

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie Des Procédés

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie industrielle

DISPERSION AQUEUSE DES NANOTUBES DE CARBONE PAR DU XANTHANE

FONCTIONNALISE

Par

Abdelhak SKENDER

Devant le jury composé de :

H. Khalaf	Professeur, U. de Blida	Président
A. Tazarouti	Professeur, USTHB, Alger	Examinatrice
T. Ahmed Zaid	Professeur, ENP Alger	Examineur
S. Moulay	Professeur, U. de Blida	Examineur
A. Hadj-Ziane-Zafour	Professeur, U. de Blida	Directrice de thèse
E. Flahaut,	HDR, CIRIMAT Toulouse III France	Co-directeur de thèse

Blida, avril 2016

Dédicaces

A la lumière, au premier rayon du soleil, j'ai fermé les yeux et fait un vœu :

A mon regretté père Mansour et ma très chère Mère Khadija qui n'ont cessé de m'aider, et de m'encourager durant toute ma vie. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut, et tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude et la reconnaissance.

Je leur dédie ce modeste travail en témoignage de mon profond amour.

A ma très chère femme Nadia

A mes sœurs Djamila, Fatima et Samia et ma regrettée Wahiba et son mari Mohamed.

A mes Frères

A mes futurs enfants.

A mes nièces et mes neveux.

A tous les scientifiques qui ont sacrifié leur vie pour la science

Merci à tous

Avant Propos

A commencer par Dieu, qui a pris toutes les dispositions pour que cette thèse soit achevée et en son temps.

Comme l'occasion m'en est donnée, je vais profiter de ces quelques lignes pour exprimer ma gratitude envers les personnes qui ont permis à cette thèse d'être ce qu'elle est et mon affection pour ceux qui ont été à mes côtés et qui m'ont soutenu au cours de ces années.

Cette thèse est l'aboutissement des années de recherche passées. Elle n'aurait pas vu le jour sans le concours ni le soutien de nombreuses personnes.

Le travail de recherche, a été réalisé au Laboratoire de Génie Chimique de l'université Blida 1 et au CIRIMAT, Université Paul Sabatier Toulouse III dans le cadre d'un Projet de coopération Algéro-Français PHC TASSILI. Je remercie vivement les personnes des deux parties Algérienne et Française qui ont mis à notre dispositions les moyens matériels et ont facilité les procédures administratives pour nos déplacements.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à ma directrice de thèse M^{me} Amel Hadj-Ziane-Zafour, Professeur à l'université Blida 1, pour l'accueil au sein de son équipe, pour ses précieux conseils et son aide et pour m'avoir orienté pour la réalisation de ce modeste travail, et m'avoir fait profiter de son expérience, pour ses encouragements et sa compréhension, et pour m'avoir toujours poussé à donner le meilleur de moi-même. Son soutien m'a été précieux lors des périodes de découragement survenues lors de cette thèse.

Je voudrais exprimer aussi toute ma reconnaissance, et adresser ma profonde gratitude à mon co-directeur de thèse Dr Emmanuel Flahaut, HDR au Centre de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse et Directeur de recherches au CNRS pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire, pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Je le remercie énormément à la fois pour les conseils et les orientations, pour l'esprit scientifique et les qualités d'écoute, tout en me laissant toute l'autonomie dans la réalisation de mes travaux. Merci de m'avoir fait bénéficier de votre compétence Emmanuel.

Je remercie en premier lieu les deux chefs des laboratoires Pr. H. Khalaf de Blida et Dr. Francis Maury du CIRIMAT de Toulouse, sans oublier Pr Christophe Laurent, Dr Anne-Marie Galibert, Dr Brigitte Soula et Dr Alicia Weibel, membres de l'équipe NNC.

Je suis très reconnaissant envers les membres du Jury H. Khalaf, Professeur à l'université de Blida pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de le présider ainsi que les membres examinateurs : Pr A. Tazarouti de l'USTHB, Pr T. Ahmed Zaid de l'ENP d'Alger et Pr S. Moulay de l'université Blida.

Je les remercie tous d'avoir accepté de juger ce modeste travail et pour l'intérêt porté à l'égard de ma recherche. J'admire sincèrement chaque membre de mon jury ; l'intérêt et l'enthousiasme qu'ils ont manifesté à propos de ce travail qui restera à jamais une des plus grandes fiertés de ma vie, où ils ont su, chacun à sa manière, apporter une pierre à l'édifice, par la lecture minutieuse du manuscrit, toutes les remarques et toutes les discussions intéressantes seront une richesse pour moi.

