HNO<sub>3</sub> :</b>	Acide nitrique.
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :</b>	Acide sulfurique.
<b>ClSO<sub>3</sub>H :</b>	Acide chlorosulfurique.
<b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :</b>	Peroxyde d'azote.
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> :</b>	Acide borique.
<b>CS<sub>2</sub> :</b>	sulfure de carbone.
<b>Xan :</b>	Xanthane.
<b>Pf :</b>	Point de fusion.
<b>SOCl<sub>2</sub> :</b>	Chlorure de thionyle.
<b>CMC :</b>	Concentration micellaire critique.

**FTIR :** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**GC/MS :** Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

**OGA :** Gélose glucosée à l'oxytétracycline.

**SC :** Sabouraud+Chloramphénicol.



## LISTES DES FIGURES

- Figure I.1 : Structures des isomères d'imidazolines: (a) 2-imidazoline; (b) 3-imidazoline; (c) 4-imidazoline..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.2 : Structure moléculaire des imidazolines..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.3 : Structures d'imidazolines cationiques: (a) hydroxyéthyl-imidazoline, (b) aminoéthyl-imidazoline, (c) amidoéthyl-imidazoline ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I. 4 : Structures d'imidazolines amphotères :(a) alkylamphodiacetates, (b) alkyliminopropionates, (c) alkylamphopropionates ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.5 : Structure de dérivés d'imidazolines (la clonidine). **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II. 1 : Différents types des polysaccharides (a): la cellulose [56], (b) : la chitine [57], (c): l'héparine..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.2 : structure cristalline de polysaccharide : (a): Hélice simple de type 6 à enroulement sénestre (amidon, glycogène) [61], (b) Hélice double parallèle de type 6 à enroulement sénestre (amylose) ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.3 : Schémas structuraux des hétéropolysaccharides (A : Structure alternée, B : Structure en blocs, C: Structure linéaire complexe, D : Structure branchée (ramifiée) complexe, E: Structure interrompue branchée)..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.4: Des types de dérivés d'époxyde utilisant dans l'éthérisation des polysaccharides ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure III.1 : structure de xanthane ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure III.2 : Dispositif expérimental de la réaction de synthèse 2-alkyl imidazoline**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure III. 3: Le montage expérimental de la réaction N-alkylation.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure III. 4: Le montage expérimental de réaction d'éthérisation de xanthane. ... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure III.5 : Illustration d'évaluation de l'activité antimicrobienne de la méthode du disque. .... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure IV.1 : spectre IR de 2-alkyl-imidazoline. (a): 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-pentadecyl-imidazoline, (b): 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2 héptadecyl-imidazoline.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.2 : Spectre de masse de 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-pentadecyl-imidazoline.  
..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.3 : Spectre de masse de 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-héptadecyl-imidazoline.  
..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.4 : Spectre IR de tensioactif : (A): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-pentadecyl-imidazoline, (B): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2 héptadecyl-imidazoline..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.5 : Spectre de masse du Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- pentadecyl-2-imidazolinium..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.6 : Spectre de masse du Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- héptadecyl-2-imidazolinium..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.7 : Courbe de variation de conductivité en fonction de la concentration de tensioactif. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.8 : Spectre IR de xanthane natif et modifié ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.9 : Courbe de variation de viscosité en fonction de la concentration de xanthane natif et modifié. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.10 : Courbe de variation de viscosité en fonction de pH de xanthane natif et modifié. .... **Erreur ! Signet non défini.**

## LISTE DES SCHÉMAS

- Schéma I.1 : Réaction d'hydrogénation de l'imidazoline ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.2 : Réaction d'hydrolyse de l'imidazoline ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.3 : Synthèse originale de Hofmann ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.4 : Réaction de synthèse de 2-imidazoline à partir des nitriles **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.5: Synthèse de 2-imidazoline avec des aldéhydes en présence d'un agent oxydant ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.6: Réaction de synthèse de 2-imidazolines à partir des acides carboxyliques **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.7 : Réaction de synthèse de 2-imidazoline en utilisant les esters **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.8: Réaction de synthèse l'imidazoline grasse ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.9: Réaction de synthèse de l'imidazoline à partir triglycéride **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma I.10 : Réaction de quaternisation de synthèse des imidazoliniums **Erreur ! Signet non défini.**
- 
- Schéma II.1 : La conversion de la cellulose avec de l'anhydride acétique/acide acétique ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma II. 2 : Préparation des esters de cellulose par l'intermédiaire d'activation par les chlorures d'iminium ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma II.3 : La formation de l'acétaldéhyde au cours de la transestérification de polysaccharides avec des esters vinyliques d'acides carboxyliques **Erreur ! Signet non défini.**
- Schéma II.4 : Exemples des esters de polysaccharide des acides inorganiques **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma II.5 : Réaction de nitration de la cellulose ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma II.6 : Réaction d'éthérisation des polysaccharides en utilisant les dérivés halogénés (a), des dérivés d'époxyde (b) [90]. ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma II.7 : Réaction d'éthérisation de polysaccharides avec des halogénures d'alkyle ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma II.8 : Réaction d'éthérisation des polysaccharides avec l'époxyde alkylique **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma III.1 : Réaction de synthèse de 2-alkyl imidazoline. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma III.2 : Réaction de synthèse de tensioactif cationique l'imidazolium. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma III.3 : Réaction d'éthérisation du xanthane. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma IV.1 : Mécanisme réactionnelle de la synthèse de 2-alkyl-imidazoline. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma IV.2 : Mécanisme réactionnel de synthèse de sel imidazolium. **Erreur ! Signet non défini.**

Schéma IV.3 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'éthérisation du xanthane. **Erreur ! Signet non défini.**

## LISTE DES TABLEUX

Tableaux II.1 : Origine des principaux polysaccharides. ....	32
Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés. ....	46
Tableau IV.1 : caractérisation du produit. ....	58
Tableau IV.2 : Caractérisation du tensioactif. ....	61

Tableau IV.3: Les valeurs de la CMC des composés ((A): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-pentadecyl-2-imidazolinium; (B): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-héptadecyl-2-imidazolinium). .....	66
Tableaux IV.4: Tableaux représentés la variation de la viscosité .....	67
Tableau IV.5.: Etude de l'activité antibactérienne de deux composés synthétisés (Composé (1) : l'imidazolinium, composé (2): xanthane modifié). .....	73
Tableau IV.6: Etude de l'activité antifongique de deux composés synthétisés (Composé (1) : l'imidazolinium, composé (2): xanthane modifié). .....	74

## TABLE DE MATIÈRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>CHAPITRE I COMPOSÉS D'IMIDAZOLINES ET LEURS DÉRIVÉS</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>1.1. Introduction :</b> .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>1.2. Structure de l'imidazoline:</b> .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>1.3. Classe d'imidazoline :</b> .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.3.1. Imidazoline cationique : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.3.2. Imidazoline amphotères:.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

I.4. *Propriétés de l'imidazoline* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.1. Propriétés physiques :  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

I.4.2. Propriétés chimiques:  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

I.5. *Méthode de synthèse de l'imidazoline et leurs dérivés* :. **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.1. Synthèse de 2-imidazoline :  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

I.5.2. Synthèse de sels d'imidazolium:  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

I.6. *Application de l'imidazoline* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.7. *Toxicité des imidazolines* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

CHAPITRE II..... **Erreur ! Signet non défini.**

FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DES POLYSACCHARIDES**Erreur ! Signet non défini.**

II.1. *Introduction* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.2. *Généralités sur les polysaccharides* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.3. *Structure de polysaccharide* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.4. *Classification des polysaccharides* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.4.1. Composition en monomères :  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

II.4.2. Fonctions biologiques :  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

II.5. *Propriétés physico-chimiques* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.6. *Fonctionnalisation des polysaccharides* : ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.6.1. Réaction d'estérification : .....  
**Erreur ! Signet non défini.**

II.6.1.1. Obtention des esters de polysaccharide organiques : ...**Erreur ! Signet non défini.**

II.6.1.2. Obtention des esters de polysaccharide inorganiques: .**Erreur ! Signet non défini.**

II.6.2.	Réaction d'éthérisation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.6.2.1.	Réaction d'éthérisation en utilisant les dérivés halogénés	<b>:Erreur ! Signet non défini.</b>
II.6.2.2.	Réaction d'éthérisation en utilisant des dérivés d'époxyde	<b>:Erreur ! Signet non défini.</b>
II.7.	Applications : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
CHAPITRE III: MATÉRIELS ET MÉTHODES .....		<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Introduction : .....		<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.	Réactifs et Solvants: .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.	Technique et appareillage:.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.	Méthodes expérimentales :.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.1.	Synthèse de 2-alkyl-imidazoline à partir des dérivés d'acide gras :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.2.	Synthèse de tensioactif cationique de type sel d'imidazolium :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.3.	Fonctionnalisation du xanthane par réaction d'éthérisation :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.	Etude caractéristique : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.1.	Spectroscopie Infrarouge (FTIR) :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.2.	Chromatographie en phase gazeuse couplé par spectrométrie de masse :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.3.	Détermination de la concentration micellaire critique :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.4.	Etude de la viscosité de tensioactif :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.5.	Etude de la viscosité de polymère fonctionnalisé :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.5.	Etude de l'activité microbienne des produits de synthèse (Activité antimicrobienne et antifongique):.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.5.1.	Les microorganismes et milieu de culture.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.5.2.	Evaluation de l'activité microbienne .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
CHAPITRE IV: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....		<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.1.	Synthèse de tensioactif de classe imidazoline:.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

- IV.1.1. Synthèse de 2-alkyl imidazoline .....  
**Erreur ! Signet non défini.**
- IV.1.2. Synthèse de sel d'imidazolinium .....  
**Erreur ! Signet non défini.**
- IV.1.3. Étude des caractéristiques physico-  
chimiques.....**Erreur ! Signet non défini.**
- IV.2. Fonctionnalisation du polysaccharide : ..... **Erreur ! Signet non défini.**
- IV.2.1. Réaction d'éthérisation du  
xanthane .....**Erreur ! Signet non défini.**
- IV.2.2. Etude  
caractéristique ..... **Erreur ! Signet non  
défini.**
- IV.3. Etude de l'activité antimicrobienne : ..... **Erreur ! Signet non défini.**



# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

---

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

*Les tensioactifs sont de plus en plus recherchés dans l'industrie en raison de leurs potentialités d'application dans différents domaines. Cependant, la synthèse de tensioactif cationique plus performant est devenue un sujet important dans la communauté scientifique. De ce fait, des efforts de recherche ont été entrepris afin d'optimiser les différentes caractéristiques de ces tensioactifs.*

*Parmi ces tensioactifs, les imidazoliums sont considérés comme les plus prometteurs en raison de sa bonne stabilité, son caractère hydrophobe et leurs propriétés intrinsèques de surfaces. Ces caractéristiques ouvrent à ce tensioactif un large champ d'applications.*

*Plus récemment, nombreuses applications potentielles ont été menées dans le domaine cosmétologie. Certains chercheurs ont été montré que le sel d'imidazolium introduit dans des formulations cosmétiques afin d'accroître leurs propriétés adoucissantes et hydratantes. Ils ont été montrés aussi leur utile comme shampooing en raison de leur basse irradiation primaire et leur propriété dispersant.*

*Cette étude est un travail original, nous avons choisi à ouvrir un chemin d'une famille des nouvelles macromolécules avec des propriétés significatives qui constitue un biopolymère contenant des tensioactifs, non encore utilisé par d'autres chercheurs.*

*Cette famille présente un intérêt considérable en raison de leur origine, leur propriété amphiphile de tensioactif, leur propriétés gélifiant et épaississant de biopolymère. Elle offre donc de nombreuses applications et élargit l'application potentielle de tensioactif dans la cosmétologie.*

*Le présent travail consiste à une étude double, il s'agit dans un premier temps de synthétiser le tensioactif de classe imidazoline à partir de matière première d'acides gras. La deuxième étude est d'amener la modification chimique du biopolymère par greffage de ce tensioactif.*

*Le travail présenté dans ce mémoire se divise en deux parties. La première partie du manuscrit consiste en une étude bibliographique qui s'articule autour de deux chapitres, le premier comporte une étude globale sur le composé d'imidazoline et leurs dérivés. Nous y développons les différentes propriétés et applications de ces composés. Le second chapitre concerne les généralités sur les polysaccharides. Nous y abordons différents types de ce biopolymère ainsi que leurs modes de synthèse et leurs applications.*

*La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale. Elle est constituée de deux chapitres. L'un est consacré, aux matériels et différentes méthodes de synthèse. Les produits synthétisés sont caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques. Le deuxième chapitre de cette partie est réservé aux discussions et interprétations des résultats obtenus.*

*Dans la conclusion nous présentons l'ensemble des résultats obtenus et présentons quelques perspectives pour à la suite de ce travail.*

# **CHAPITRE I**

## ***Composés d'imidazolines et leurs dérivés***

---

# **CHAPITRE I**

## **COMPOSÉS D'IMIDAZOLINES ET LEURS DÉRIVÉS**

### ***1.1. Introduction :***

Les composés hétérocycliques sont produits à grande échelle par la nature et présentent une importance essentielle à la vie. Les molécules hétérocycliques contenant l'azote constituent la plus grande partie des substances actives, ils rentrent dans la composition de plusieurs produits naturels, de produits chimiques et pharmaceutiques. Parmi une grande variété de composés hétérocycliques ; l'imidazoline constitue une classe importante de produit naturels et synthétiques. Les dérivés d'imidazolines font partie d'une classe de nouveaux tensioactifs cationiques et en raison de leur large gamme d'applications ; ils sont présents avec plus d'importance sur le marché mondial des détergents.

### ***1.2. Structure de l'imidazoline:***

L'imidazoline est un composé hétérocyclique azoté de formule  $C_3H_6N_2$ , dérivé hydrogéné de l'imidazole. C'est un cycle à cinq atomes contenant trois atomes de carbone et deux atomes d'azote, ces derniers étant en positions 1 et 3, et possédant une double liaison. L'imidazoline possède trois isomères en fonction de la position de la double liaison [1].

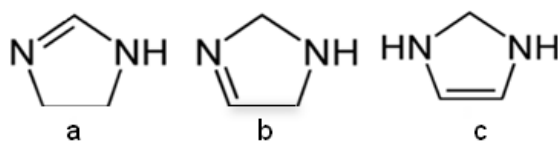


Figure I.1 : Structures des isomères d'imidazolines: (a) 2-imidazoline; (b) 3-imidazoline; (c) 4-imidazoline [1].

En particulier, l'imidazolinium est l'un des dérivés d'imidazolines, leur structure présente un pendentif, une tête de groupe amine et une queue d'hydrocarbure, comme représenté dans la figure I.2 [2].

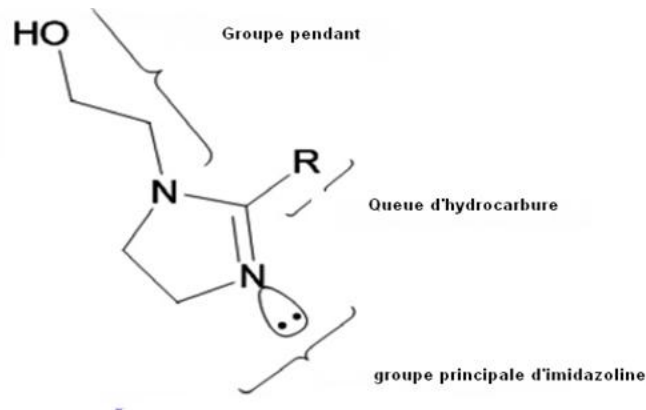


Figure I.2 : Structure moléculaire des imidazolines [2].

### I.3. Classe d'imidazoline :

#### Imidazoline cationique :

Les imidazolines cationiques ont une charge positive sur leur noyau et une charge électrique sur la molécule, inchangée par des changements de pH (elle persiste en milieu acide, neutre et alcalin). Ils sont utilisés pour l'usage domestique et comme émulsifiants ; anticorrosifs et agents de dispersion. Ce groupe comprend trois types d'imidazoline qui sont à la base de l'addition d'acide gras et diéthylène triamine, représenté sur la figure I.3 [3].

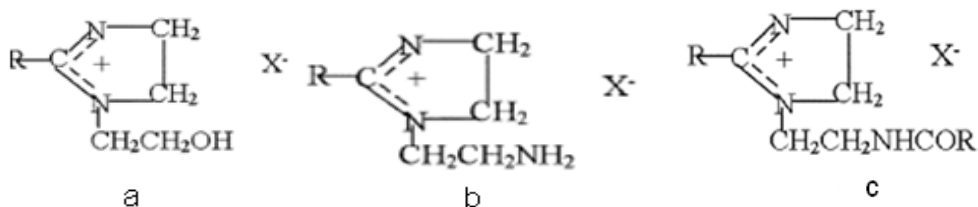


Figure I.3 : Structures d'imidazolines cationiques: (a) hydroxyéthyl-imidazoline, (b) aminoéthyl-imidazoline, (c) amidoéthyl-imidazoline [3].

#### Imidazoline amphotères:

Les dérivés des imidazolines amphotères présentent les propriétés des imidazolines anioniques aux pH élevés et à celles des cationiques à de bas pH. Ils sont employés dans la formulation des shampooings, des savons liquides et des gels douche. Ce groupe comprend trois types peuvent être obtenus par addition des acides gras et des amines, comme représentés sur la figure I. 4 [3].

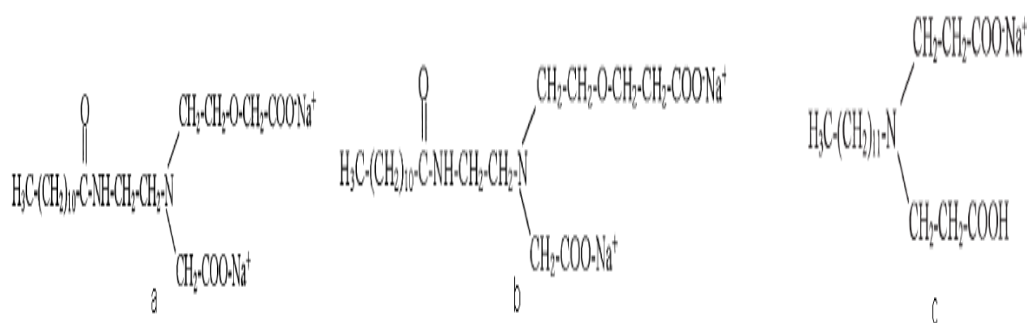


Figure I. 4 : Structures de dérivés de l'imidazolines amphotères :(a) alkylamphodiacetates, (b) alkyliminopropionates, (c) alkylamphopropionates [3].

#### ***I.4. Propriétés de l'imidazoline :***

##### **Propriétés physiques :**

L'imidazoline est un solide cristallin blanc avec une odeur faible d'amine ; soluble dans  $\text{CHCl}_3$  et les alcools, fond à  $89^\circ\text{C}$  et de température d'ébullition  $256^\circ\text{C}$ . La plupart de leurs dérivés sont aussi des substances solides, avec une grande pureté. Parmi lesquels, les sels d'imidazoliniums à longue chaîne aliphatique ( $> \text{C}_8$ ), ceux-ci sont solides, de structure cristalline, de couleur blanche et parfois incolores quand ils contiennent un radical aliphatique saturé [4].

Les imidazolines sont également des bases organiques azotées stables thermiquement. Les dérivés contiennent des radicaux chimiques de poids moléculaire élevé; très peu solubles dans les solvants organiques à température ambiante, et ceux plus polaires sont plus solubles dans les alcools (éthanol) [5].

Les dérivés d'imidazolines possèdent des propriétés de surface telle que l'hydrophobicité mise en évidence par des mesures d'angles de contact, celui-ci augmente en fonction de la masse moléculaire [5].

Les dérivés d'imidazolines sont des composés chimiques fortement cationiques. La capacité de former des cations signifie qu'ils sont fortement adsorbés sur les surfaces négativement chargés tels que les métaux, les plastiques, le verre et minéraux, ces surfaces hydrophiles sont converties en surfaces hydrophobes [6].

**Propriétés chimiques:** Selon la structure cyclique d'amidine de l'imidazoline, ils forment des sels comme par exemple les chlorhydrates qui se forment par fixation de monohydrogène. Ils forment également des complexes avec des sels d'argent, de cuivre, et de cobalt [7].

Plusieurs auteurs ont étudié la réaction d'hydrogénation et déshydrogénation de l'imidazoline, ils ont obtenus par réduction catalytique des imidazoles [7], selon la réaction :

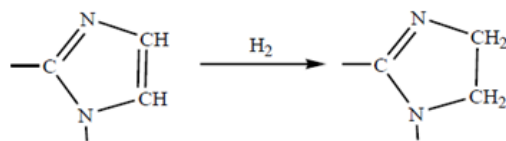


Schéma I.1 : Réaction d'hydrogénation de l'imidazoline [7].

Les imidazolines sont des composés dont en particulier l'hydrolyse est relativement facile. Plusieurs auteurs ont étudié la réaction d'ouverture du cycle de réduction, cette réaction fournit une méthode importante pour la préparation des aldéhydes des composés hétérocyclique [8].

Les imidazolines sont très fréquemment utilisées dans les systèmes huile-eau. Martin et Valone en 1985 ont examiné la composition chimique des inhibiteurs de corrosion commerciaux de type imidazoline. Leur étude a montré que le cycle imidazoline est hydrolysé en amide [9].

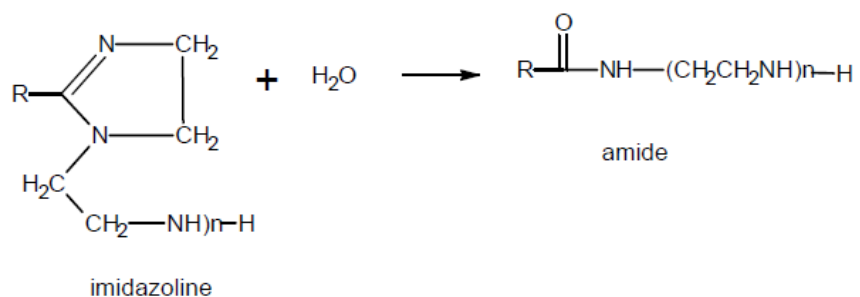


Schéma I.2 : Réaction d'hydrolyse de l'imidazoline [9].