Je ne saurais oublier de remercier très chaleureusement toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de connaître au cours de ces années, et avec qui j'ai passé des moments agréables au CIRIMAT, à Marie-Claire Barthélémy pour sa disponibilité, son organisation et sa joie de vivre. Merci aux deux bricoleurs du CIRIMAT, Abderhamane Brahmi et Pierre Gabaix. Merci à Nabila Smahi et Isabelle Sévigné, secrétaires hors-pairs, toujours accueillantes, souriantes, disponibles et efficaces.

J'adresse également mes remerciements à mon ami Vincent Baylac, pour sa disponibilité et pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation expérimentale au LGC et sa contribution à la reproductibilité des mesures.

Mes remerciements vont également à Marc Vedrenne et Pierre Lavedan du service de RMN, pour leur précieuse aide au quotidien, leur rigueur et leurs suggestions toujours pertinentes pour la réalisation des analyses RMN.

Je remercie vivement Monsieur Moulai-Mostefa Nadji, Professeur à l'université de Médéa et Dr Hadj-Sadok Abdelkader, Maître de Conférences A à l'université de Blida pour les conseils et suggestions sans oublier l'ensemble des enseignants qui m'ont guidé tout au long de ma carrière scientifique.

Je remercie plus particulièrement mes amis Naceur wahib, Professeur à l'université de Blida et Djalab Abdelkader enseignant chercheur à l'université de Blida pour tous les bons moments que nous avons partagé ensemble durant nos séjours au CIRIMAT à Toulouse.

Enfin, il est difficile de faire des remerciements complets représentatifs et exhaustifs, alors je tiens juste à souligner quelques points, j'ai apprécié de travailler avec tous le monde, Merci à chacun pour la disponibilité, la compétence et d'avoir débloqué de nombreuses situations difficiles.

Skender Abdelhak

ملخص

البوليميرات الطبيعية بسبب وفرتها، تحللها الطبيعي وتوافقها الحيوي هي بديلة للبوليميرات الصناعية. من بين هذه البوليميرات الطبيعية من عائلة السكريات: صمغ الزانتان، إن قدرته على استقرار نظم التفرقة ، والسيطرة على الخصائص الفيزيائية هو المفتاح الذي يفتح المجال الواسع في استعماله في طيف واسع.

الهدف من هذه الدراسة هي إذن تغيير كيميائي بمركبات كارهة للماء لصمغ الزانتان، وذلك من أجل تفريق الأنابيب الكربونية في الماء.

أظهرت النتائج التجريبية بأن المشتقات الصادرة من التغيير الكيميائي لصمغ الزانتان لها القدرة على تفريق الأنابيب الكربونية بنسبة 0.02% ومجال واسع من pH حتى نسبة من الملح تصل إلى 0.3% .

كلمات مفتاحية: أنابيب كربونية، تفاعل ، السكاريد، تشتت، اللزوجة

RESUME

Les biopolymères en raison de leur biocompatibilité, leur abondance et biodégradabilité sont une alternative intéressante aux polymères synthétiques concernant leur utilisation dans des domaines variés. Parmi ces biopolymères de la famille des polysaccharides les plus utilisés: la gomme xanthane ; son aptitude à stabiliser les systèmes dispersés et donc la clef qui ouvre son très large spectre d'application. Sous certaines conditions, la maîtrise de ces propriétés constitue un enjeu majeur tant d'un point de vue académique qu'industriel. Ainsi, une fonctionnalisation chimique de cette macromolécule, se révèle une approche très employée qui permettra l'obtention des dérivés possédant des propriétés singulières. L'objectif s'oriente intrinsèquement vers une fonctionnalisation chimique de la gomme xanthane qui semble être un bon candidat pour stabiliser les NTCs en phase aqueuse, qui présentent un caractère extrêmement hydrophobe. Nous avons donc opté pour une substitution nucléophile sur la chaîne latérale macromoléculaire du xanthane par des groupements hydrophobes ayant un noyau aromatique (anhydride phtalique, diphenyle anhydride maléique, epichloridrine/phénol) pour disperser les NTCs en phase aqueuse. Il semble admis que le noyau aromatique interagit fortement avec la surface des nanotubes, ce qui empêche donc leur agglomération. Nos résultats expérimentaux ont montré que les nanotubes de carbone bis-parois (DWCNTs) à 0,02% (% massique) sont mis en suspension par les trois dérivés de biopolymères issus de la dérivation du xanthane, pour une large gamme de pH, et des pourcentages de sel jusqu'à 3%, où le mécanisme d'interaction prépondérant à la stabilisation des suspensions est modulé essentiellement par des interactions hydrophobiques entre le noyau aromatique des groupements greffés des dérivés biopolymères et la surface des DWCNTs.