## ***1.5. Méthode de synthèse de l'imidazoline et leurs dérivés :***

L'élaboration d'une méthode efficace de synthèse des imidazolines et leurs dérivés est une question très importante dans le domaine de synthèse organique.

### **1.5.1. Synthèse de 2-imidazoline :**

Des diverses méthodes ont été mises au point pour synthétiser l'imidazoline à partir des nitriles, des aldéhydes, des acides carboxyliques et leurs dérivés. De même, un grand nombre de chercheurs ont synthétisé l'imidazoline à partir de différents acides gras.

La première synthèse décrite de 2-imidazoline remonte à 1888 par Hofmann; où la 2-méthyl-2-imidazoline a été préparée par distillation du diacétyléthylène diamine sous flux de chlorure d'hydrogène [10]. Une simplification a été introduite en 1894 par Ladenburg en distillant un mélange de chlorhydrate d'éthylène diamine en présence d'un excès d'acétate de sodium [11]. Il a fallu attendre 1935 pour observer une réelle amélioration des voies de synthèse par l'utilisation de métaux réducteurs ou de bases fortes. Le magnésium s'est montré particulièrement efficace [12].

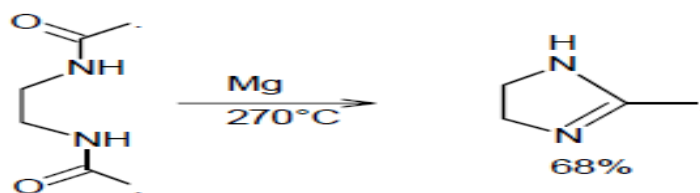


Schéma I.3 : Synthèse originale de Hofmann [10].

D'autre part, la synthèse de 2-imidazolines à partir des nitriles a été étudiée par plusieurs auteurs [13]. Néanmoins, cette réaction présente plusieurs inconvénients tels que la durée très élevée de la réaction, les rendements sont aussi bas. Pour éviter ces limitations, plusieurs auteurs ont découvert des catalyseurs avec une activité catalytique élevée pour donner une amélioration utile de la réaction [14, 15]. Ainsi, la technologie des micro-ondes a été appliquée avec succès pour accélérer le taux de formation de 2-imidazoline à partir des nitriles [16-18].

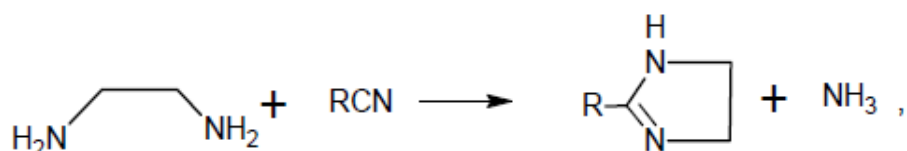


Schéma I.4 : Réaction de synthèse de 2-imidazoline à partir des nitriles [19].

Parallèlement à ces travaux, un certain nombre de méthodes ont été rapportées pour la synthèse de l'imidazoline qui comprend la conversion entre les aldéhydes avec les diamines [20-22]. Généralement, cette réaction de synthèse a été seulement étudiée au cours des trois dernières années. Plus récemment, plusieurs auteurs ont montré que des différents états d'oxydation avec l'aldéhyde ont rapporté des imidazolines. Par conséquent, les oxydants sont nécessairement utilisés comme des intermédiaires d'imidazoline [23, 24].

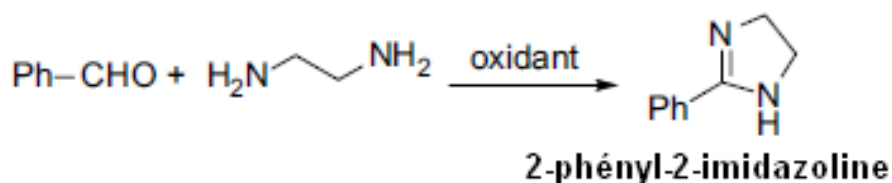


Schéma I.5: Synthèse de 2-imidazoline avec des aldéhydes en présence d'un agent oxydant [24].

Ainsi, des développements plus récents ont permis l'utilisation des acides carboxyliques et leurs dérivés pour préparer de 2-imidazoline [25, 26]. Plusieurs auteurs ont découvert la réaction d'acides carboxyliques et de 1,2-diamines mais en général, les rendements sont relativement faibles, et les imidazolines sont obtenues sous forme de sels qu'il suffit de traiter par une solution basique pour obtenir l'imidazoline correspondante libre [27].

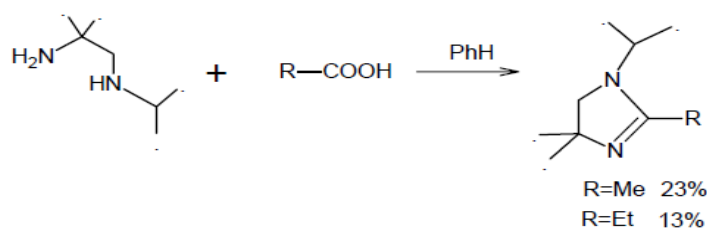
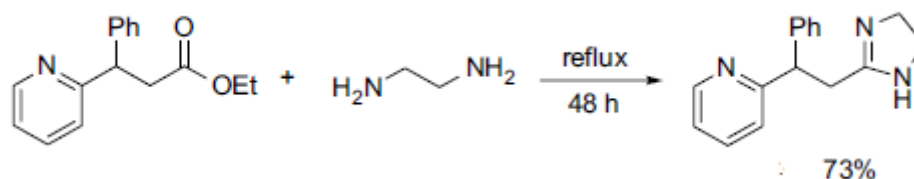


Schéma I.6: Réaction de synthèse de 2-imidazolines à partir des acides carboxyliques [27].

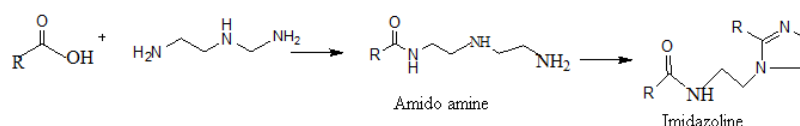
Par contre, les dérivés d'acides carboxyliques tels que les esters ont été convertis aux 2-imidazolines, leurs rendements sont beaucoup plus élevés qu'avec un acide carboxylique [28-30].



**Schéma I.7 : Réaction de synthèse de 2-imidazoline en utilisant les esters [30].**

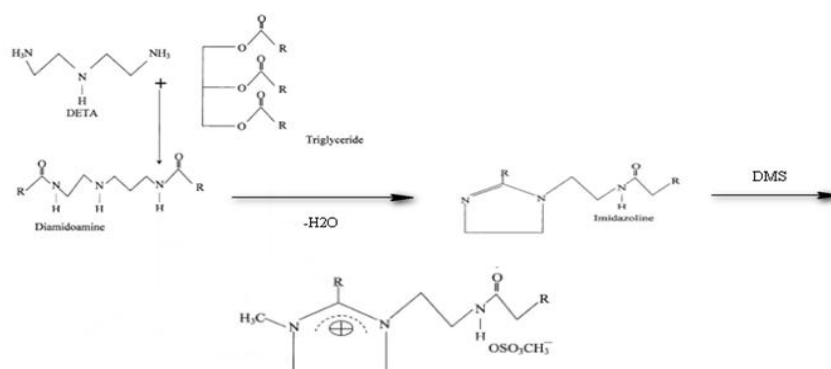
Pour définir le cadre de notre étude, la synthèse des 2-alkyl-imidazolines grasse à partir des acides gras est décrite ci-après.

La réaction sur les dérivés diamines a fait l'objet de plusieurs travaux. En 1950, le diéthylène triamine a été utilisé par Mannheimer [31], avec les acides gras, en tant que produit de départ dans la préparation des 2-imidazolines.



**Schéma I.8: Réaction de synthèse l'imidazoline grasse [32].**

Dans une autre synthèse, en 1955, Earl G.W et coll. Ont fait réagir le triglycéride sur la diéthylène triamine (DETA) [33], selon le schéma ci-dessous :



**Schéma I.9: Réaction de synthèse de l'imidazoline à partir triglycéride [33].**

La dernière méthode se base sur la réaction de la triamine de diéthylène et plusieurs acides gras sous l'irradiation de micro-ondes en utilisant un catalyseur Cette méthode très efficace a été découverte par Tyagi V.K pour produire une imidazoline [34].

### **I.5.2. Synthèse de sels d'imidazoliums:**

Les alkyles imidazolines occupent une place importante dans le domaine des tensioactifs. Les sels d'imidazoliums dérivent de la N-alkylation qui se traduit par une fixation d'un alkyl ou aryl sur le noyau de l'imidazoline. Dans les dernières quatre décennies, beaucoup de brevets ont été publiés décrivant la synthèse de sels d'imidazoliums parmi lesquels on peut citer :

En 1950, Mannheimer et autre ont synthétisé un agent tensioactif de type imidazolium dans lequel 1-(2-hydroxyl)-2-imidazoline-alkyle (HEAI) a été laissé en réaction avec du monochlorate de sodium [35]. D.Weihong et coll ont également synthétisé une série de tensioactifs de type carbonate d'imidazoliums, à partir d'acides gras sur un dérivé de l'éthylène diamine suivie par une carboxylation en utilisant le diméthyle sulfate (DMS) comme agent d'alkylation [36].

D'autre part, d'autres chercheurs ont synthétisés des tensioactifs cationiques de la même famille par la condensation d'acides gras sur la diéthylène triamine (DETA), suivie d'une quaternisation par l'acide chloroacétique en tant qu'agent d'alkylation [37]. Le schéma suivant illustre la réaction de quaternisation.

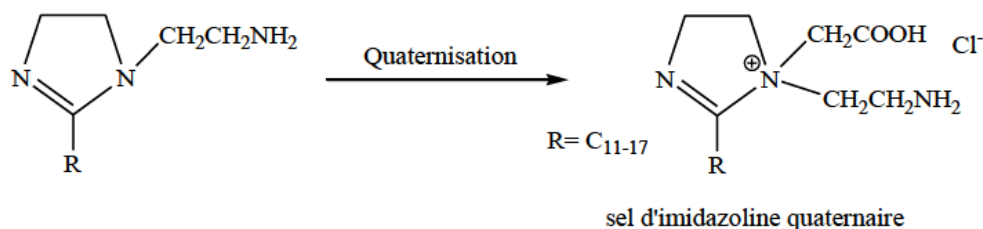


Schéma I.10 : Réaction de quaternisation de synthèse des imidazoliums [37].

## ***1.6. Application de l'imidazoline :***

Les imidazolines sont des hétérocycles importants qui se trouvent dans plusieurs composés biologiquement actifs [38]. Ils sont des pharmacophores (c'est un groupe d'atomes dans une molécule de médicament qui est responsable de l'interaction biologique et pharmacologique), et les intermédiaires synthétiques en chimie médicinale [39].

Les imidazolines montrent une gamme d'activités biologiques comprenant antihyperglycémique [40], anti-inflammatoire [41], l'anti-hypertensif et anticancéreux [42, 43], aussi bien que les activités d'antivirales, antifongiques, antibactériennes, et antidiabétiques [44].

D'un point de vue pharmacologique, les dérivés d'imidazolines sont connues pour être des agonistes/antagonistes des récepteurs  $\alpha$  de l'adrénaline, sans toutefois interagir avec les récepteurs  $\beta$  [45], ce qui leur confère des propriétés hypotensives démontrées par exemple sur le 2-imidazoline selon la figure I.5 suivante :

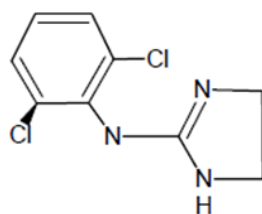


Figure I.5 : Structure de dérivés d'imidazolines (la clonidine) [45].

Cette famille de molécules sont ainsi souvent testées en tant qu'analogues de ces derniers, et ont ainsi montré des propriétés antidépressives, antiparasitaires, bactériostatiques et anti-hypertensives [45].

Aussi, les dérivés de l'imidazoline sont utilisés sur une grande échelle comme base tensioactive dans les formulations cosmétiques telles que shampoings, produits de nettoyage, détergents et autres en raison de leur douceur, de la sécurité qu'ils offrent et de l'absence de tout effet irritant sur la peau et les yeux [46]. Ils sont intensivement employés en agents tensioactifs cationiques en faible proportion pour améliorer la qualité des détergents dans diverses applications telles que les ramollissants, les dispersants et les émulsifiants de textile. Ils ont employé aussi dans les systèmes aqueux [47].

Les imidazolines ont de diverses applications dans la préparation des émulsions de lubrifiant où ils sont connus pour agir en tant qu'émulsifiants, stabilisateurs, et inhibiteurs de corrosion et pour améliorer le pouvoir lubrifiant des huiles [47].

L'incorporation de l'imidazoline dans la peinture est aussi connue pour améliorer l'adhérence de la peinture même pour mouiller des surfaces. Des propriétés hydrofuges sont également améliorées [47].

Plus typiquement, le plus grand domaine d'application d'imidazolines est dans certains dispersants pour les carburants [48].

### ***1.7. Toxicité des imidazolines :***

Les Imidazolines sont un groupe puissant de vasoconstricteurs qui provoquent une dépression du système nerveux central, ainsi qu'une diminution de la respiration et des événements indésirables cardiaques s'ils sont ingérés [49].

Certains dérivés d'imidazoline ont été longtemps connus pour posséder une activité cardiaque de stimulation. Hartmann et Isler ont signalé que les 2-benzyl-imidazolines sont très efficaces comme un stimulant cardiaque, mais qu'on a éliminé l'activité en remplaçant le groupe benzylique par des chaînes aliphatiques excepté les chaînes contenant six à huit atomes de carbones. Plus récemment, Belmont et Meier ont montré que certaines imidazolines étaient 10 à 100 fois plus fortes que l'adrénaline [50, 51].

Ainsi, en ce qui concerne des effets physiologiques des imidazolines sur des plantes, plusieurs auteurs ont étudié l'action fongicide de 2-héptadécyl-imidazoline et ont remarqué que la toxicité a été augmentée lorsque la longueur de la chaîne en position 2 a été raccourcie à C<sub>13</sub> et C<sub>11</sub>.

Par ailleurs, ils ont montré que la toxicité a été augmentée par l'allongement de la chaîne en position 1 jusqu'à C<sub>6</sub>, et a été fortement diminuée par l'élimination complète de cette chaîne ou par l'introduction d'un groupe polaire sur la molécule [52, 53].

L'inconvénient majeur des composés d'imidazolines est leur effet néfaste sur l'environnement, l'étude de cette toxicité peut être mesurée sur différents tests normalisés [54].

## **CHAPITRE II**

# ***Fonctionnalisation chimique des polysaccharides***

---

## **CHAPITRE II**

### **FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DES POLYSACCHARIDES**

#### ***II.1. Introduction :***

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des polymères naturels et de leurs dérivés s'accroît dans de très nombreux domaines dans un souci de développement des ressources renouvelables et des procédés de chimie verte. Ils sont regroupés en trois grandes classes : les protéines, les élastomères hydrocarbonés et les polysaccharides. Ces derniers sont des polymères constitués d'un enchainement de molécules dont les unités structurales de base sont des monomères de sucres. Ils sont généralement d'origine naturelle, végétale ou animale. Les polysaccharides d'origine végétale étant les plus valorisés. Ils sont biodégradables, biocompatibles, et leur coût de production est généralement faible.

Les propriétés physico-chimiques remarquables des polysaccharides chargés donnent lieu à de nombreuses applications dans les domaines de l'agroalimentaire, de la médecine, des cosmétiques. La maîtrise de ces propriétés constitue un enjeu majeur d'un point de vue industriel. La modification chimique des polysaccharides se révèle donc une approche très employée car elle permet l'obtention de biopolymères possédant des propriétés singulières.

#### ***II.2. Généralités sur les polysaccharides :***

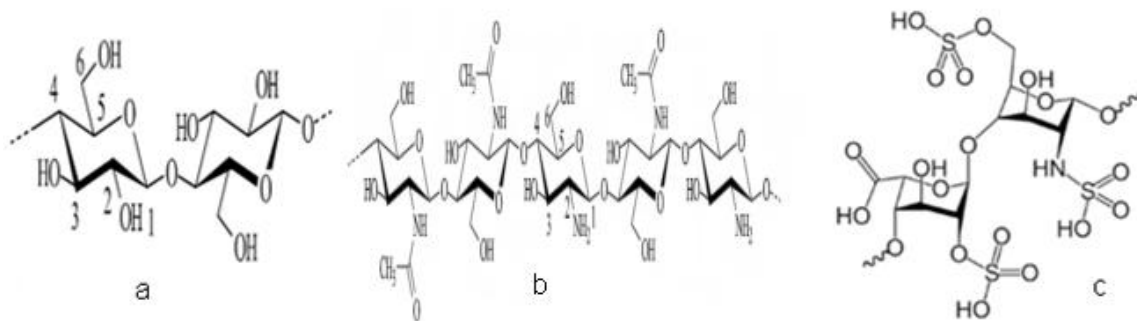
Les polysaccharides sont les biopolymères uniques avec une énorme diversité structurale. Des quantités énormes de polysaccharides sont formées par nombreux organismes, ils peuvent être d'origine végétale, c'est le cas de l'amidon, de la cellulose, des pectines ou des gommes. Ils peuvent également être issus des algues comme les alginates, les Carraghénanes, l'agar ou les fucanes, ou encore d'origine animale (héparine, chondroïtine), ou microbienne (Dextranes, xanthane) (tableau II.1) [55].



Tableaux II.1 : Origine des principaux polysaccharides.

Origine des polysaccharides	Polysaccharides
Végétale	Amidon. Cellulose. Pectines. Gommes.
Algale	Alginates. Carraghénanes. Fucanes. Agars.
Animale	Héparines. Chondroïtines.
Microbienne	Dextranes. Xanthanes.

De Plus, les chaînes polysaccharidiques formées peuvent être linéaires ou ramifiées, les ramifications possibles étant d'autres unités monosaccharidiques, seules ou en chaînes. Lorsque ces monosaccharides peuvent être de un, deux, ou parfois plus de genres, les polysaccharides peuvent être classés de différentes façons : La cellulose, l'amidon, glycogène [56], la chitine et le dextran sont tous des polysaccharides de glucose, avec différente configuration [57, 58]. Les pectines sont composées d'un galactose et les tissus conjonctifs contiennent des deux polysaccharides, y a compris l'héparine [59]. La figure suivante représente quelques exemples de ces polysaccharides :



### II.3. Structure de polysaccharide :

Les polysaccharides sont des polymères composés d'unités de sucre sous leur forme cyclique. Ils sont présents naturellement sous d'innombrables structures et compositions [60].

- *Structure primaire ( $I^{aire}$ )* : Cette structure primaire correspond à l'ordre séquentiel des résidus dans les chaînes (nature des sucres), ils présentent un enchaînement linéaire ou ramifié d'éléments oligosaccharidiques.
- *structure secondaire ( $II^{aire}$ )* : Elle définit la géométrie adoptée par la chaîne polysaccharidique dans l'espace, correspondant aux formes que peut prendre la séquence correspondant à la structure primaire.
- *structure tertiaire ( $III^{aire}$ )* : Différentes chaînes s'assemblent pour former des édifices plus complexes. Elles cristallisent en adoptant un nombre limité de structures ; généralement, des hélices simples, doubles co-axiales parallèles ou anti-parallèles, voire des hélices triples.

Les deux premières structures cristallines de polysaccharide sont présentées dans la figure ci-dessous d'une d'hélice simple et autre double.

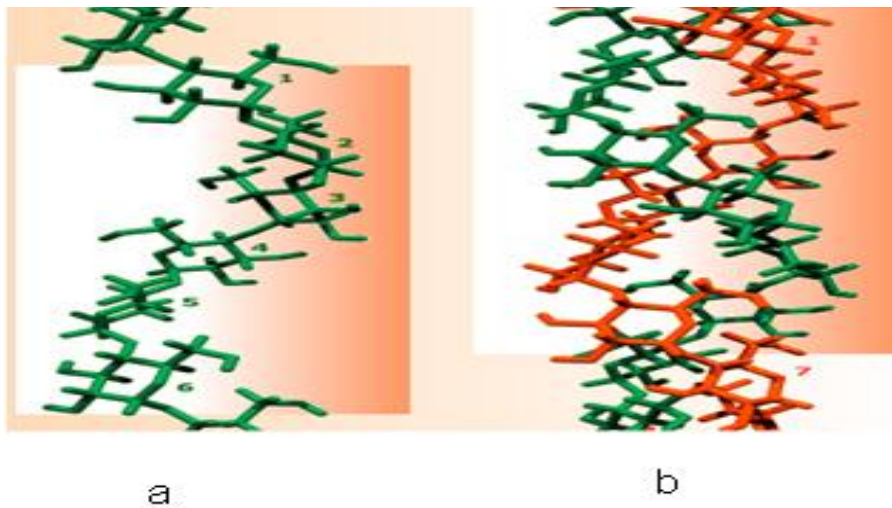


Figure II.2 : structure cristalline de polysaccharide : (a): Hélice simple de type 6 à enroulement sénestre (amidon, glycogène) [61], (b) Hélice double parallèle de type 6 à enroulement sénestre (amylose) [62].

## II.4. Classification des polysaccharides :

Les polysaccharides peuvent être classés sur la base de leur composition en monomères et leurs fonctions biologiques.