Mots clefs : Nanotube de carbone, Interaction, Polysaccharide, Dispersion, Viscosité.

Abstract

Biopolymers due to their biocompatibility, biodegradability and their abundance are an interesting alternative to synthetic polymers for use in various fields. Among these biopolymers of the family of polysaccharides: xanthan gum; its ability to stabilize the dispersed systems is therefore, the key that opens its broad spectrum of applications. Under some conditions, the control of these properties is a major drawback from an academic point and industrial one. Thus, chemical functionalization of the macromolecule reveals an approach that will allow obtaining new derivatives possessing unique properties. The objective is intrinsically oriented to chemical functionalization of xanthan gum, which appears to be a good candidate to stabilize the CNTs in aqueous phase having a highly hydrophobic character. So, we opted a nucleophilic substitution of the macromolecule on the side chain of xanthan with hydrophobic groups having an aromatic ring (phthalic anhydride, diphenyl maleic anhydride, epichlorohydrin / phenol) to disperse the CNTs in aqueous phase. It seems accepted that the aromatic ring interacts strongly with the surface of the nanotubes, thereby preventing their agglomeration. Our results have shown that the double-wall carbon nanotubes (DWCNTs) at 0.02% (% weight) have been individualized in water by the three derivative of the xanthan, for a wide range of pH, and salt percentage up to 3%, where the interaction's mechanism to the stabilization of the suspensions is modulated largely by hydrophobic interactions between the aromatic ring of grafted groups of the compounds from the xanthan derivation and the surface of DWCNTs.

Keywords: Carbon nanotube, Polysaccharide, Interaction, Dispersion, Viscosity

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

NTCs	: les nanotubes de carbone
CFC	: cubique à face centrées
SWCNTs	: les nanotubes de carbone mono-feuillet
Θ	: angle d'hélicité
Φ	: le diamètre du tube
C_h	: le vecteur de chiralité
MWCNTs	: les nanotubes de carbone multi-feuillet
DWCNTs	: les nanotubes de carbone bi-paroi
TEM	: microscope électronique à transmission
CCVD	: catalytic chemical vapor deposition
PECCVD	: plasma enhanced catalytic chemical vapor deposition
LCECVD	: laser catalytic enhanced chemical vapor deposition
AFM	: microscope à force atomique
L	: distance moyenne entre les dipôles moléculaires
μ	: moment dipolaire
E_K	: énergie d'attraction
K	: constante de Boltzmann
T	: température absolue
η	: viscosité apparente
α	: polarisabilité
C^*	: concentration critique de recouvrement
G'	: le module élastique
G''	: le module visqueux
IPA	: isopropanol
TBA	: alcool tert-butylique
DMAC	: N, N-diméthylacétamide
DMSO	: diméthylsulfoxyde
DS	: degré de substitution
TMAC	: chlorure de tétraméthylammonium
DMF	: N, N-Diméthylformamide
TBAOH	: hydroxyde de tétrabutylammonium
DCC	: N, N dicyclohexylcarbodiimide
PP	: pyrrolidinopyridine
DMAP	: diméthylaminopyridine
CDI	: N, N-carbonyldiimidazol
TEMPO	: Tetramethylpiperidine-oxyl
RMN	: résonance magnétique nucléaire
FTIR	: infrarouge à transformée de Fourier
DLVO	: Derjaguin et Landau, Verwey et Overbeek
V_T	: énergie totale

TBAF	: fluorure de tétrabutylammonium
V_A	: énergie attractive à courte portée
V_R	: énergie répulsive
CMC	: concentration micellaire critique
ξ	: potentiel zêta
HLB	: balance hydrophile lipophile
SDS	: dodécyl sulfate de sodium
NaDDBS	: dodécyl-benzenesulfonate de sodium
GX	: gomme xanthane
X2PHAM	: xanthane fonctionnalisé par l'anhydride 2,3-diphényles maléique
XAPH	: xanthane fonctionnalisé par l'anhydride phtalique
XEPH	: xanthane fonctionnalisé par l'épichloridrine/phénol
CMX	: carboxyméthyle xanthane