### II.4.1. Composition en monomères :

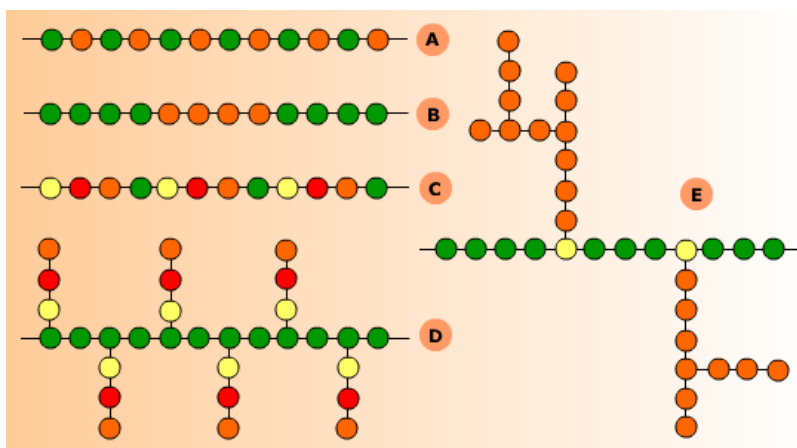
Il est habituel de distinguer les homopolysaccharides et les hétéropolysaccharides, selon qu'ils présentent, dans leurs structures, un ou plusieurs types d'unités monosaccharidiques.

#### A. *Les homopolysaccharides :*

On classe les homopolysaccharides d'après la nature de l'unité osidique qui les compose. Ils peuvent être linéaires (amylose, cellulose, chitine) ou ramifiés (amylopectine, glycogène) [63].

#### B. *Les hétéropolysaccharides :*

On classe les hétéropolysaccharides d'après la nature des principales unités osidiques qui les composent [64]. Ils ne sont généralement formés que de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un schéma répétitif. Les ramifications sont assez communes chez les hétéropolysaccharides, mais elles suivent des schémas simples [65].



**Figure II.3 : Schémas structuraux des hétéropolysaccharides (A : Structure alternée, B : Structure en blocs, C: Structure linéaire complexe, D : Structure branchée (ramifiée) complexe, E: Structure interrompue branchée).**

#### **II.4.2. Fonctions biologiques :**

On peut aussi, très pratiquement, classer les polysaccharides d'après leurs fonctions biologiques :

##### *A. Les polysaccharides de structure :*

Les polysaccharides de structure constituent la paroi des cellules végétales, ils sont très stables et très rigides et ne sont pas assimilables par l'être humain. Ils jouent un rôle important dans l'alimentation humaine. Les principaux polysaccharides de structure sont la cellulose des parois végétales, la chitine constitutive de la cuticule des arthropodes, les hémicelluloses et les pectines (hétéropolysaccharides complexes).

D'autres polysaccharides de structure, moins répandus, sont l'agar-agar formé d'agarose et d'agaropectine et les carraghénanes que l'on extrait des algues. Ces molécules sont capables de former des gels utilisables dans la recherche scientifique et l'industrie [66].

##### *B. Les polysaccharides de réserve:*

Les polysaccharides de réserve qui sont des ressources caloriques. Les principaux polysaccharides de réserve sont, chez les bactéries, les champignons et dans les cellules animales le glycogène, et chez les végétaux. On les retrouve dans les produits céréaliers, les légumineuses, les noix et les graines ainsi que dans certains légumes féculents. Le plus connu d'être eux est l'amidon, un mélange d'amylose et d'amylopectine. D'autres polysaccharides de réserves, moins répandus que les précédents sont les fructanes), présents uniquement chez certains végétaux [67].

#### ***II.5. Propriétés physico-chimiques :***

Les polysaccharides sont des substrats solides qui se présentent sous la forme de fibres, de granules ou de gels dont les propriétés physico-chimiques et structurales sont intimement liées à leurs structures chimiques et par conséquent, à leurs biosynthèses. Ils sont de plus en plus reconnus comme des substances essentielles dans les processus de biotransformation concernant, par exemple, l'activité et la sélectivité [68].

De plus, ce sont des biopolymères stéréo-réguliers de monosaccharides (sucres), Ils sont biocompatibles, biodégradables, respectueux de l'environnement par rapport aux polymères synthétiques [69].

Les polysaccharides sont peu coûteux, largement disponibles dans de nombreux pays; Ce sont parmi les biopolymères stables et hydrophiles et sont susceptibles à des modifications. Ils ont aussi des propriétés biologiques et chimiques tels que la non-toxicité, biocompatibilité. Ainsi, il est bien connu que les polysaccharides ont une capacité à s'associer par des interactions physico-chimiques avec une large variété de molécules [70].

La solubilité des polysaccharides est différente en fonction de différentes origines. Certains polysaccharides sont insolubles dans l'eau (la cellulose et de la chitine) ou peu solubles (l'amylose et xylan). Par conséquent, ces polysaccharides doivent être modifiés afin d'améliorer leur solubilité dans l'eau. Ainsi, la solubilité d'un polysaccharide modifié de manière hydrophobe avec de longues chaînes alkyles peut être augmentée par sa transformation en dérivé avec chaîne courte [71, 72].

Les propriétés rhéologiques des polysaccharides modifiés en solution aqueuse ont été largement étudiées. Il a été constaté que la viscosité de la solution aqueuse du polysaccharide modifié dépend non seulement du différent substituant hydrophobe et des différents niveaux molaires de substitution, mais également les effets des paramètres de fonctionnement [73].

Les propriétés des polysaccharides microbiens ont été largement étudiées, ce sont généralement de très grosses molécules et leur poids moléculaire peut varier considérablement selon certains paramètres, les groupes latéraux, des souches bactériennes et les substituants de type ester et éther. Cette dernière permet de conférer de nombreuses nouvelles propriétés telles que la thermoplasticité, un caractère hydrophobe, la résistance bactérienne, la stabilité dimensionnelle, la solubilité et l'inflammabilité [74].

## ***II.6. Fonctionnalisation des polysaccharides :***

Les polysaccharides modifiables sont le plus souvent des polymères "modèles" de composition et de structure relativement simple.

En revanche, peu de travaux relatent la fonctionnalisation de polysaccharides plus complexes tels un hétéropolysaccharide comme la gomme xanthane. De plus, il est

intéressant de noter que la présence de groupements spécifiques dans la structure de ce polysaccharide (hydroxyles, pyruvates, acétates et acides carboxyliques) autorise des modifications chimiques ciblées et contrôlées en fonction des degrés de substitution de chaque fonction. Les deux voies les plus répandues pour fonctionnaliser le polysaccharide sont l'éthérisation et l'estérification [75, 76].

## II.6.1. Réaction d'estérification :

### II.6.1.1. *Obtention des esters de polysaccharide organiques :*

L'estérification classique des polysaccharides avec des acides carboxyliques et leurs dérivés est parmi les transformations les plus souples de ces biopolymères.

Ce sont des procédures d'acylation développées comme des procédés hétérogènes, de tels, une acylation classique est appliquée pour la conversion complète de tous les groupes hydroxyles du polysaccharide avec des acides aliphatique (acétate de stéarate) et des acides aromatiques (acides benzoïques substitués) en appliquant des anhydrides d'acides carboxyliques ou des chlorures d'acides [77].

La méthode la plus courante pour l'acylation de polysaccharides est la réaction avec l'anhydride d'acide carboxylique en phase hétérogène selon le schéma suivant :

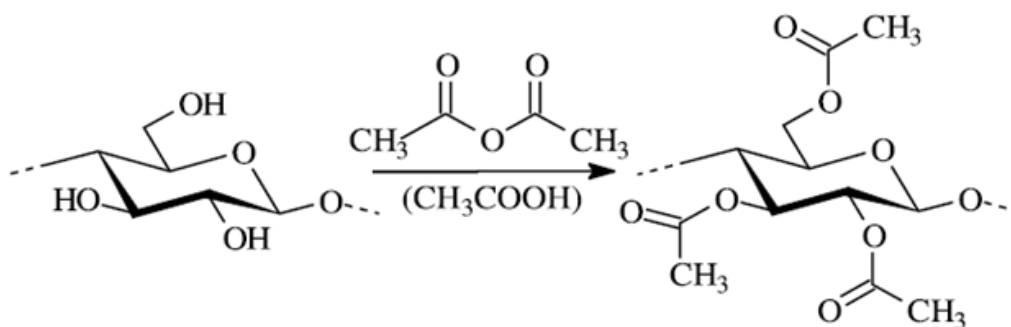


Schéma II.1 : La conversion de la cellulose avec de l'anhydride acétique/acide acétique [77].

Bien que très réactifs, les chlorures et les anhydrides d'acides possèdent des inconvénients majeurs. En revanche, l'utilisation d'acide carboxylique devient plus logique mais il est faible en comparaison des deux autres. Il faut alors activer les acides carboxyliques lors de la réaction pour obtenir des rendements significatifs.

Au cours des 6 dernières décennies, de nombreux travaux ont montré que la modification des polysaccharides avec des acides carboxyliques avec une activation a fait

une large variété de nouveaux esters accessible [78]. Celle-ci, elle est caractérisée par la réaction de l'acide carboxylique avec ce réactif qui conduit à un dérivé d'acide carboxylique hautement réactif formé de manière intermédiaire.

Généralement, ces réactions sont effectuées dans des conditions complètement homogènes. Parmi les premiers activateurs utiles pour le couplage des acides carboxyliques sont le chlorure d'acide sulfoniques [79], l'imidazolidine [80], et la méthode plus efficace est l'activation des acides carboxyliques par le chlorure d'iminium [81].

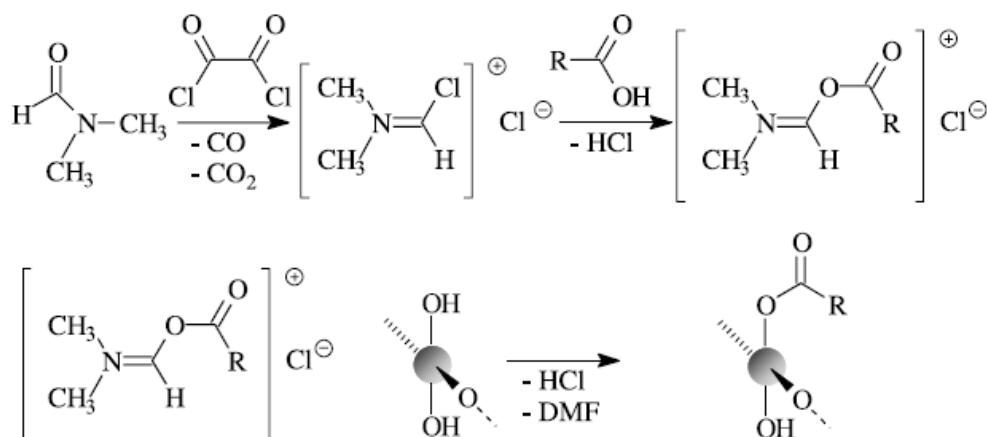


Schéma II. 2 : Préparation des esters de cellulose par l'intermédiaire d'activation par les chlorures d'iminium [81].

En plus de l'acétylation simple, de nombreux travaux expérimentaux montrent des réactions d'acylation de l'amidon et de la cellulose par l'intermédiaire de la transestérification avec des esters méthyliques. Cette procédure peut être appliquée pour la préparation efficace d'une grande variété de différents esters d'amidon comprenant les dérivés aliphatiques à longue chaîne, les dérivés substitués par halogène et les esters insaturés [82].

De plus, dans de nouvelles approches pour l'estérification des polysaccharides par l'intermédiaire de la transestérification, les esters de vinyle des acides carboxyliques sont principalement exploités [83].

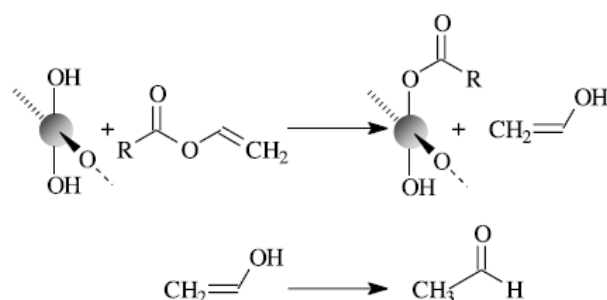


Schéma II.3 : La formation de l'acétaldéhyde au cours de la transestérisation de polysaccharides avec des esters vinyliques d'acides carboxyliques [83].

### II.6.1.2. Obtention des esters de polysaccharide inorganiques:

Les esters de polysaccharides inorganiques sont obtenus par action d'un acide inorganique sur le polysaccharide tel que les acides nitriques [84], les acides phosphoriques [85], les acide dithiocarboniques [86] et les acides sulfuriques [87]. Des exemples de produits typiques sont résumés dans le schéma suivant :

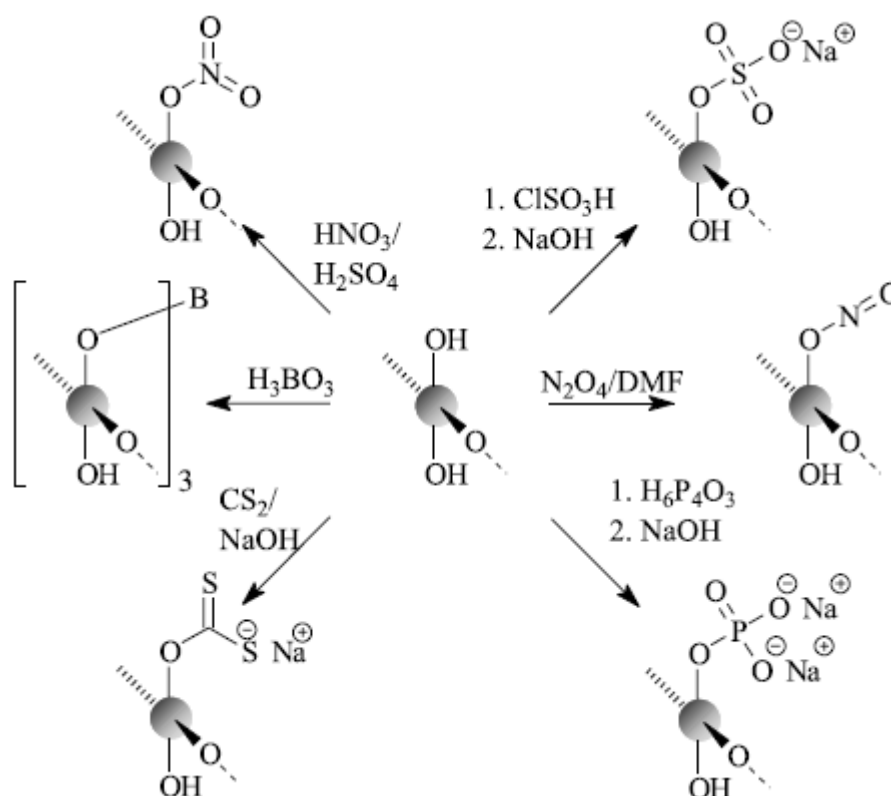


Schéma II.4 : Exemples des esters de polysaccharide des acides inorganiques [88].

Plus récemment, les esters inorganiques de cellulose et d'autres polysaccharides doivent être exploités commercialement. Industriellement, le nitrate de cellulose a été largement étudié [89]. Il est le résultat de la réaction de l'acide nitrique sur la cellulose en présence d'acide sulfurique et d'eau selon le schéma suivant :

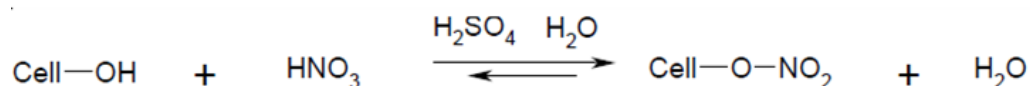
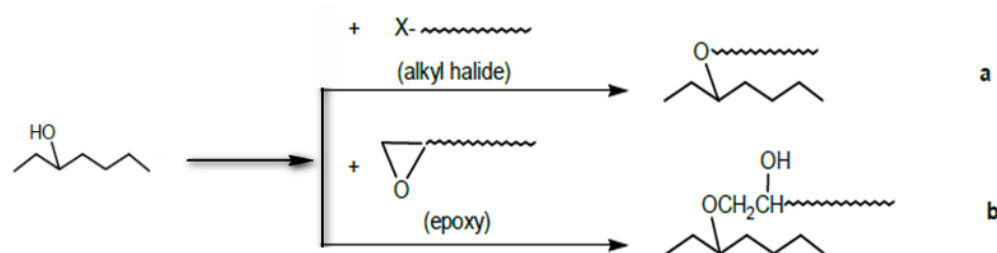




Schéma II.5 : Réaction de nitration de la cellulose [89].

### II.6.2. Réaction d'éthérification :

Les polysaccharides peuvent être éthérifiés par plusieurs agents d'alkylations comme des halogénures d'alkyle (par exemple sous forme de chlorures ou bromures) où par des époxydes d'alkyle ou d'aryle qui peuvent réagir avec les groupes libres d'hydroxyle du polysaccharide. respectivement formés possèdent des propriétés différentes [90]. Ces deux cas vont être étudiés dans les deux paragraphes suivants.



**Schéma II.6** : Réaction d'éthérification des polysaccharides en utilisant (a) des dérivés halogénés (a), des dérivés d'époxyde (b) [90].

#### II.6.2.1. Réaction d'éthérification en utilisant les dérivés halogénés :

La réaction d'éthérification par action des dérivés halogénés a été l'une des premières voies de synthèse grâce à leurs propriétés intéressantes.

Les réactifs d'éthérification sont généralement plus faciles à manipuler par l'intermédiaire d'ester ou d'uréthane et la liaison éther qui en résulte est généralement plus résistante à d'autres réactions [91]. Les iodures alkyliques sont d'excellents agents d'alkylation, mais chers, donc les réactifs d'alkylation préférés sont les chlorures [92, 93] ou les bromures alkyliques [94, 95]. L'éthérification des polysaccharides par l'intermédiaire de la substitution nucléophile irréversible employant les halogénures d'alkyle est montrée dans le schéma suivant.

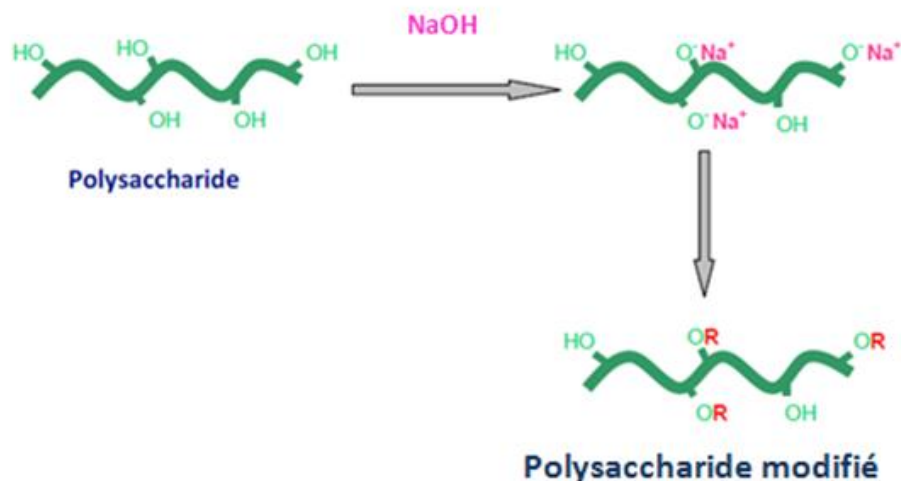


Schéma II.7 : Réaction d'éthérisation de polysaccharides avec des halogénures d'alkyle [96].

Généralement, le polysaccharide est d'abord mélangé avec une base alcaline sous une atmosphère d'azote, ensuite, ce polysaccharide est mis en réaction avec agent d'éthérisation (halogénure d'alkyle), pour former des éthers d'alkyle [96].

#### II.6.2.2. Réaction d'éthérisation en utilisant des dérivés d'époxyde :

Les dérivés d'époxydes sont les intermédiaires les plus importantes utilisées pour la synthèse des polysaccharides modifiés. Deux types de dérivés d'époxydes ont été étudiés: époxyde alkylique [97-99] et éther glycidylique alkylique (2-alkyloxyméthoxyiranes) [100-102].

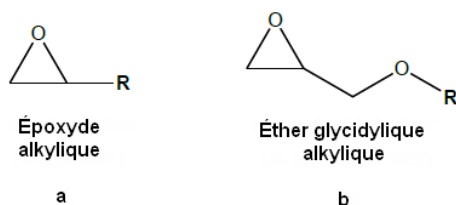


Figure II.4: Des types de dérivés d'époxyde utilisés dans l'éthérisation des polysaccharides [103].

L'éthérisation des polysaccharides par l'intermédiaire de la substitution nucléophile irréversible employant les époxydes est basée sur l'ouverture de cycle d'époxydes. Cette réaction nécessite un catalyseur afin de réaliser une addition nucléophile.

Généralement, le polysaccharide est d'abord mélangé avec une base forte, sous une atmosphère d'azote, et l'agent d'éthérisation (époxyde alkylique ou éther glycidyle alkylique) est ensuite ajouté au milieu réactionnel pour former des éthers alkyliques [103].

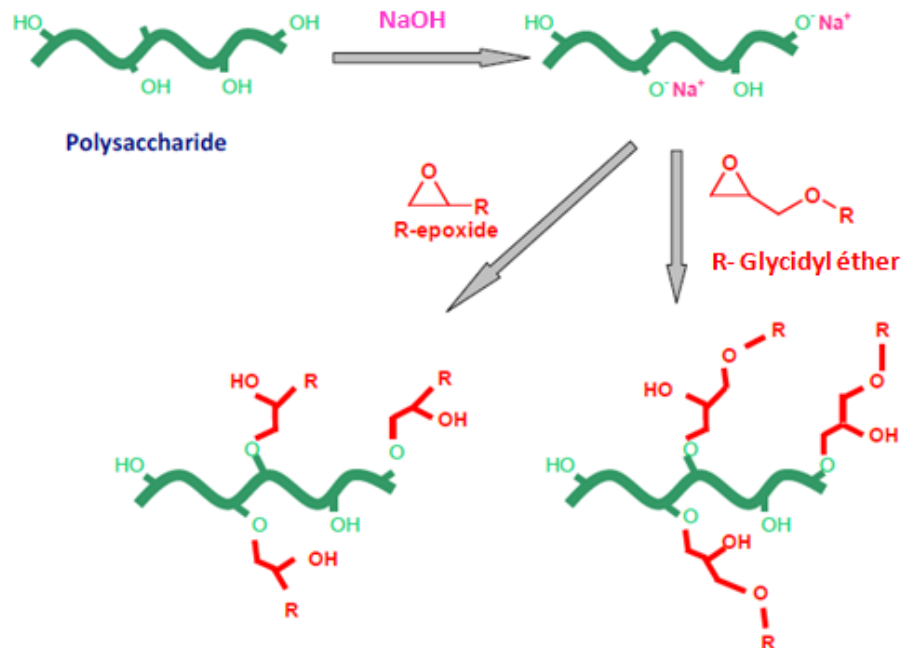


Schéma II.7 : Réaction d'éthérisation des polysaccharides avec l'époxyde alkylique [103].

De manière générale, les réactions d'éthérisations des polysaccharides soit avec des halogénures d'alkyle où bien en utilisant les époxydes peuvent être réalisés dans des conditions hétérogènes [104] ou homogènes bien étudiés [105]. Cette dernière fournit une efficacité plus élevée de réaction et un degré de solubilité plus haut que l'hétérogène.

## II.7. Applications :

Les polysaccharides disposent d'un large nombre d'applications, que se soit dans le domaine alimentaire ou autres [106]. Ils sont largement utilisés en tant qu'agents épaississants, gélifiants, émulsifiants ou bien des agents stabilisants.

Parmi les polysaccharides algaux, microbiens et des polysaccharides végétaux, on peut citer :

- *Dans l'industrie cosmétique:* La viscosité de ces biopolymères en solution leur confère un large spectre d'applications comme agents texturants ou stabilisants dans l'industrie cosmétique [107].
- *En biologie :* Grâce à leurs propriétés interactives et régulatrices, les polysaccharides participent non seulement au contrôle de l'activité cellulaire [108] (prolifération, différenciation, adhésion et migration) mais également de l'activité de nombreuses enzymes [109].
- *En l'industrie pharmaceutique :* les polysaccharides ont attiré l'attention des chercheurs dans les domaines médicaux et pharmacologiques grâce à leurs propriétés qui permettent d'avoir de nombreuses applications dans ces domaines [110].

# ***CHAPITRE III***

## ***Matériels et méthodes***

---

## ***CHAPITRE III: MATÉRIELS ET MÉTHODES***

### **Introduction :**

L'objectif principal de notre présente étude est de préparer un nouveau matériau ayant des propriétés amphiphiles d'un tensioactif et épaississantes d'un biopolymère. Pour se faire, la procédure envisagée est le greffage d'un tensioactif de type imidazoline sur la chaîne d'un biopolymère de type polysaccharide.

Dans la première étape, les expériences se sont basées sur la synthèse des tensioactifs de type imidazoline à partir des acides gras et leurs dérivés suivies des méthodes de caractérisations physico-chimiques et spectroscopiques afin d'identifier les groupements fonctionnels qui caractérisent ces produits de synthèse.

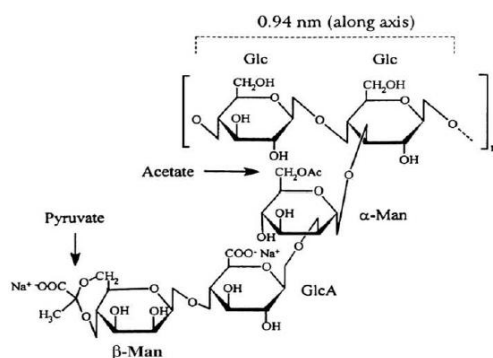
En parallèle, une étude de la toxicité de ces produits a été entreprise afin de justifier l'utilisation de ces substances dans des domaines très spécifiques tels que la cosmétologie et pharmaceutique.

Dans un seconde phase, nous avons utilisé les tensioactifs synthétisés dans la fonctionnalisation de polysaccharide (la gomme xanthane) par une réaction d'éthérisation. La caractérisation du produit obtenu a été réalisée par des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques notamment les propriétés viscosifiantes en fonction de plusieurs paramètres.

Enfin, les propriétés biologiques de nos produits ont été mises en évidence comme première application dans le secteur pharmaceutique et autre.

### ***Réactifs et Solvants:***

Les produits utilisés dans ce travail, sont classés de réactionnels et différentes solvants et catalyseurs et n'ont subi aucune purification préalable. Le biopolymère utilisé est un polysaccharide (la gomme xanthane (Xan)) produite par le *Xanthomonas campestris* avec un poids moléculaire levé ( $10^4$ - $10^5$  moles) [111]. La figure ci-après illustre la structure de ce composé.



**Figure III.1 : structure de xanthane.**

Les réactifs utilisés proviennent de chez Biochem chemopharma, à l'exception de N-(2-hydroxyéthyl) éthylène diamine produite au Carlo Erba, et les solvants utilisés proviennent de chez Panreak (PRS) à l'exception l'éthanol produite au Sigma-Aldrich. Le tableau ci-dessous résume les différents produits utilisés.

*Tableau I.1 : Produits chimiques utilisés.*

Produits	Propriétés physiques
<b>Réactionnels</b>	
<b>Acide stéarique (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>)</b>	<b>M= 284,48 g/mole; T<sub>E</sub> =54-56 °C.</b>
<b>Acide palmitique (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>)</b>	<b>M= 256,43 g/mol ; la pureté de 98%.</b>
<b>Iodure de méthyle (CH<sub>3</sub>I)</b>	<b>M= 141,94 g/mole ; T<sub>E</sub>=42 à 44 °C, d = 2,28 à 2,29 g/ml.</b>
<b>N-(2-hydroxyéthyl) éthylène diamine.</b>	<b>M=104,75 g/mole; T<sub>E</sub>= 238-240°C ; T<sub>f</sub> = 144 °C ; d= 1,03 g/ml.</b>
<b>Épichlorhydrine (ECH)</b>	<b>M = 92,52 g/mole ; d = 1,18 g/ml.</b>
<b>Solvants et catalyseurs</b>	
<b>Ethanol</b>	<b>M= 46,07 g/mole ; pureté de 96%</b>
<b>Isopropanol</b>	<b>M= 60,09 g/mole ; T<sub>E</sub>= 82,5 °C.</b>
<b>Acétone</b>	<b>M= 58,079 g/mole ; T<sub>E</sub> = 56,05 °C ; d= 1,05 g/ml.</b>
<b>Tétrafluoroborate de zinc (Zn (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)</b>	<b>d= 1,43 g/ml</b>

### ***Technique et appareillage:***

- ✓ Les points de fusion Pf (°C) sont déterminés à l'aide d'un appareil à plaque chauffante de FSCHER-JONES (à lamelles).
- ✓ Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en (cm<sup>-1</sup>).
- ✓ La GC/MS est une méthode associant la technologie d'un chromatographe en phase gazeuse avec celle d'un spectromètre de masse utilisé comme détecteur. Elle a été effectuée sur l'appareil PERKIN ELMER Clarus 500.
- ✓ Les mesures de la conductivité ont été faites sur un conductimètre model EC 215 instruments Hanna pour déterminer la concentration micellaire critique CMC.
- ✓ Les viscosimètres capillaires sont les viscosimètres recommandés pour étudier la viscosité. Les mesures ont été effectuées via un viscosimètre capillaire type AND Vibro SV-10.

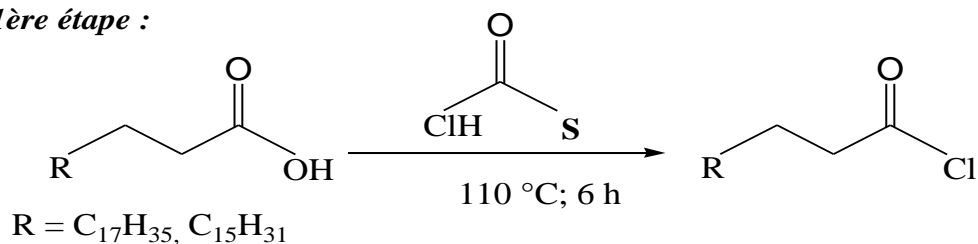
### ***Méthodes expérimentales :***

#### **Synthèse de 2-alkyl-imidazoline à partir des dérivés d'acide gras :**

##### **☞ Schéma de la réaction :**

On s'est proposé une nouvelle réaction de synthèse 2-alkyl imidazoline à partir d'un dérivé d'acide gras [112]; le chlorure d'acétylène, cette réaction se déroule en deux étapes selon le schéma suivant :

##### ***1ère étape :***







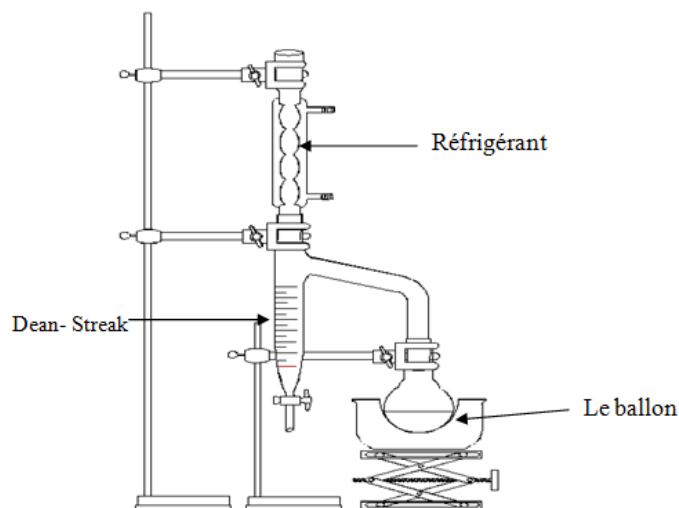
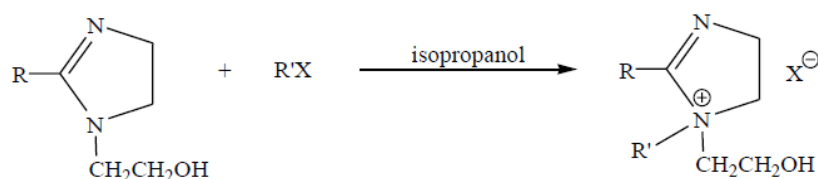


Figure III.2 : Dispositif expérimental de la réaction de synthèse 2-alkyl imidazoline.

### Synthèse de tensioactif cationique de type sel d'imidazoliniums :

#### ☞ Schéma de la réaction :

La N-alkylation du 2-alkyl-2-imidazoline par le bromure d'éthyle produit des composés tensioactifs [112] le schéma ci-dessous :



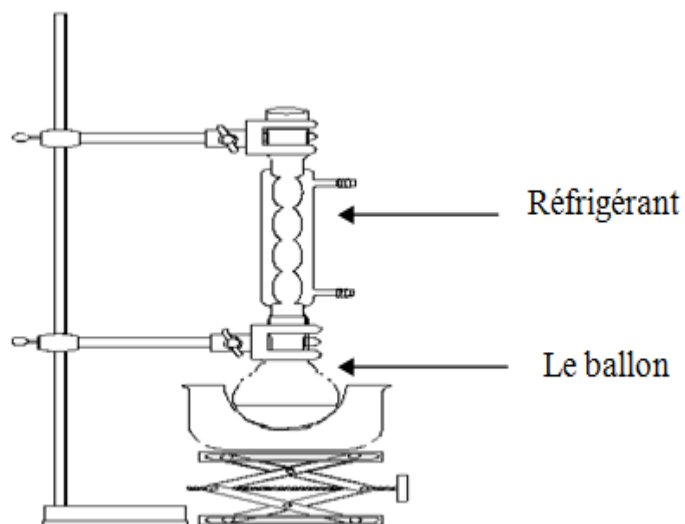
R= C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>;C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>;

#### Schéma III.2 : Réaction de synthèse de tensioactif cationique l'imidazoliniums.

#### ☞ Mode opératoire :

Dans un ballon à fond rond, on dissout 10g d'imidazoline dans 9,83 ml d'alcool isopropylique, on y ajoute ensuite 24 ml de l'iodure de méthyle, le tout est chauffé avec agitation dans un bain d'huile à 80°C pendant quatre heures. Après refroidissement et élimination du solvant (isopropanol) par évaporation, le produit obtenu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle, puis conservé dans le réfrigérateur, après la précipitation, on filtre le produit et on laisse à l'air libre pour sécher.

❧ *Dispositif expérimental :*

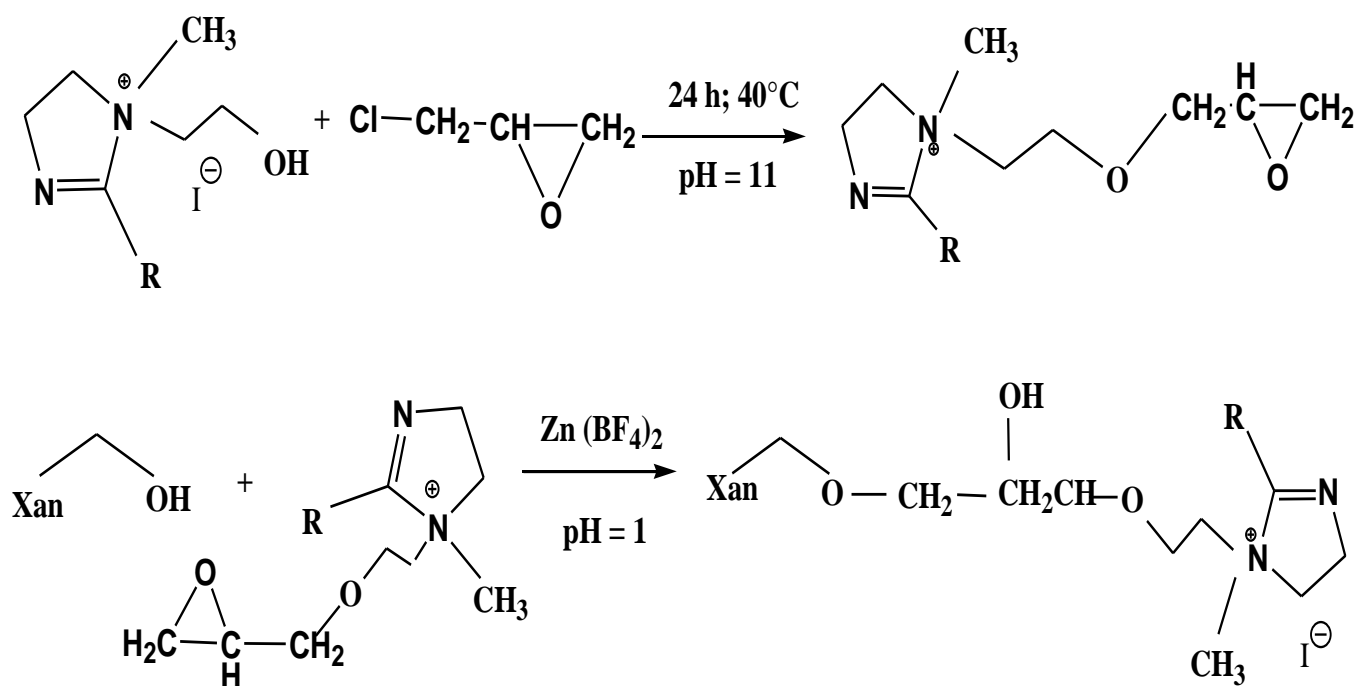


*Figure III. 3: Le montage expérimental de la réaction N-alkylation.*

**Fonctionnalisation du xanthane par réaction d'éthérisation :**

❧ *Schéma de réaction :*

La méthode de préparation du nouveau matériau proposée, est une réaction d'éthérisation de la chaîne de polysaccharidique. Elle se fonde sur l'utilisation des réactifs en excès pour augmenter les rendements (11 mol de chaque réactif par une mole de Xanthane [113]. Le schéma suivant résume les principales procédures rapportées aux conditions de synthèse :



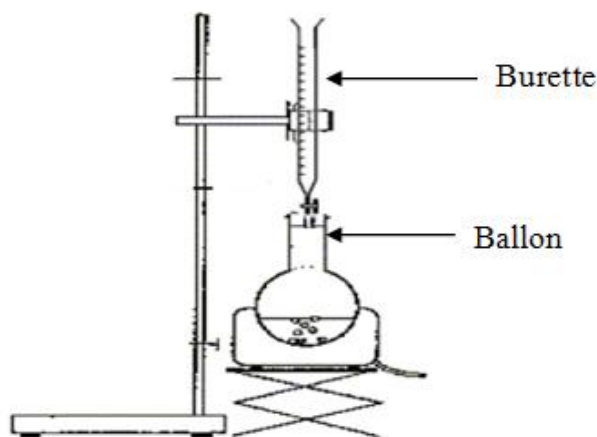
*Schéma III.3 : Réaction d'éthérisation du xanthane.*

☞ *Mode opératoire :*

Le protocole se déroule en deux étapes. Tous d'abord, une quantité équimolaire de sel imidazolium et l'épichlorhydrine sont mis en contact pour réagir pendant 24h à pH 11 à température 40 °C. Parallèlement, 1g de Xanthane a été dissous dans 100 ml d'eau sous agitation magnétique pendant 12 h. Ensuite, le produit obtenu a été introduit dans un ballon auquel on ajoute le produit chloré o goutte à goutte à l'aide d'une burette et avec précision en présence de catalyseur Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0,5 g dissout dans 2ml d'eau). La réaction se déroule dans un milieu acide (pH =1) à température de 50°C pendant 5h.

Le produit final après précipitation, est lavé avec l'acétone et l'éthanol et laissé sécher à l'étuve de température à une température de 25 °C pendant 24h.

❧ Dispositif expérimental :



*Figure III. 4: Le montage expérimental de réaction d'éthérification de xanthane.*

*Etude caractéristique :*

**Spectroscopie Infrarouge (FTIR) :**

Les spectres infrarouges sont la représentation de la variation d'absorption d'énergie en fonction de la longueur d'onde due aux interactions des radiations électromagnétiques avec des vibrations naturelles de molécules polyatomiques. Il est possible de savoir la longueur de la chaîne d'atomes de carbone. Cette méthode d'identification des tensioactifs est une des plus utilisées [114].

**Chromatographie en phase gazeuse couplé par spectrométrie de masse :**

La spectrométrie de masse (SM) désigne une méthode d'analyse qui repose sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires individuelles. Elle permet de recueillir des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes dans l'échantillon analysé [115].

### **Détermination de la concentration micellaire critique :**

Pour déterminer la concentration micellaire critique de nos tensioactifs, on a utilisé un conductimètre pour suivre la variation de la conductivité, Pour cela, on a préparé une solution mère de 0,1 % en masse de tensioactif.

### **Etude de la viscosité de tensioactif :**

L'étude de la viscosité des solutions de tensioactif est une méthode empirique très utile. Pour effectuer les mesures de la viscosité de nos produits, nous avons préparés quatre solutions diluées suivants: 1/2, 1/5, 1/10 à partir solution mère de 0,01 %. La viscosité a été déterminée dans l'eau à température de 25 °C.

### **Etude de la viscosité de polymère fonctionnalisé :**

L'étude de la viscosité c'est l'un des principales caractéristiques physico-chimiques de polymère fonctionnalisé dont leurs propriétés amphiphiles sont clairement démontrées. On sera l'étudier en fonction de deux paramètres, comparant avec de polymère natif.

En fonction de concentration, nous préparons pour chaque polymère une série de solution aqueuse à partir d'une solution mère de 0,1 %. Les concentrations varient de 0,01 à 0,04 mol/l.

En fonction de pH, nous préparons pour le polymère natif et modifié des solutions aqueux de concentration 0,01 % avec pH varient de 2 à 11 à température 25°C.

### ***Etude de l'activité microbienne des produits de synthèse (Activité antimicrobienne et antifongique):***

Les tests microbiens ont été réalisés dans un laboratoire de contrôle de qualité PiLAB Blida. L'activité antimicrobienne des composés synthétisés a été déterminée par la méthode de diffusion en milieu gélosé [116].

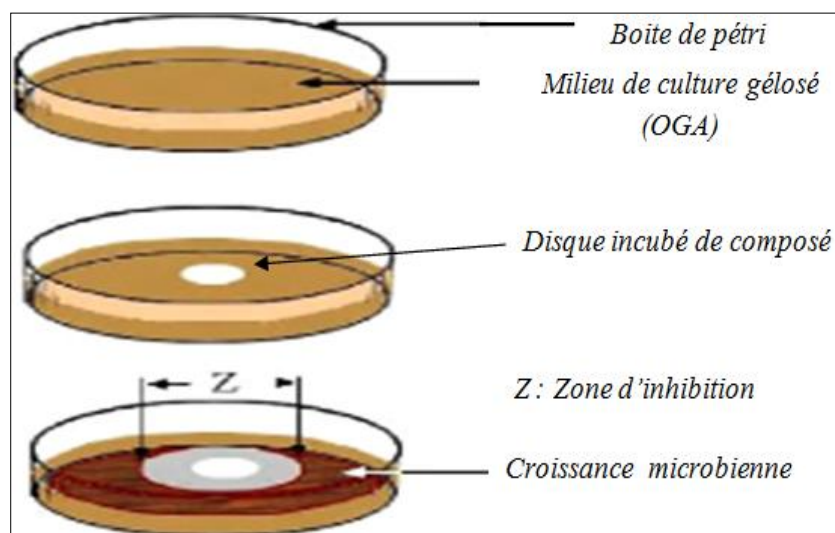
### **Les microorganismes et milieu de culture:**

Au cours de ce travail ont a utilisé deux souches bactériennes et une souche fongiques :

- ✓ Les bactéries *Bacillus subtilis* et *Staphylococcus aureus* sont cultivées sur milieu OGA (Gélose glucosée à l'oxytétracycline).
- ✓ Le champignon non filamenteux *Conidat albicans* (levure) est cultivé sur un milieu SC (Sabouraud+Chloramphénicol).

### Evaluation de l'activité microbienne :

L'activité antimicrobienne de nos composés, a été évaluée contre deux souches des bactéries (*Bacillus subtilis* et *Staphylococcus aureus*) et une souche fongique (*Conidat albicans*). Avant l'essai, des cultures pures ont été réalisées avec toutes les souches (OGA pour les bactéries et SC pour la levure). Des boîtes de Pétri Stériles (d = 10 centimètres) ont été préparées avec une couche de base OGA. Les boîtes de Pétri ont été incubées pendant 24 h. Les cultures diluées des microorganismes sur les boîtes de Pétri ont été divisées en quatre zones et différentes quantités de solution mère (0,1%) ont été mis dans des disques stériles et ajoutés à chaque zone, puis incubés pendant 24 h sous des conditions précitées pour chaque activité (température de 37° C pour l'activité antimicrobienne et 25°C pour l'autre). Après cette période, les résultats ont été visuellement évalués par appréciation de la zone d'inhibition se trouvant autour du disque (mesure du diamètre de la zone claire).



**Figure III.5 : Illustration d'évaluation de l'activité antimicrobienne de la méthode du disque.**

# **CHAPITRE IV**

## ***Résultats et Discussions***

---



## CHAPITRE IV: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.1. Synthèse de tensioactif de classe imidazoline:

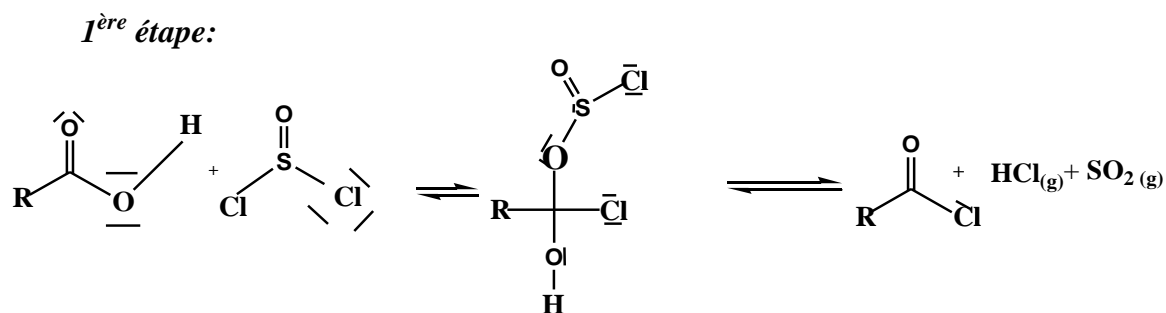
Dans une étude préliminaire, nous nous sommes orientés vers mise au point de synthèse de tensioactif et l'évaluation de leurs différentes propriétés physico-chimiques. Après avoir un passage de synthétiser le 2-alkyl imidazoline à partir deux différents d'acides gras comme matières premières.

#### IV.1.1. Synthèse de 2-alkyl imidazoline :

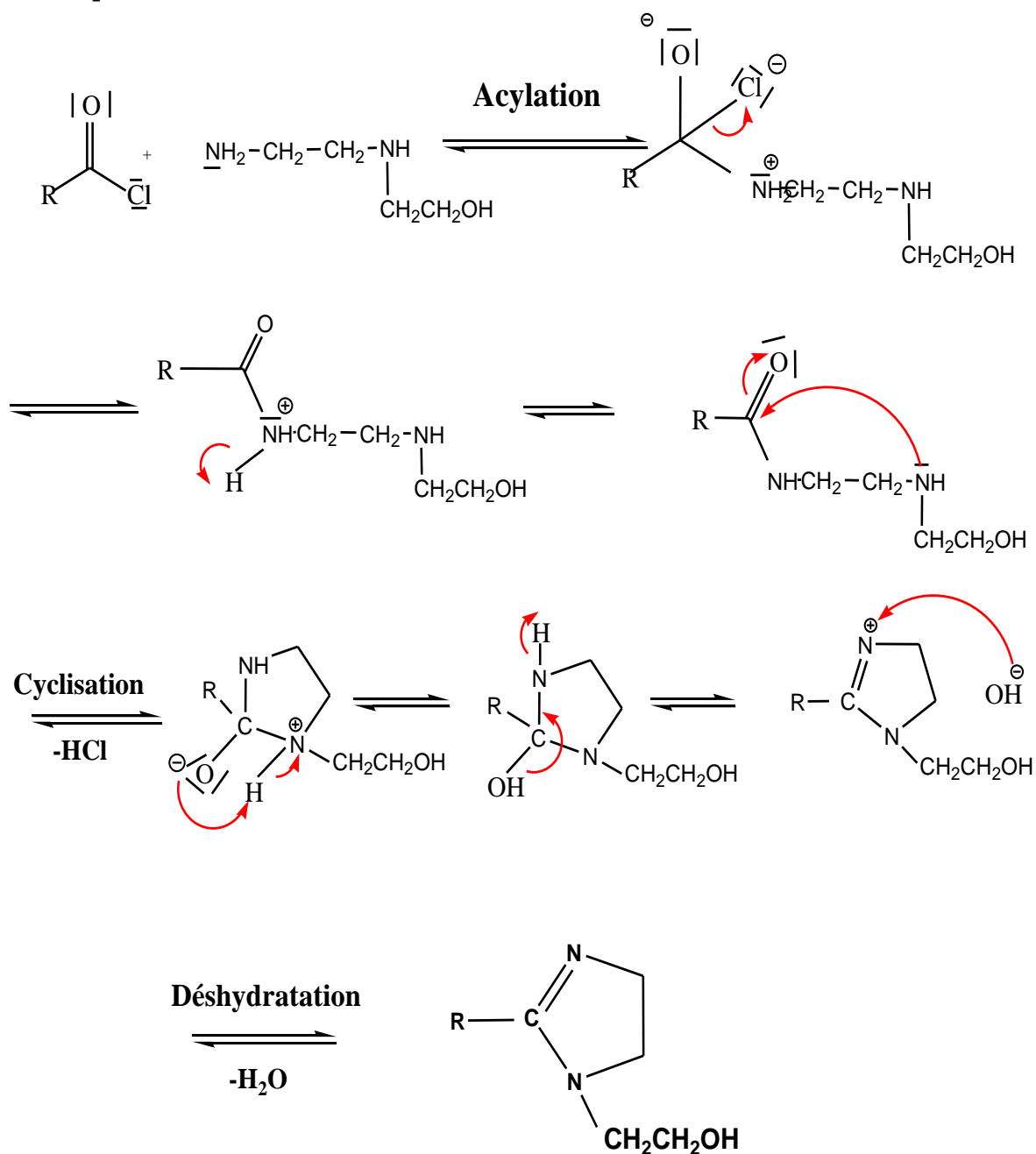
La synthèse de l'alkyle imidazoline par réaction biomoléculaire nucléophile ( $S_N2$ ) se déroule selon le processus de cyclisation d'une imidazoline stable. Pendant nos manipulations, nous avons pu remarquer que généralement la réaction se passait en deux étapes.

Dans la première étape, le chlorure d'acétyle correspondant à l'acide se formait, c'est une réaction très simple, sous l'effet de la chaleur le chlorure de thionyle réagit avec l'acide gras pour donner le chlorure d'acétyle.

Dans la deuxième étape, la réaction entre un chlorure d'acyle et l'éthylène diamine permet de préparer des amides avec élimination d'une molécule d'HCl (réaction d'acylation). Ce dernier se transforme en imidazoline par réaction de cyclisation avec libération d'une molécule d'eau à la fin de la réaction. Un mécanisme de réaction selon le schéma suivant a été proposé:



2<sup>ème</sup> étape:



R:  $C_{15}H_{31}$ ,  $C_{17}H_{35}$

1-(2-hydroxyethyl) 2-alkyl-2-imidazoline

*Schéma IV.1 : Mécanisme réactionnelle de la synthèse de 2-alkyl-imidazoline.*

➤ Caractérisation :

Le 2-alkyl imidazoline obtenu est un solide blanc. Il a été caractérisé dans une phase préliminaire par calcul du rendement de la réaction et la mesure du point de fusion. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau ci-dessus :

Tableau IV.1 : caractérisation du produit.

Composés	Rendement (%)	Point de fusion (°C)
(a)	97,81	75
(b)	73,75	85-88

Avec : (a) : 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-pentadactyl-imidazoline (R : C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>).

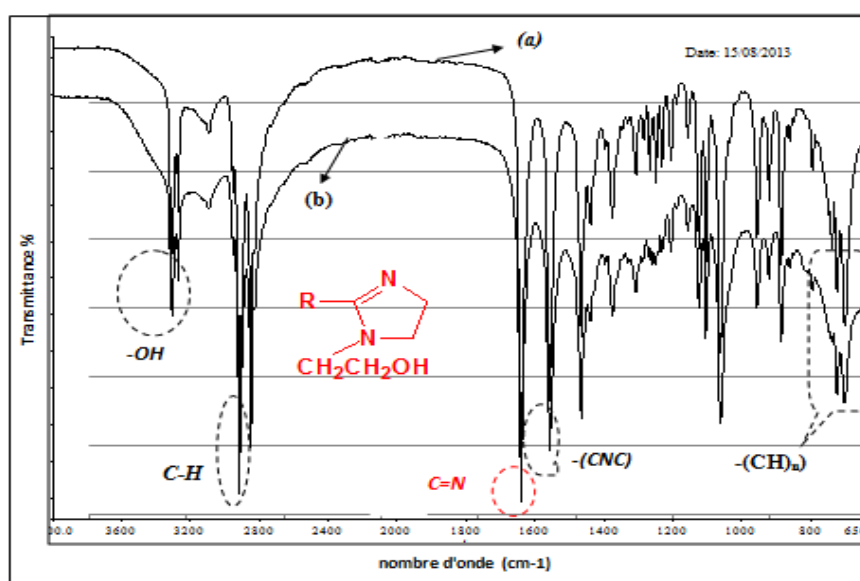
(b) : 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2heptadecyl-imidazoline (R : C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>).

On a remarqué que notre meilleur rendement a été obtenu avec le dérivé d'imidazoline de chaîne alkylique (R : C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>) et leur point de fusion parfaite concordance avec la littérature [112].

➤ Analyse par spectroscopie infrarouge :

L'analyse par spectrométrie infrarouge est principalement basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules de l'imidazoline formé.

La figure ci-après illustre un spectre IR de deux composés synthétisés :



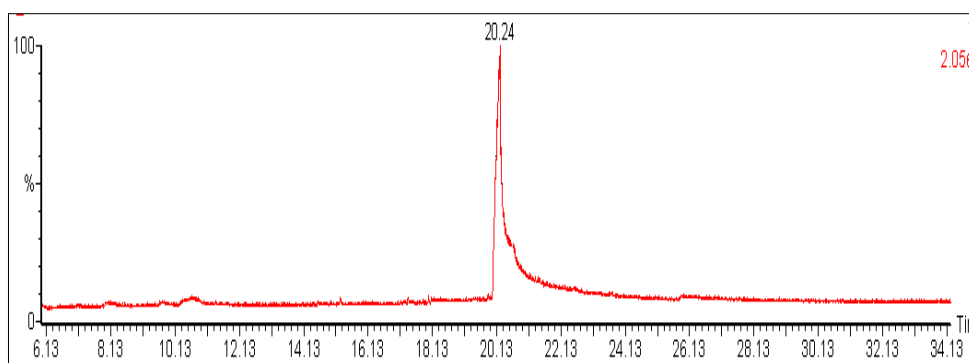
Les spectres IR des deux composés sont similaires, ils sont caractérisés par une bande d'absorption située au voisinage de  $1639,57\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation des doubles liaisons (C=N) du noyau imidazoline. Nous observons aussi bande d'absorption à  $1557,47\text{ cm}^{-1}$ , caractérisant le groupement aromatique et un autre dans la marge de  $2918,30$  à  $2954,13\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison (C-H) mettant en évidence la formation probable du cycle imidazoline.

Aussi des bandes de  $3271,93$  à  $3272,23\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation de groupement hydroxyle (-OH), et celles à  $700,84\text{ cm}^{-1}$  et  $724,88\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux groupement alkyl  $(-\text{CH}_n)$  des chaînes (R :  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ) et (R :  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ) respectivement. Ces résultats sont en parfaite concordance avec la littérature [114].

- Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) :
- L'analyse a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/SM). Cette analyse confirme bien la masse molaire des composés synthétisés.

Il est à signaler que le pic de base de l'imidazoline correspond à  $m/z=84$

✓ Composé (a) :



- Spectre du pic au temps de rétention (RT) égal 20.24 mn :

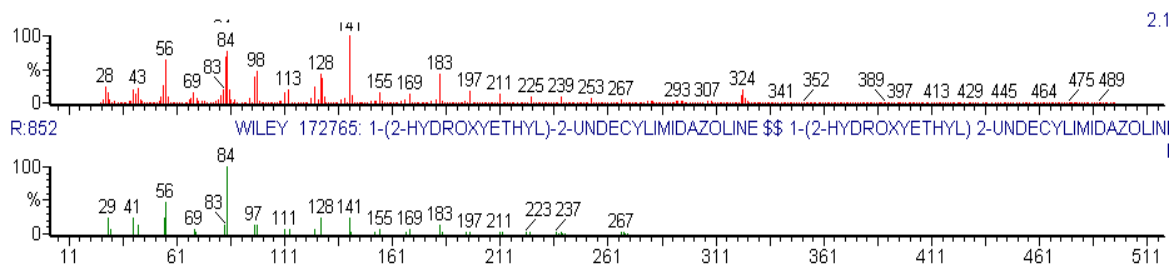
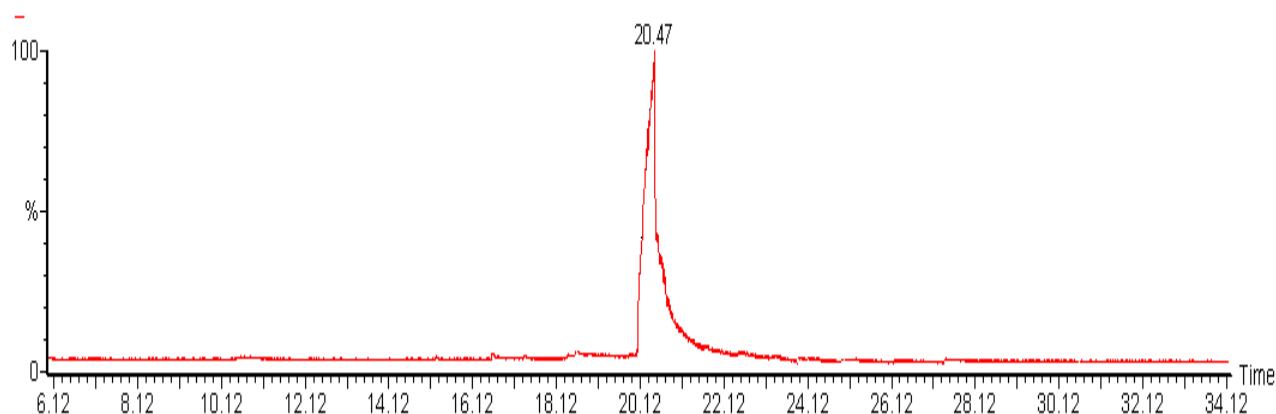
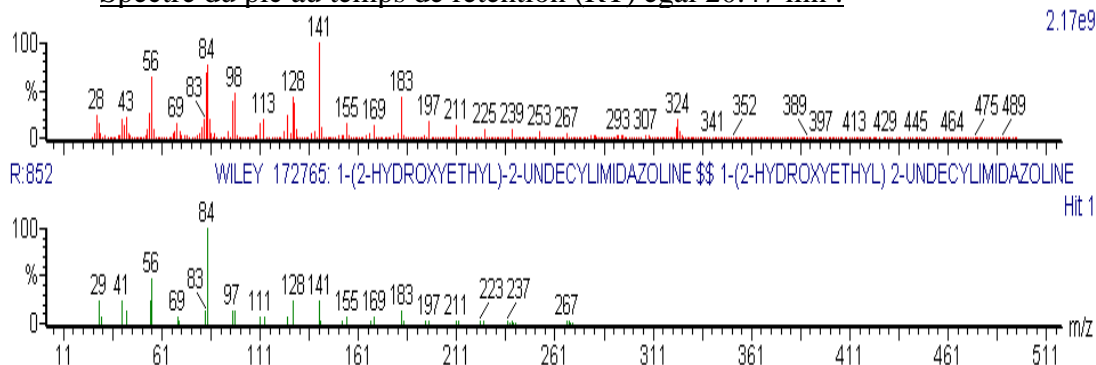


Figure IV.2 : Spectre de masse de 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-pentadecyl-imidazoline.

## Composé (b) :



### ● Spectre du pic au temps de rétention (RT) égal 20.47 mn :

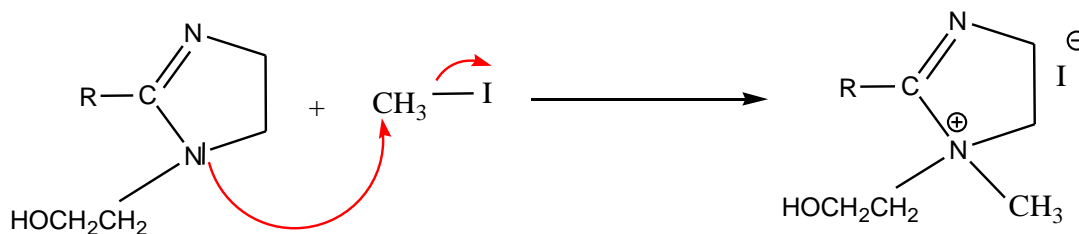


**Figure IV.3 : Spectre de masse de 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-héptadecyl-imidazoline.**

D'après nos observations, l'analyse de nos composés effectués par GC/MS est en concordance avec celle par la bibliothèque du GC/MS. On remarque aussi que le spectre du composé(a) et (b) présente une seule pic, ceci est dû à l'absence des impuretés.

### **IV.1.2. Synthèse de sel d'imidazolinium :**

La synthèse du sel imidazolinium se déroule par réaction d'alkylation directe du dérivé imidazoline et dérivé halogéné (iodure de méthyle dans notre cas). Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile utilisant le groupement amine du cycle imidazoline comme réactif nucléophile et le groupement  $\text{CH}_3\text{I}$  comme substrat (le doublet libre de l'atome d'azote attaque des groupements  $\text{CH}_3\text{I}$ ). Pour cette raison, un mécanisme de réaction selon le schéma suivant a été proposé:



Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl) 2-alkyl-imidazolium

*Schéma IV.2 : Mécanisme réactionnel de synthèse de sel imidazolium.*

➤ Caractérisation :

Le produit obtenu à l'issue de cette réaction est sous forme de gel de couleur brun. Il a été caractérisé par le calcul de rendement de la réaction. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessus :

*Tableau IV.2 : Caractérisation du tensioactif.*

Composés	Rendement (%)
(A)	91,87
(B)	91,5

Avec :

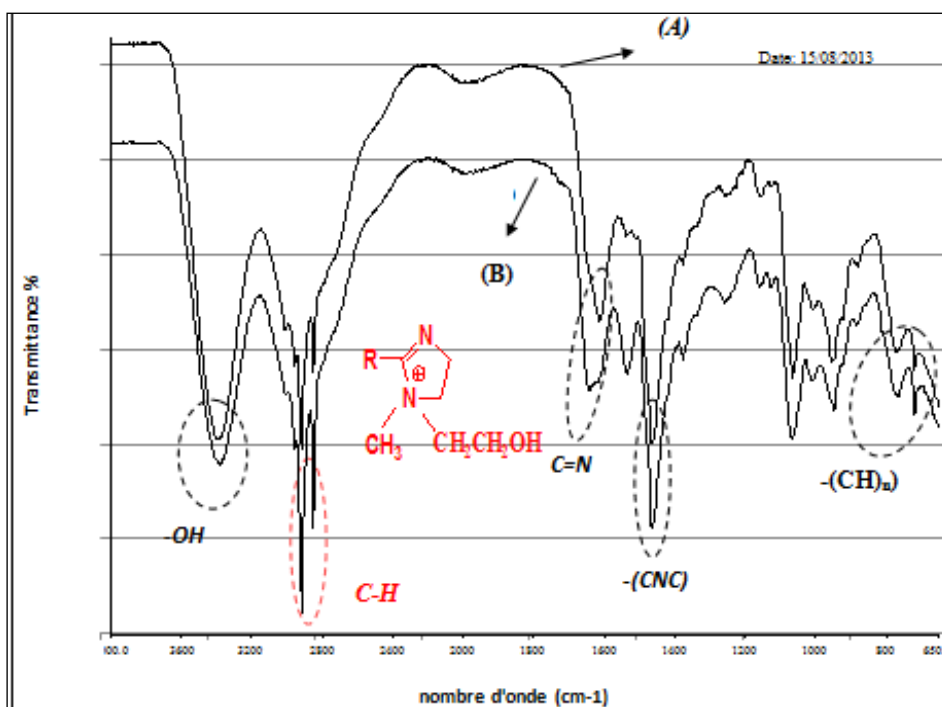
(A) : Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- pentadecyl-2-imidazolium (R : C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>).

(B) : Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- héptadecyl-2-imidazolium (R : C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>).

D'après ces résultats, on observe que de très bons rendements ont été obtenus.

➤ Analyse infrarouge :

La figure ci-dessous montre le spectre IR des deux tensioactifs synthétisés :



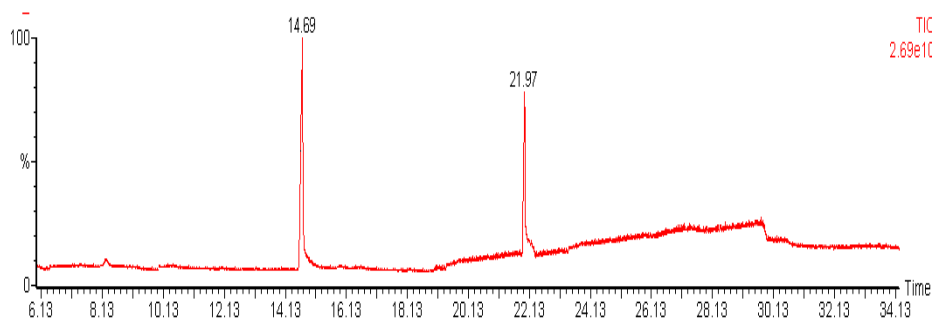
**Figure IV.4 : Spectre IR de tensioactif : (A): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2-pentadecyl-imidazoline, (B): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2 héptadecyl-imidazoline.**

Les deux composés d'imidazoliums étudiés sont caractérisés par un spectre IR présentant une forte bande d'absorption caractérisant les vibrations d'élongation des groupements (-CH) au voisinage de  $2921\text{cm}^{-1}$  et  $2918\text{cm}^{-1}$ . Nous observons aussi une bande d'absorption au voisinage de  $1614\text{cm}^{-1}$ , caractérisant la vibration d'élongation de la liaison (C=N). Notons également la présence des bandes d'adsorption caractéristiques du groupement aromatique (-CNC) et le groupement (-OH), respectivement observées à  $1466, 53\text{cm}^{-1}$  et  $3400, 31\text{cm}^{-1}$  ainsi que les bandes à  $718,25\text{cm}^{-1}$  et  $720, 78\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux groupements  $(-\text{CH}_2)_n$  caractérisant la chaîne alkylique des composé (a) et (b) respectivement. Ces résultats sont en parfaite concordance avec la littérature [114].

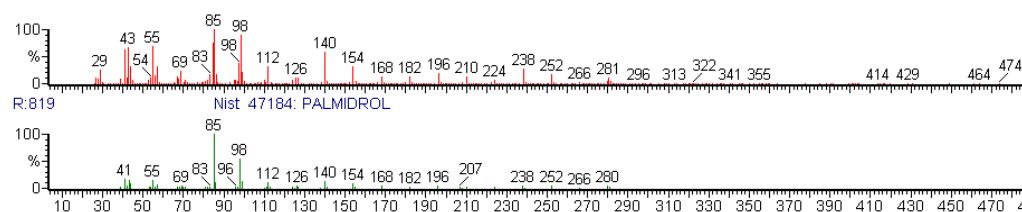
➤ *Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) :*

L'analyse a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) qui confirme la masse molaire des composés synthétisés.

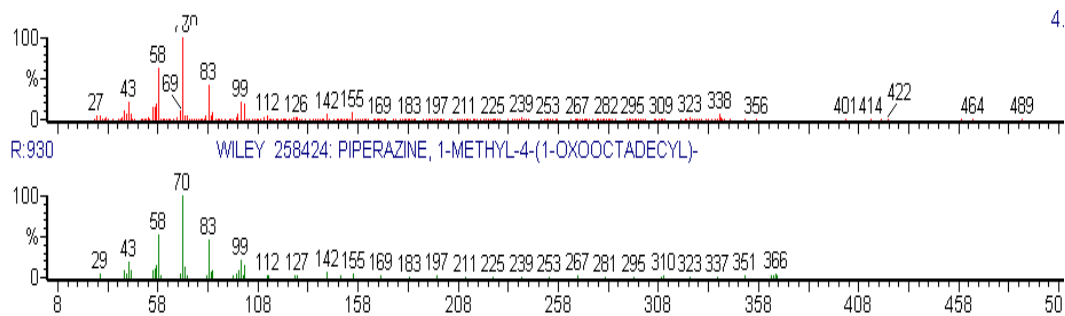
■ **Composé (A) : Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- pentadécyl-2-imidazolinium :**



● **Spectre du pic temps de rétention (RT) égal 14,69 mn :**



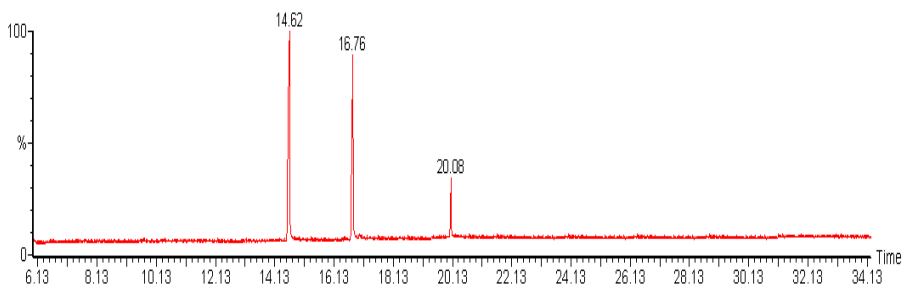
● **Spectre du pic temps de rétention (RT) égal 21.97 mn :**



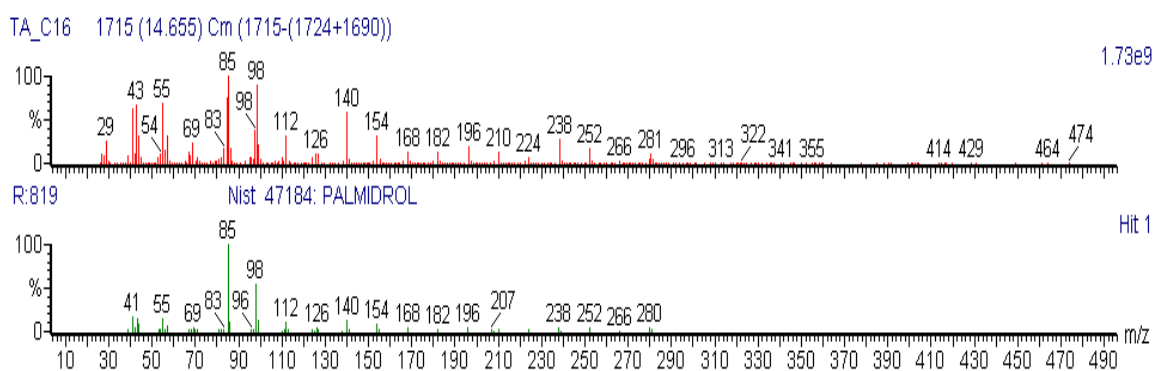
**Figure IV.5 : Spectres de masse du Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- pentadécyl-2-imidazolinium.**



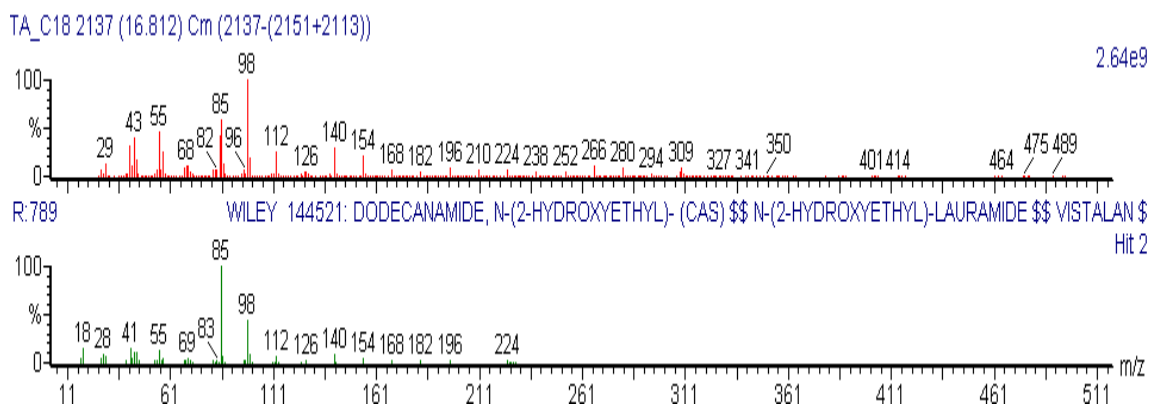
■ **Composé (B) :** Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- heptadecyl-2- imidazolium :



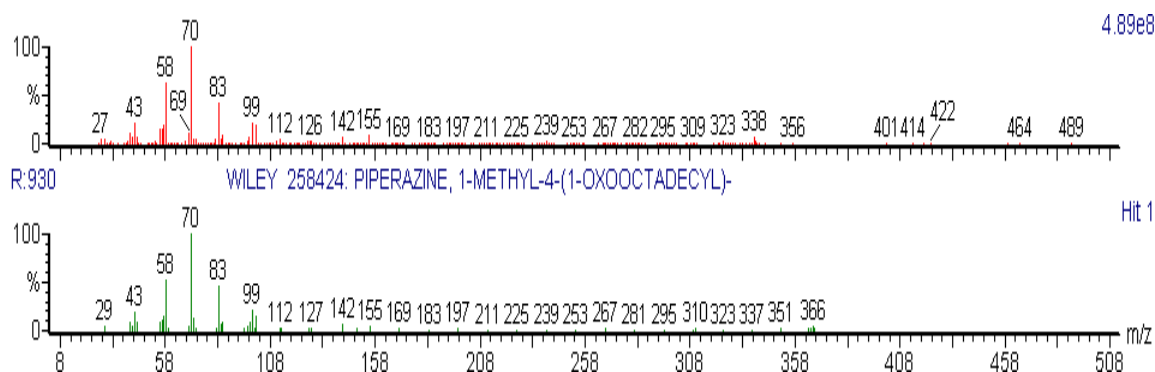
Spectre du pic au temps de rétention (RT) égal a 14.62 mn.



● Spectre du pic au temps de rétention (RT) égal a 16.75 mn.



● Spectre du pic au temps de rétention (RT) égal a 20.07mn.



**Figure IV.6 : Spectres de masse du Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- héptadecyl-2-imidazolinium.**

D'après ces résultats, on peut conclure que notre analyse par GC/SM n'a pas été très significative et ne montre pas le pic de l'ion moléculaire du tensioactif. Nous remarquons aussi que le spectre de masse du composé (B) présente plusieurs pics, dû probablement à la présence des impuretés plus que le composé (A).

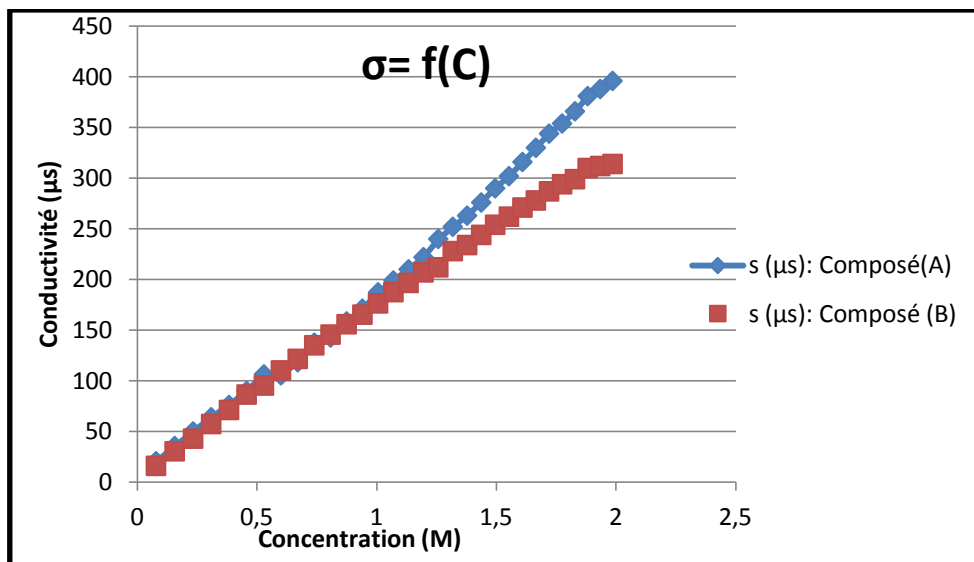
### **IV.1.3. Étude des caractéristiques physico-chimiques:**

#### **➤ Test de solubilité :**

Les tests de solubilités des tensioactifs nous ont permis de mettre en évidence la solubilité des tensioactifs à 25°C dans le chloroforme, l'isopropanol et l'acétone et dans l'eau (solvant polaires), par contre, ils sont peu solubles ou insolubles dans l'éther de pétrole et d'autres solvants apolaires. Ainsi, le tensioactif de chaîne alkylique plus longue (R : C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>) donne une solubilité plus favorable dans les solvants peu polaires.

#### **➤ Détermination de la concentration micellaire critique CMC :**

Pour déterminer la concentration micellaire critique de nos tensioactifs, nous avons utilisé un conductimètre pour suivre la variation de la conductivité, ce qui nous permettra de tracer le graphe ( $\sigma=f(C)$ ) et déduire de la CMC comme présentés dans la (figure IV.7). La valeur de la CMC sera déterminée en considérant l'abscisse du point d'intersection des deux tangentes.



**Figure IV.7 : Courbe de variation de conductivité en fonction de la concentration de tensioactif.**

Avec :

(A): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- pentadecyl-2-imidazolium.

(B) : Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- héptadecyl-2-imidazolium.

D'après l'allure présentée ci-dessus, on remarque que pour de faibles concentrations en tensioactifs, la conductivité croît plus lentement, ceci à cause de l'association partielle des contre – ions aux micelles. Le changement de la pente indique la formation des agrégats micellaires. En effet, les tensioactifs sous forme de monomères sont plus mobiles que sous forme de micelles.

Le tableau ci-dessous illustre les résultats obtenus de la CMC de deux tensioactifs étudiés:

*Tableau IV.6: Les valeurs de la CMC des composés ((A): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- pentadecyl-2-imidazolium; (B): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- héptadecyl-2-imidazolium).*

Les composés	La valeur de la CMC (M)
Composé (A)	<b>1,258</b>
Composé (B)	<b>1,134</b>

Des valeurs de CMC très faibles pour les deux composés ont été obtenues et qui mettent bien en évidence l'amphiphile de nos deux tensioactifs même à faible concentration.

➤ **Détermination de la viscosité :**

Les résultats de la variation de la viscosité en fonction des concentrations sont récapitulés dans le tableau ci-dessous:

**Tableaux IV.7: Tableaux représentés la variation de la viscosité.**

Solutions / Composés	1	2	3	4
Composé (A)	2,02	2,17	2,19	2,23
Composé (B)	1,86	1,88	1,98	2,26

Avec :

((A): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- pentadecyl-2-imidazolinium.

(B): Iodure du 1-éthyle-1-(2-hydroxyéthyl)-2- héptadecyl-2-imidazolinium).

Ces résultats montrent une augmentation de la viscosité progressivement avec la concentration. On remarque aussi que les valeurs obtenues de viscosité de composés (A) sont supérieures à celle de composé (B), ceci peut être dû à la masse moléculaire du second composé qui est plus élevée.

### **Discussion**

À la lumière de ces résultats, On peut conclure que la synthèse de tensioactif de classe imidazoline avec des acides gras ( $C_{16}$ ) comme matière première est plus efficace. Ces tensioactifs sont caractérisés par des propriétés physico-chimiques très intéressantes dont nous citons :

☞ des rendements meilleurs avec des points de fusion en concordance avec la littérature et la purification du produit est intéressante.

☞ Les résultats des analyses spectroscopiques infrarouges et GC/SM confirment l'aboutissement de la réaction de synthèse de dérivés d'imidazolines. Par contre, celle de leurs

tensioactifs est difficilement identifiée par le spectre GC/SM qui nous a pas permis de caractériser la structure de nos tensioactifs dans les conditions opératoires que nous avons utilisés.

☞ La détermination de concentration micellaire critique nous a permis de caractériser nos tensioactifs qui présentent des propriétés de surface très intéressantes du fait de leur caractère très hydrophobe (la longue chaîne carbonée). Il note aussi que l'étude de la viscosité a permet d'attribuer au changement de forme des macromolécules due à l'augmentation de la taille des micelles à l'intérieur de composés.

## **IV.2. Fonctionnalisation du polysaccharide :**

Nous nous sommes orientés dans une seconde étape vers l'étude de la fonctionnalisation chimique d'un biopolymère. Cette étude consiste à préparer des biopolymère amphiphiles portant un tensioactif avec une structure chimique bien contrôlée dans le but de conférer au nouveau matériau préparé des propriétés originales du tensioactif et du polysaccharide pour des applications bien spécifiques comme agents viscosifiantes dans les domaines pharmaceutique, agroalimentaire, cosmétique etc.....

Notons aussi que le non toxicité des tensioactifs a été mis en évidence dans une étude en parallèle dans le cadre d'un projet de recherche.

La fonctionnalisation du xanthane par notre tensioactif sel imidazolinium de chaîne alkylique (R : C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>) a été réalisée en milieu aqueux par réaction d'éthérification.

### **IV.2.1. Réaction d'éthérification du xanthane :**

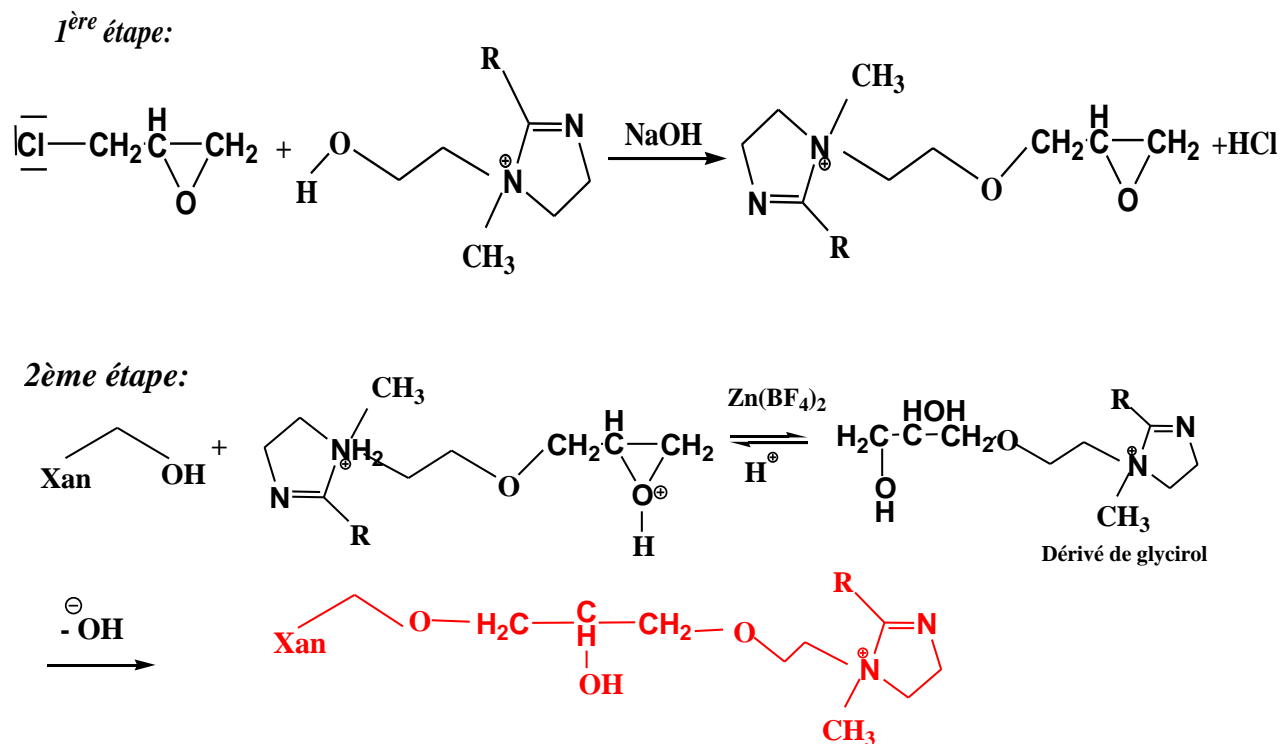
☞ *Le mécanisme :*

La réaction d'éthérification est une voie plus répandue pour fonctionnaliser le polymère. Cette réaction se déroule en deux étapes selon le mécanisme schématisé ci-après.

Dans un premier temps et en l'absence du xanthane, la réaction a été effectuée d'abord par fixation de l'ion imidazolinium sur le noyau d'époxyde (sans ouvrir le cycle) éliminant une molécule d'HCl.

En présence de xanthane, suite à des remarques sur l'ouverture probable des noyaux d'époxydes, on a opté pour l'utilisation d'un catalyseur en milieu acide afin de réaliser une réaction d'hydrolyse, provoquant la formation de dérivés de glycidol. Ensuite, les groupements éthers ont été préparés par remplacement de l'hydrogène sur les groupes

hydroxyles du xanthane avec le dérivé de glycidol obtenu afin d'aboutir au dérivé de xanthane fonctionnalisé.



*Schéma IV.3 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'éthérisation du xanthane.*

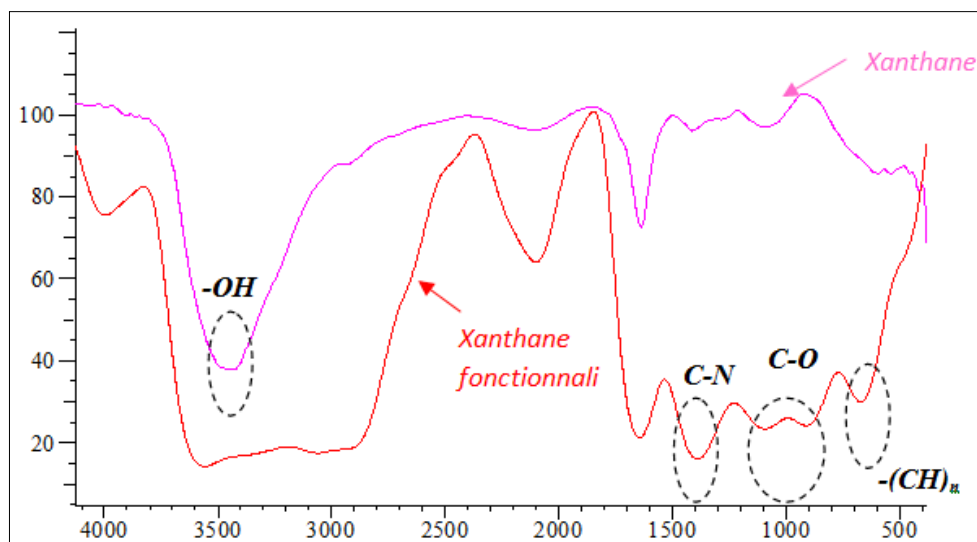
☞ *Caractérisation :*

Le produit obtenu d'après cette réaction, est sous forme de film très fin de couleur blanc. D'après nos observations, la solubilité de polymère après la modification dans l'eau est diminuée comparant avec celle de polymère natif.

## IV.2.2. Etude caractéristique :

➤ **Spectroscopie IR :**

Le spectre IR a été effectué pour comparer aux résultats du xanthane natif et à ceux obtenus à partir de la réaction d'éthérisation (xanthane modifié).



**Figure IV.9 : Spectre IR de xanthane natif et modifié.**

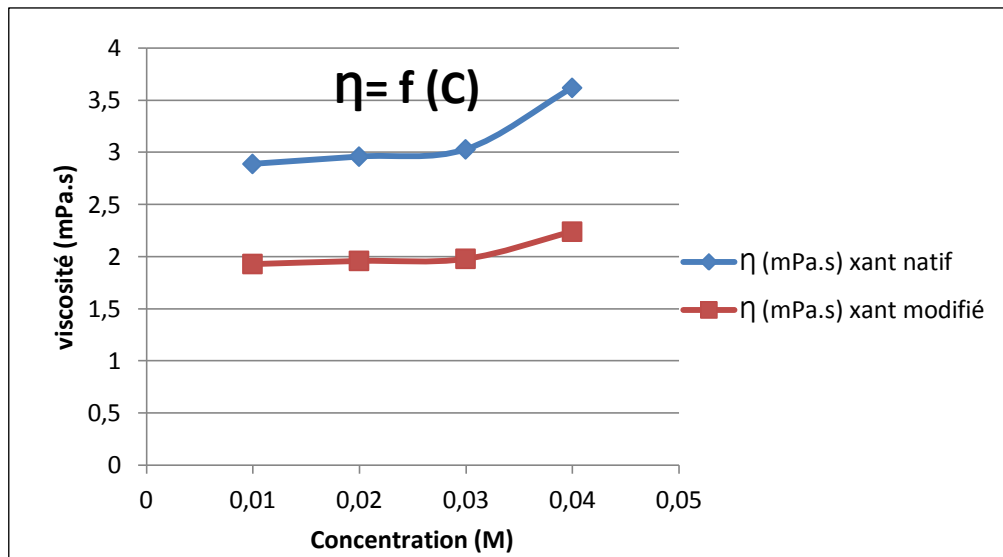
On observe une diminution de la bande d'absorption caractéristique de la vibration d'élongation du groupement hydroxyle (OH). Par ailleurs, on note également l'apparition des bandes d'absorption aux voisinages  $1334,55 \text{ cm}^{-1}$  caractérisé la vibration d'élongation de la liaison (C-N), indiquant de l'existence de cycle d'imidazoline de notre tensioactif. La confirmation des structures des éthers dans le spectre de xanthane modifié a été observé par la bande d'absorption de  $1078,01$  à  $1166,72 \text{ cm}^{-1}$ . Sans oublier la bande de  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent de groupement  $-(\text{CH}_n)$  de la chaîne alkylique de groupement hydrophobe de tensioactif.

➤ **Etude de la viscosité :**

On sera étudier la variation de la viscosité de polymère fonctionnalisé synthétisé en fonction de deux paramètres (la concentration et le pH), comparant avec de polymère natif.

☞ *En fonction de concentration :*

La courbe de variation de la viscosité de nos solutions en fonction de la concentration à  $T= 25 \text{ °C}$  est représentée dans la figure suivante :



**Figure IV.10 : Courbe de variation de viscosité en fonction de la concentration de xanthane natif et modifié.**

D'après ces résultats, on remarque que la valeur de la viscosité du xanthane a augmenté de  $2,89 \text{ mPa.s}$  à une concentration en polymère de  $0.01 \text{ M}$  à  $3,62 \text{ mPa.s}$  à une concentration de  $0.04 \text{ M}$ . Celle du xanthane modifié a augmenté de  $1,93 \text{ mPa.s}$  à  $2,24 \text{ mPa.s}$  à la même concentration. Bien que la viscosité intrinsèque dans l'eau augmente avec l'augmentation de la concentration de polymère. Cependant, les valeurs des viscosités pour le xanthane modifié sont nettement plus faibles en comparaison avec le xanthane non modifié.

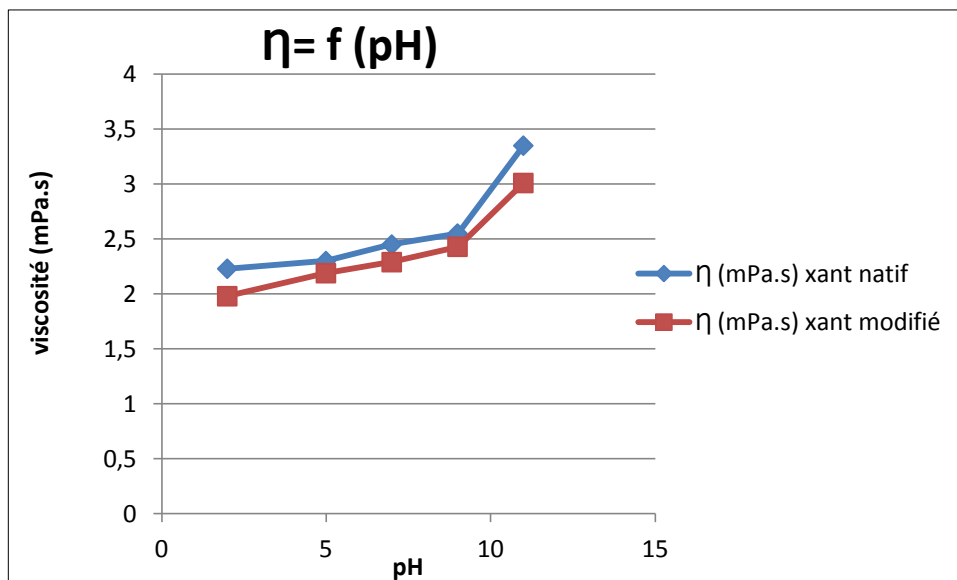
De plus, on peut également constater que la viscosité réduite du polymère modifié s'écarte d'une variation linéaire et commence à augmenter fortement avec la concentration en polymère, indiquant ainsi l'agrégation du polymère en solution aqueuse.

On peut conclure, les changements significatifs de la viscosité qui semblent être dû à la fonctionnalisation du polymère.

#### ☞ En fonction de pH :

La courbe de variation de la viscosité de nos solutions en fonction de pH (acide, base et neutre) à concentration  $0,01\%$  et  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$  est représentée dans la figure suivante :





**Figure IV.11 : Courbe de variation de viscosité en fonction de pH de xanthane natif et modifié.**

D'après l'allure de la viscosité en fonction de pH, on remarque que la viscosité intrinsèque augmente progressivement avec pH (plus fort au pH basique). Cependant, les valeurs de viscosité pour le xanthane modifiés étaient nettement faibles en comparaison de xanthane non modifié.

En conclure, les changements significatives de la viscosité semblent être dû à la fonctionnalisation de polymère.

## **DISCUSSION**

En s'appuyant sur ces résultats, nous nous sommes intéressées de voir la fonctionnalisation chimique d'un polymère d'une part par les analyses spectroscopiques qui ont montré une identification de leur structure par infrarouge. D'autre part, par des études de variation de la viscosité par deux paramètres qui a démontré la présence des interactions intra-inter moléculaires entre les groupements fonctionnalisables. Cette modification chimique nous a permis l'élaboration d'un nouveau polymère amphiphile contenant un tensioactif cationique de classe imidazoline avec des propriétés tensioactives significatives.

### 3) Etude de l'activité antimicrobienne :

Une des applications visées pour le nouveau matériau synthétisé est son utilisation dans le domaine pharmaceutique ou les propriétés viscosifiantes, amphiphiles, non toxicité et l'activité antimicrobienne sont exigées. A cet effet, nous avons testé le rôle antimicrobien de nos produits synthétisés (l'imidazolinium et xanthane fonctionnalisés) sur deux bactéries (*Bacillus Subtilis* et *Staphylococcus aureus*) et un champignon (*penicillium*). Les disques contenant les différentes solutions diluées dans le solvant DMF ont été placés directement à la surface de gélose. Les activités antibactérienne et antifongique ont été ensuite évaluées par la mesure du diamètre des zones d'inhibition, les valeurs obtenues sont illustrées sur le tableau ci-dessous :

#### *L'activité antibactérienne:*

Tableau IV.8 : Etude de l'activité antibactérienne de deux composés synthétisés (Composé (1) : l'imidazolinium, composé (2): xanthane modifié).

Zones d'inhibitions	Solutions		1	2	3	4
	Zones d'inhibitions	Composé 1	<i>Bacillus.S</i>	14	16	17
<i>Staphylococcus. A</i>			14	19	20	21
Composé 2		<i>Bacillus.S</i>	13	18	19	16
		<i>Staphylococcus.A</i>	19	12	-	15

## **L'activité antifongique :**

Tableau IV.9: Etude de l'activité antifongique de deux composés synthétisés (Composé (1) : l'imidazolinium, composé (2): xanthane modifié).

<b>Zones d'inhibitions</b>	<b>Concentration</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	<b>Composé 1</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
	<b>Composé 2</b>	<b>11</b>	<b>-</b>	<b>12</b>	<b>19</b>

Pour l'effet anti bactérien, les résultats montrent que nos molécules ont une spécificité d'action sur la souche *Bacillus Subtilis*. Le meilleur résultat est obtenu avec le tensioactif, avec des zones d'inhibition qui oscillent entre 14 mm et 21 mm.

Pour l'effet antifongique, les résultats obtenus pour les deux composés sont comparables, le tensioactif présent une faible inhibition alors que notre polymère modifié donne de meilleurs résultats avec une zone d'inhibition de 19 mm.

D'après ces résultats en main, on conclure que nos produits synthétisés pourraient jouer un effet antimicrobien et antifongique. En effet, l'activité antibactérienne est spécifique pour notre tensioactif que pour le polymère modifié. Ce dernier a montré une activité antifongique significative.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les dérivés d'imidazolines constituent une classe de tensioactifs ; sujets à de nombreuses études actuelles. Le développement des méthodes de synthèse de ce tensioactif et l'évaluation de ses propriétés physico chimiques est un point de départ intéressant pour envisager des applications potentielles en cosmétologie, détergence, pharmaceutique.

L'objectif de ce travail est d'élaborer un nouveau matériau par greffage du tensioactif synthétisé sur un biopolymère pour conférer à la fois les propriétés gélifiantes et épaississantes de ce dernier et amphiphile du tensioactif au produit de synthèse.

Dans la première étape, la réaction de synthèse du dérivé d'imidazoline à partir de dérivés d'acide gras, s'avère efficace en termes de rendements de synthèse. De plus, leur analyse par spectroscopie infrarouge et GC/SM a mis en évidence la présence de groupements caractéristiques de ces composés en concordance avec la bibliographie. Cette réaction de synthèse présente des avantages indéniables par rapport à la synthèse classique à base d'acide gras.

En s'appuyant sur nos résultats, il est à noter que la concentration micellaire critique a permis de vérifier l'influence de la partie hydrophobe des tensioactifs sur les propriétés de surface. Par ailleurs, la variation spécifique de la viscosité permet d'attribuer aux interactions intra-intermoléculaires des groupements amphiphiles des tensioactifs.

Dans une seconde étape, la fonctionnalisation du biopolymère par le tensioactif synthétisé préalablement Par réaction d'éthérification, les quantités de tensioactif ont été minimisées. Les analyses spectroscopiques ont confirmé leur structure chimique. Les propriétés viscosifiantes de polymère natif ont été comparées à celles du polymère fonctionnalisé. La viscosité intrinsèque réduite, nous a permis confirmer la fonctionnalisation chimique de ce polymère.

Enfin, nous nous sommes ensuite intéressés à l'évaluation des effets antimicrobiens du polymère modifié et de les comparer à celles du tensioactif. Ces effets nous ont permis de conclure que ce biopolymère fonctionnalisé possède une activité biologique particulière pour des applications pharmaceutiques et cosmétiques.

Toutefois, les structures exactes doivent être confirmées par d'autres analyses plus sophistiquées telles que l'analyse par RMN.

La fonctionnalisation des biopolymères ouvre la voie à plusieurs perspectives dans le domaine de la chimie verte qui reste à creuser avec plus de rigueur.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Crouch, R.D., *Synthetic routes toward 2-substituted 2-imidazolines*. Tetrahedron Lett, 2009. **65**: p. 2387-2397.
2. Tyagi, R., Tyagi, V. K., & Pandey, S. K., *Imidazoline and its derivatives: an overview*. Oleo Science, 2007. **56**(5): p. 211-222.
3. Bajpai, D., & Tyagi, V. K. *Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications*. Journal of oleo science,, 2006. **55**: p. 319-329.
4. Bajpai, D., & Tyagi, V. K, *Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications*. oleo science 2006. **55**: p. 323-324.
5. Tyagi, R., Tyagi, V. K., & Pandey, S. K and *Imidazoline and its derivatives: an overview*. 2007. **56**(5)(Journal of Oleo Science): p. 214-215.
6. Tyagi, V.K.B., D., *Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications*. Journal of oleo science, 2006. **55**: p. 323-324.
7. Ferm, R.J., and J. L. Riebsomer, *The Chemistry of the 2-Imidazolines and Imidazolidines*. Chemical Reviews, 1954. **54.4**: p. 603-606.
8. Politzer, I.R., Meyers , A. I., *Aldehydes from 2-benzyl-4, 4,6-trimethyl-5, 6-dihydro-1, 3(4H) oxazine*. Org. Synth, 1971. **51**: p. 24.
9. R.J. Jasinki, J.A.M.a.F.W.V., *Proc. Corrosion*. Electrochem. Soc. , 1986. **63/68**: p. 240.
10. Hofmann, Ber, 1888. **21**: p. 2332.
11. A., L., Ber, 1894. **27**: p. 2952.
12. GENNET, D., *Etude de nouvelles réactions radicalaires: Application à la synthèse d'alcaloïdes*. Ecole Polytechnique X, 2004: p. 51.
13. Oxley, P.S., W. F. J., Chem. Soc, 1947: p. 497.
14. Levesque, G.G., J.-C.; Proust, M., Synthesis, 1981: p. 963.
15. McClelland, E.W.W., L. A. J., Chem. Soc, 1930: p. 1095.
16. Pathan, M.Y.P., V. V.; Pachmase, P. R.; More, S. P.; Ardhapure, S., ARKIVOC, 2006: p. 205.
17. Foces-Foces, C.R.g., M.L., Tetrahedron Lett, 2006. **62**: p. 5868.
18. Patil, K.A.S.a.V., *An efficient solvent-free synthesis of imidazolines and benzimidazoles using K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] catalysis*. Org. Commun, 2012. **5**.



19. Houlihan W. J., B.J.W., Parrino V. A., Kopajtic T. A., Kuhar M., *Med. Chem*, 1996. **39**: p. 4935.
20. Fujioka, H.M., K.; Ohba, Y.; Hiramatsu, A.; Kita, Y., *Tetrahedron Lett*, 2005. **46**: p. 2197.
21. Ishihara, M.T., *Synlett*, 2006: p. 227.
22. Sayama, S., *Synlett*, 2006: p. 1479.
23. Liu, H., & Du, D. , *Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis*. 2009. **351**(4): p. 495.
24. Gogoi, P.K., D., *Tetrahedron Lett*, 2006. **47**: p. 79.
25. Fer M., R., *Chem. Rev*, 1954. **54**: p. 593.
26. J., R.J.L., *Am. Chem. Soc*, 1948. **70**: p. 1629.
27. Am., R.J.L.J., *Chem. Soc*, 1948. **70**: p. 1629.
28. Pachter I.J., R.J.L., *Heterocycles. Org. Chem*, 1950. **15**: p. 909.
29. Morrill, H.L., *Chem. Abstr*, 1950. **45**: p. 3756.
30. Sperber, N.F., R. , *Am., Chem. Soc*, 1953. **75**: p. 2986.
31. Manheimer, H.S., *U.S.Patent 2,528,378*, 1950. **68**(2): p. 773.
32. U., H.S.M., *.S. Patent 2 528 378*, 1950.
33. Ear, G.W., Richmond,J.Med, *Imidazoline Syrfactants. Cationic surfactant. Organic chemistry*, 1955. **266**: p. 575-578.
34. TUSHAR W. THAKARE\*, A.S.R., A.G. DOSHI and A.W. RAUT, *Synthesis, characterization and antimicrobial screening of novel substituted 5-oxo-imidazoline*. *Oriental Journal of Chemistry*, 2010. **26**(3): p. 1025-1030.
35. Cheng, S.-F.W.T.F.Z., *Synthesis of 1-hydroxyethyl-2-alkyl-2-imidazoline and its derivative sulfonate amphoteric surfactant from tall oil fatty acid*. *Wood Research Society*, 2003. **49**: p. 371-376.
36. Weihong Qiao, Z.Z., Qingzhao Shi, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2012. **15**(5): p. 533-539.
37. Witt, G.U.U, R.S.H.J.S.S., *Germ. Offen*, 1994. **154**(4): p. 240
38. Preston, P.N., *Synthesis, reactions, and spectroscopic properties of benzimidazoles*. *Chem. Rev*, 1974. **74**: p. 279-314.
39. Hayashi, T.K., E.; Soloshonok, V. A.; Uozumi, Y., *Erythro-Selective aldol-type reaction of Nsulfonylaldimines with methyl isocyanoacetate catalyzed by gold(I)*. *Tetrahedron Lett*, 1996. **37**: p. 4969-4972.

40. Meidute-Abaraviciene, S.M., H.; Lundquist, I.; Salehi, A., *Imidazoline-induced amplification of glucose- and carbachol-stimulated insulin release includes a marked suppression of islet nitric oxide*

*generation in the mouse. Acta Physiol*, 2009. **195**: p. 375-383.

41. Ueno, M.I., K.; Sugita, T.; Takata, I.; Takeshita, M. , *Effect of a novel anti-rheumatic drug, TA-383, on type II collagen-induced arthritis. Int. J. Immunopharmacology*, 1995. **17**: p. 597-603.

42. Sun, M.W., X. Chen, J.; Cai, J.; Cao, M.; Ji, M., *Design, synthesis, and in vitro antitumor evaluation of novel diaryl ureas derivatives. Eur. J. Med. Chem. , 2010. 45*: p. 2299-2306.

43. Touzeau, F.A., A.; Guillaumet, G.; Scalbert, E.; Pfeiffer, B.; Rettori, M. C.; Renard, P.; Merour, J.Y., *Synthesis and biological evaluation of new 2-(4,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl)-3,4-dihydro-2H-1,4-*

*benzoxazine derivatives. J. Med. Chem*, 2003. **46**: p. 1962-1979.

44. Navarrete-Vázquez, G.R.-V., M. M.; Yépez-Mulia, L.; Meléndez, V.; Gerena, L.; and A.C. Hernández-Campos, R.; Hernández-Luis, F., *Synthesis and antiprotozoal activity of some 2-(trifluoromethyl)-1H-benzimidazole bioisosteres. Eur. J. Med. Chem*, 2006. **41**: p. 135-141.

45. R., M.D.D.H.F.L.R.R., *Med Chem*, 1976. **19**: p. 1382.

46. J, D.B.L.P.R.J.-M.T.D., *Imidazoline derived amphotoacetates surfactants of higher purity, and processes for their preparation SureChem*, 2004.

47. Tyagi, V.K.B., D., *Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications. Journal of oleo science*, 2006. **55**: p. 323-327.

48. BENHATHAT, A., *synthèse des tensioactifs de la classe des Imidazolines. Université M'hamed Bougara de Boumerdes ( Faculté des hydrocarbures et de la chimie) 2006*: p. 68.

49. Philip L. Chao, A.G.C. and K.R. Hinson, *Notice of Proposed Rulemaking: PPPA Rule Requiring Child-Resistant Packaging for Imidazolines. Mary A. House, Attorney, OGC*: p. 36.

50. BELLMONT, B.a.M., R., *A pharmacological study of substances with a greater vascular activity than adrenaline. Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 1945. **5**: p. 178-189.

51. HARTMAN, M.a.I., HANS, *Chemische Konstitution und pharmacologische Wirksamkeit von in 2-Stellung substituierten Imidazolen*. Arch. Expt. Path. U. Pharmacol, 1939. **192(2)**: p. 141-154.
52. WELLMAN, R.H.a.M., S. E. A. . I., *Glyoxalidine derivatives as foliage fungicides*. Laboratory studies. Contr. Boyce Thompson Inst., 1945. **14**: p. 151-160.
53. THURSTON, H.W., JR., HARRY, J. B., LEWIS, F. H., GROVES, A. B., and TAYLOR, C. F., *Glyoxalidine derivatives as foliage fungicides. II. Field studies*. Contr. Boyce Thompson Inst. , 1945. **14**: p. 161-171.
54. Gancet, C., *Inhibiteurs de corrosion peu toxiques et biodegradables*. IFI CLAIMS Patent Services, 2011(EP2334647 A1).
55. Koschella, T.H.T.L.A., *Esterification of Polysaccharides*. Springer LaboratoryManuals in Polymer Science, 2006: p. 5-15.
56. Klemm D, S.H.-P., Heinze T., *Cellulose: Biopolymers. Polysaccharides II*. 2002. **6**: p. 275.
57. Peter MG () . In: De Baets S, V.E., Steinbüchel A, *Chitin and chitosan from animal sources: Biopolymers. Polysaccharide II*. 2002. **6**: p. 481.
58. Taylor C, C.N., Carbohydr Res, 1985. **137(1)**.
59. Brudieux, V., *Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques*. Ecole Doctorale n° 258 Sciences-Technologie-Santé, 2007.
60. REBIERE, J., *DISSOLUTION DE LA MATIÈRE LIGNOCELLULOSIQUE DANS LES LIQUIDES IONIQUES*. UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, 2012.
61. W. Banks, C.T., *Greenwoud Univ. Press, Edinburg*, 1975.
62. A. Sarko, P . Zugenmaier, *Crystal of amylose and ist derivatives Fiber diffraction methods*. ACS Symposium Series, 1980. **141**: p. 459-482.
63. J., W.R.a.B., *Industrial gums Polysaccharides and their derivatives*. Academic Pres, 1993: p. 427-459.
64. Dubreucq G., D.B.a.F.B., *Structure determination of a novel uronic acid residue isolated from the exopolysaccharide produced* Carbohydr. Res, 1996. **290**: p. 175-81.
65. ROGER, O., *Etude d'oligosaccharides bioactifs issus d'exopolysaccharides bactériens : obtention, caractérisation et relation structure/fonction*. Université Paris 13, 2002: p. 14-16.
66. RUFF, Y., *BIOPOLYMERES DYNAMIQUES: OLIGO- ET POLYSACCHARIDES*. UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG, 2008: p. 43-46.

67. RUFF, Y., *BIOPOLYMERES DYNAMIQUES: OLIGO- ET POLYSACCHARIDES*. UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG, 2008: p. 47-49.
68. V.R. Sinha, R.K., *Polysaccharides in colon-specific drug delivery*. Int. J. Pharm, 2001. **224**: p. 19-38.
69. Zonghua Liu, Y.J., Yifei Wang, Changren Zhou , Ziyong Zhang, *Polysaccharides-based nanoparticles as drug delivery systems*. Advanced Drug Delivery Reviews 2008. **60**: p. 1650-1662.
70. J.W. Lee, J.H.P., J.R. Robinson, *Bioadhesive-based dosage forms: the next generation*. Pharm. Sci, 2000. **89**: p. 850-866.
71. Chenite A, C.C., Wang D, Combes C, Buschmann MD, Hoemann CD, Leroux JC, Atkinson BL, Binette F, Selmani A.; *Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ*. Biomaterials, 2000. **21**: p. 2155-2161.
72. Mumper RJ, H.A., Puolakkainen PA, Bouchard LS, Gombotz WR. s. J., *Calcium-alginate beads for the oral delivery of transforming growth Control*. Release, 1994. **30**: p. 241-251.
73. GARON-LARDIERE, S., *Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge*. UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE, 2004
74. S Collic-Jouault, P.Z., D Helley, J Ratiskol, C Siquin, A.M Fischer, J Guezennec, *Les polysaccharides microbiens d'origine marine et leur potentiel en thérapeutique humaine*. Pathologie Biologie, 2004. **52**(3): p. 127-130.
75. Koschella, T.H.T.L.A., *Esterification of Polysaccharides*. Springer LaboratoryManuals in Polymer Science, 2006.
76. MIAO, X., *Hydrophobically modified derivatives of polysaccharides*. Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV-CNRS), 2011.
77. Koschella, T.H.T.L.A. and *Esterification of Polysaccharides*. Springer LaboratoryManuals in Polymer Science., 2006: p. 40-46.
78. Koschella, T.H.T.L.A., *Esterification of Polysaccharides*. Springer LaboratoryManuals in Polymer Science, 2006: p. 74-76.
79. Takaragi A, M.M., Miyamoto T, Liu HQ, Zhang LN, *Cellulose*. 1999. **6**: p. 93.
80. HA, S., *Angew Chem*, 1962. **74**: p. 407.
81. Hussain MA, L.T., Heinze Th, *Polym News*, 2004. **29**: p. 14.
82. Vaca-Garcia C, B.M., Gaset A, WO 2000050493 CAN 2000. **133**: p. 194826.
83. R, D., *Cellulose (Dordrecht, Netherlands)* 2004. **11**: p. 255.
84. Mustafa A, D.A., Marawan A, *Starch/Staerke*. 1970) **22**: p. 17.

85. Tester RF, K.J.W., *Starch*. In: *De Baets S, Vandamme EJ, Steinbüchel A (eds) Biopolymers. Polysaccharides II*. 2002: p. 381.
86. CR, W., *Regenerated cellulose*s. Encyclopedia of Chemical Technology, 1993. **10**: p. 696.
87. Nakano T, D.W., Ozimek L, *Proteoglycans (glucosaminoglycans/mucopolysaccharides)*. 2002. **6**: p. 575.
88. Koschella, T.H.T.L.A. and *Esterification of Polysaccharides*. pringer LaboratoryManuals in Polymer Science, 2006: p. 130.
89. WADSWORTH, L.C.a.D., D., *Cellulose esters"*, in *Cellulose Chemistry and Its Application*. 1985: p. 344-362.
90. Modi, J.J., *Hydrophobically modified polysaccharide in anhydrous antiperspiral products*. Wood Research Society, 2000. **00**: p. 35412.
91. Zody, G.M.M., M. E., *Hydrophobically modified hydroxyethyl ethers of polygalactomannan*. CA2023215, 2001.
92. Beheshti, N.B., H.; Zhu, K.; Kjøniksen, A.; Knudsen, K. D.; Pamies, R.; Hernandez Cifre, J. G.; García De La Torre, J.; Nyström, B. and . *Characterization of interactions in aqueous solutions of hydroxyethylcellulose and its hydrophobically modified analogue in the presence of a cyclodextrin derivative*. Physical Chemistry, 2006. **110**: p. 6601-6608.
93. Miyajima, T.K., T.; Kita, K.; Kamitani, H.; Yamaki, K., *Polysaccharide derivative, and preparation process and use thereof*. US 5891450, 1999.
94. Molteni, G.P., U. C.; Khan, R. A., *Carboxymethyl cellulose ethers having, as substituents, long chain groups*. 1997. **97**: p. 31950.
95. 16. Blasutto, M.D., F.; Milost, R.; Painte, T. J., *Novel cellulosic ethers with low degrees of substitution - I. Preparation and analysis of long-chain alkyl ethers*. Carbohydrate Polymers, 1995. **27**: p. 53-62.
96. MIAO, X., *Hydrophobically modified derivatives of polysaccharides*. Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV-CNRS), 2011: p. 12.
97. Molteni, G.N., C.; Cesaro, A.; Pricl, S., *Modified galactomannans and process for their preparation*. EP0323627 A2, 1989.
98. Chiewpattanakul, P.C., R.; Vanderesse, R.; Thanomsub, B.; Marie, E., *Design of polymeric nanoparticles for the encapsulation of monoacylglycerol*. Colloid Polym Sci, 2010. **288**: p. 959-967.
99. Landoll, L.M., *Modified nonionic cellulose ethers*. US 4228227, 1980.

100. Durand, A.D., E., *Neutral amphiphilic polysaccharides: chemical structure and emulsifying properties*. Colloid. Polym. Sci, 2006. **284**: p. 536-545.
101. Just, E.K.M., T. G.; Sua, A. C., *Alkyaryl hydrophobically modified cellulose ethers*. EP 0426086A1, 1990.
102. Phelps, M.A.M., M. E. y., *Hydrophilic-hydrophobic derivatives of polygalactomannans containing tertiary amine functionalit*. US 5256651, 1993.
103. MIAO, X., *Hydrophobically modified derivatives of polysaccharide*. Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV-CNRS), 2011: p. 17.
104. Mlčochová, P.H., V.; Steiner, B.; Bystrický, S.; Kooš, M.; Medová, M.; Velebný, V., *Preparation and characterization of biodegradable alkylether derivatives of hyaluronan*. Carbohydrate Polymers, 2007. **69**: p. 344-352.
105. Beheshti, N.B., H.; Zhu, K.; Kjøniksen, A.; Knudsen, K. D.; Pamies, R., *Characterization of interactions in aqueous solutions of hydroxyethylcellulose and Physical Chemistry B*, 2006. **110**: p. 6601-6608.
106. Zemke-White, W.L.O., M., *Word seaweed utilization An end-of-century summary*. Applied Physiology, 1999. **11**: p. 369-376.
107. GARON-LARDIERE, S., *Etude structurale des polysaccharides pariétaux* ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIÈRE, DE L'INFORMATION ET DU VIVANT, 2004.
108. ANGONE, S.A., *Extraction des polysaccharides hémicellulosiques de la paroi des feuilles de Laportea aestuans (Fleurya aestuans) et activité immunostimulante*. ScienceSud N°3, 2010.
109. R. Breslow, S.D.D., *Biomimetic Reactions Catalyzed by Cyclodextrins and Their Derivatives*. Chem. Rev, 1998. **98**: p. 1997-2011.
110. Weiner R, L.S., Quintero E., *Structure, function an immunochemistry of bacterial exopolysaccharides*. Ind. Microbiol, 1995. **15**: p. 339-346.
111. Jansson PE, K.L., Lindberg B., *Structure of the extracellular polysaccharide from Xanthomonas campestris*. Carbohydr Res, 1975. **45**: p. 275-82.
112. Pandey, S.K.T., R., Tyagi, V. K., *Imidazoline and its derivatives: an overview*. Oleo Science, 2007. **56**(5): p. 216.
113. Melton LD, M.L., Rees DA, Sanderson GR., *Covalent structure of the extracellular polysaccharide from Xanthomonas campestris: evidence from partial hydrolysis studies*. Carbohydr Res 1976. **46**(2): p. 245-57.

114. PARENTEAU, M., *Application de l'absorptiométrie UV multi-Longueurs d'onde au dosage des détergents anioniques dans les eaux naturelles et résiduaires.* . L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES, 1997: p. 24-26.
115. JACOB, V., *Chromatographie en Phase Gazeuse Couplée à la Spectrométrie de Masse.* V.JACOB IUT de Chimie de Grenoble, 2010: p. 47.
116. Celiktas, O.Y., Hames Kocabas, E.E., Bedir, E., Vardar Sukan, Food Chem, 2007. **100**: p. 553-559.

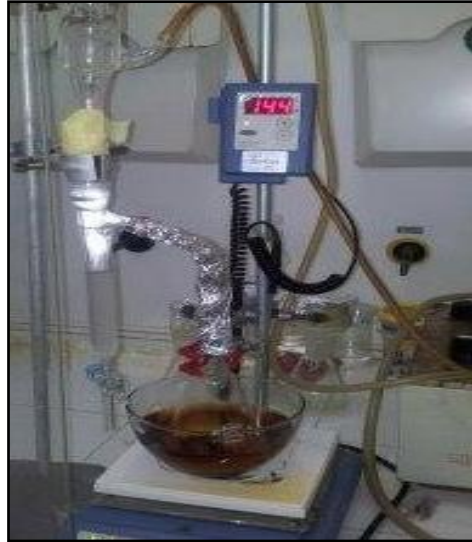
# *LES ANNEXES*

---



## LES ANNEXES

❧ *L'annexe I : Montage expérimental.*



*Dean-Stark qui sert à récupérer l'eau formée :*



☞ *L'annexe II : Les produits obtenus.*



*2-Alkyl-2-imidazoline*



**Sel de l'imidazolinium**



*Xanthane modifié*

❧ *L'annexe III : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/MS.*

✓ *Condition chromatographique :*

Colonne : RTX-5MS, 60mX0, 25mm IDX0, 25 µm.

Programmation température : 100°C pendant 5min augmentation de la température jusqu'à 290°C par palier de 8°C/min, 290°C pendant 10min.

Gaz vecteur : He2 1ml/min.

Température de l'injecteur : 250°C.

✓ *Condition masse :*

Scanning de 25 à 500 en EI+ (impacte électronique)

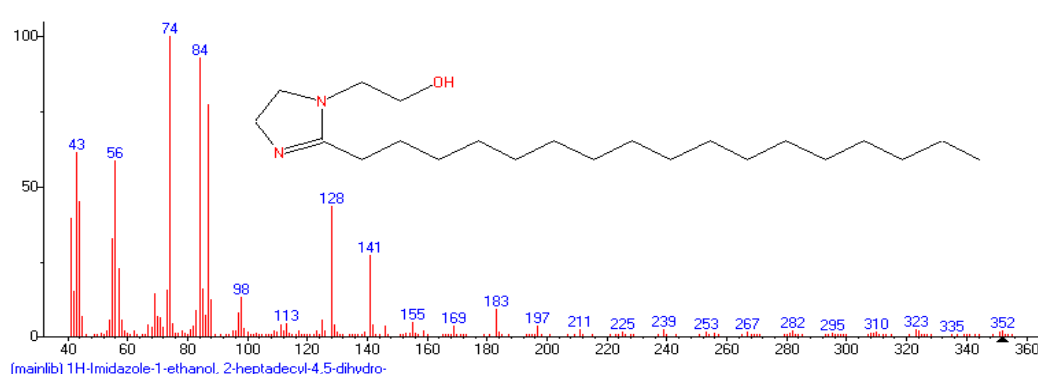
Température de la source : 200°C.

✓ Identification du pic aux temps de rétention de 2-alkyl-2-imidazoline par les bibliothèques du GC/MS :

Identification du pic = TR= 20.47 mn par les bibliothèques du GC/MS

Hit	REV	Compound Name	Formula	M.W.
1	852	1-(2-HYDROXYETHYL)-2-UNDECYLIMIDAZOLINE \$\$\$ 1-(2-HYDROXYETHYL) 2-U	C18H32ON2	268
2	722	5-ISOPROPYL-2(5H)-FURANONE	C7H10O2	126
3	598	2-(8-HEPTADECENYL-1-[BETA.-HYDROXYETHYL])-2-IMIDAZOLINE	C22H42ON2	350
4	592	2-(3-OXOBUTYL)PYRROLIDINE-1-CARBOXYLIC ACID, METHYL ESTER	C10H17O3N	199
5	591	2-(3-OXO-BUTYL)-PYRROLIDINE-1-CARBOXYLIC ACID METHYL ESTER	C10H17O3N	199

Spectre de la bibliothèque :

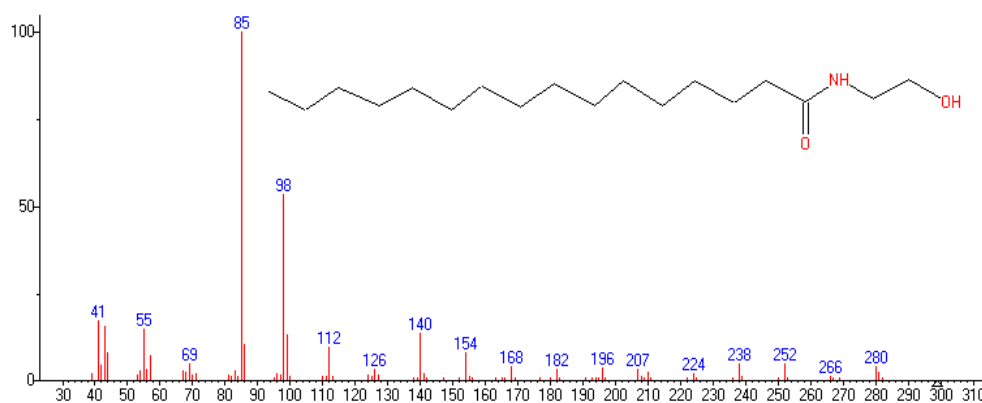


✓ Identification du pic aux temps de rétention de l'imidazolinium par les bibliothèques du GC/MS :

- Identification du pic a TR= 14.69 mn par les bibliothèques du GC/MS :

Hit	REV	Compound Name	Formula	M.W.
1	825	PALMIDROL	C18H37O2N	299
2	767	DODECANAMIDE, N-(2-HYDROXYETHYL)- (CAS) \$\$\$ N-(2-HYDROXYETHYL)-LA	C14H29O2N	243
3	762	DECANAMIDE, N-(2-HYDROXYETHYL)- (CAS) \$\$\$ N-(2-HYDROXYETHYL)-DECA	C12H25O2N	215
4	760	DECANAMIDE, N-(2-HYDROXYETHYL)-	C12H25O2N	215
5	749	OCTANAMIDE, N-(2-HYDROXYETHYL)- (CAS) \$\$\$ N-(2-HYDROXYETHYL)-OCTA	C10H21O2N	187

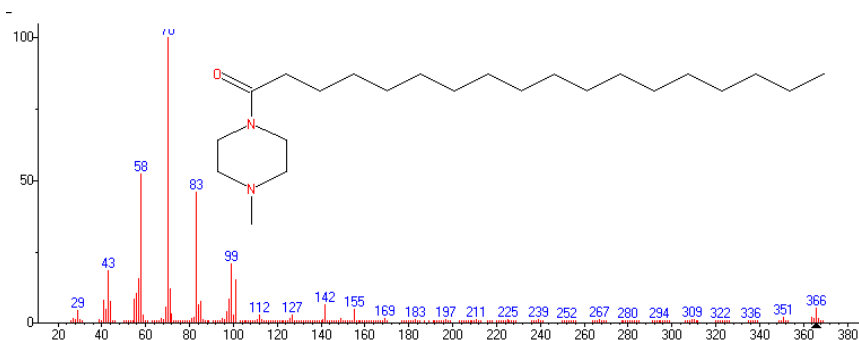
Spectre de la bibliothèque de Palmidrol :



Identification du pic a TR= 20.15 mn par les bibliothèques du GC/MS

Hit	REV	Compound Name	Formula	M.W.
1	894	PIPERAZINE, 1-METHYL-4-(1-OXOOCTADECYL)-	C23H46ON2	366
2	894	PIPERAZINE, 1-METHYL-4-(1-OXOOCTADECYL)-	C23H46ON2	366
3	823	1-ACETYL-4-METHYLPIPERAZINE	C7H14ON2	142
4	816	2-ETHYL-5,5-DIMETHYLPYRAZOLIDIN-3-ONE	C7H14ON2	142
5	807	1-METHYL-4-(2-DIMETHYLAMINOETHYL)PIPERAZINE \$\$ N-METHYL-N'-(DIMET	C9H21N3	171

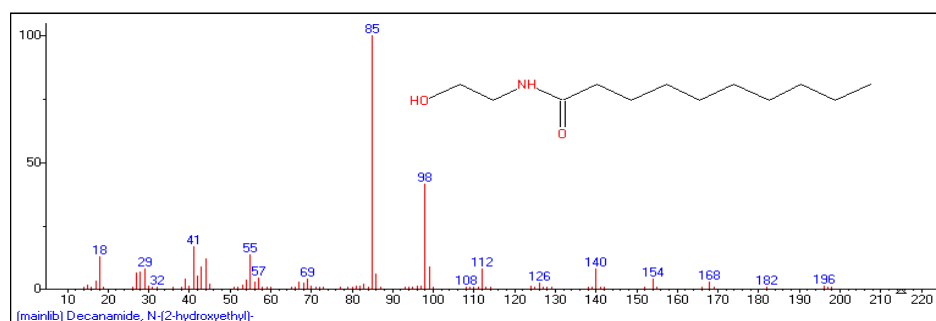
Spectre de la bibliothèque de pipérazine:



• Identification du pic a TR= 17.44 mn par les bibliothèques du GC/MS :

Hit	REV	Compound Name	Formula	M.W.
2	925	9-OCTADECENAMIDE, (Z)- (CAS) \$\$ OLEOAMIDE \$\$ OELIC ACID AMIDE \$\$ OL	C18H35ON	281
3	923	OCTADECANAMIDE	C18H37ON	283
4	907	TETRADECANAMIDE	C14H29ON	227
5	899	DODECANAMIDE (CAS) \$\$ 41 \$\$ AMIDE KK \$\$ LAURAMIDE \$\$ DODECAMIDE \$	C12H25ON	199
6	897	DODECANAMIDE (CAS) \$\$ 41 \$\$ AMIDE KK \$\$ LAURAMIDE \$\$ DODECAMIDE \$	C12H25ON	199

Spectre de la bibliothèque de Dodecanamide, N-(2-hydroxyéthyl) :



🔗 L'annexe IV : les tableaux expérimentaux

C (I)	0,0793	0,157	0,234	0,310	0,384	0,458	0,5303	0,601	0,671
Composé(A) (R : C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> )	20,6	35,6	50	64	76,1	89,9	106,3	105,4	118,3
Composé(B) (R : C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> )	16	30,4	42,9	57,3	71,2	86,4	95,3	110,2	121,6

▮ L'évaluation de la concentration micellaire critique :

<b>C (l)</b>	0,740	0,808	0,875	0,942	1,007	1,071	1,134	1,197	1,258	1,319	1,379
<b>Composé(A)</b> <b>(R : C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)</b>	137,6	142,7	158,6	171,2	187,3	199	210	222	240	252	263
<b>Composé(B)</b> <b>(R : C<sub>1</sub>H<sub>35</sub>)</b>	135	145,6	155,8	165,3	176,4	187,5	196,6	207	212	228	234

▮ Etude de la viscosité de xanthane et xanthane fonctionnalisé en fonction de la concentration :

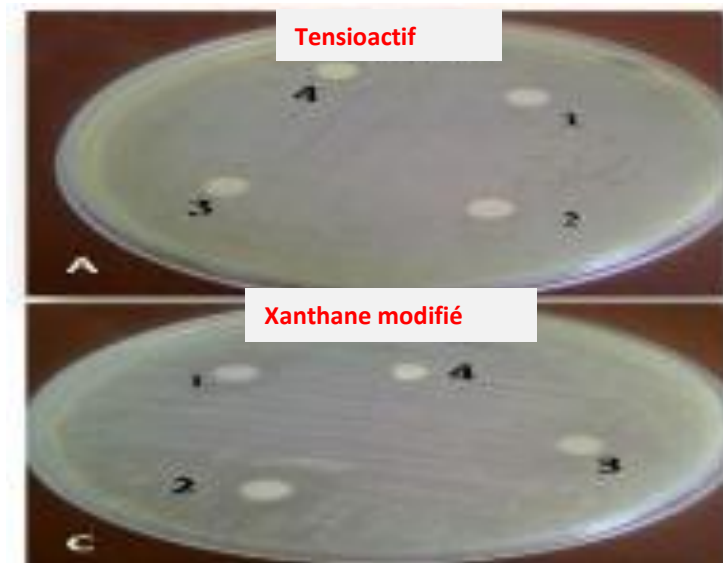
Concentrations	0,01	0,02	0,03	0,04
<b>η (mPa.s)</b> <b>(Xanthane)</b>	2,89	2,96	3,03	3,62
<b>η (mPa.s)</b> <b>Xanthane</b> <b>fonctionnalisé</b>	1,93	1,96	1,98	2,24

▮ Etude de la viscosité de xanthane et xanthane fonctionnalisé en fonction de pH :

<b>pH</b>	2	5	7	9	11
<b>η (mPa.s)</b> <b>(Xanthane)</b>	2,23	2,3	2,45	2,55	3,35
<b>η (mPa.s)</b> <b>(Xanthane</b> <b>fonctionnalisé)</b>	1,98	2,19	2,29	2,43	3,01

☞ L'annexe V : Évaluation de l'activité microbienne.

☞ Photographies montrant des zones d'inhibition de l'effet antibactérien :



**Bacillus subtilis Staphylococcus aureus**



**Staphylococcus aureus**

☞ Photographies montrant des zones d'inhibition de l'effet antifongique :