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	variétés allotropiques du carbone	7
Figure 1.2	nanotube de carbone mono-paroi	8
Figure 1.3	Illustration schématique du type d'enroulement d'un feuillet de graphène	8
Figure 1.4	Illustration schématique des défauts usuels des SWCNTs	9
Figure 1.5	Illustration schématique d'un MWCNT avec arrangement concentrique des feuilles de graphène	10
Figure 1.6	Premières images TEM de NTC	11
Figure 1.7	Photo TEM en champ clair du coude formé sur un MWCNT sous contrainte mécanique	12
Figure 1.8	Manipulation d'un nanotube de carbone par AFM	13
Figure 1.9	Schéma du montage du procédé de synthèse des NTC par ablation laser	16
Figure 1.10	Procédé <i>CCVD</i> de synthèse des NTC en utilisant des particules métalliques comme catalyseur	17
Figure 1.11	Nano particules (médicament) transportée à la surface d'un NTC individualisé	19
Figure 2.1	Structure d'unités saccharides usuelles d'un monomère de polyholosides	23
Figure 2.2	Différents types de liaisons osidiques dans les polysaccharides	23
Figure 2.3	Structure de la cellulose	24
Figure 2.4	Structure de la chitine	24
Figure 2.5	Structure de l' α -amylose et de l'amylopectine	25
Figure 2.6	Structure du dextrane	26
Figure 2.7	Structure chimique des trois classes de carraghénane	27
Figure 2.8	Structure de la gomme xanthane	28
Figure 2.9	Structure chimique des cyclodextrines naturelles	28
Figure 2.10	Illustration schématique des recouvrements des chaînes polysaccharidiques	31

Figure 2.11	Comportement viscoélastique d'une solution de gomme de caroube à 2%.	34
Figure 2.12	Comportement viscoélastique d'un gel à base de κ -carraghénane à 0.3%	35
Figure 2.13	Ethérisation conventionnelle d'un polysaccharide par un dérivé halogéné en milieu basique très fort	38
Figure 2.14	Ethérisation du dextrane par l'épichlorohydrine / phénol	41
Figure 2.15	Réaction d'estérisation sur un polysaccharide	42
Figure 2.16	Fonctionnalisation du xanthane par l'acide acrylique/DCC	43
Figure 2.17	Fonctionnalisation de l'amidon par l'anhydride isatoïque	44
Figure 2.18	Fonctionnalisation de l'acétate de cellulose par l'anhydride phtalique	44
Figure 2.19	Catalyse par CDI d'une estérisation d'un polysaccharide par un acide carboxylique	45
Figure 2.20	Estérisation de la cellulose par un acide carboxylique activé par le chlorure <i>p</i> -toluènesulfonique	47
Figure 2.21	Substitution de l'oxygène saccharidique par des fonctions azotées	48
Figure 3.1	Profil du potentiel d'interaction en fonction de la distance inter-particulaire 'd' selon la théorie DLVO à différentes forces ioniques	55
Figure 3.2	Mécanismes de stabilisation des particules en suspension	56
Figure 3.4	Illustration schématique de la double couche électrique et du potentiel zêta (ξ) d'une particule colloïdale de charge négative	58
Figure 4.1	Réacteur utilisé pour la synthèse des DWCNTs par CH_4	66
Figure 4.2	Structure chimique de la gomme xanthane	68
Figure 4.3	Modification du xanthane en phase organique	69
Figure 4.4	Modification de la gomme xanthane en phase aqueuse	69
Figure 4.5	Spectre RMN ^1H à 400 MHz enregistré dans D_2O à 85°C de la gomme xanthane fonctionnalisée par le chlorure de l'acide acrylique	72
Figure 4.6	Spectres FTIR enregistrés sur des pastilles de KBr avec une moyenne de 32 scans et une résolution de 4 cm^{-1} du xanthane natif et deux dérivés (carboxyméthyles xanthane (CMX)) à différents DS	73
Figure 5.1	Spectre Raman des DWCNTs synthétisés par CCVD	78

Figure 5.2	Images du MET montrant les DWCNTs (<i>CIRIMAT</i>), à différents agrandissements	80
Figure 5.3	Spectres FTIR de XAPH et du xanthane natif	81
Figure 5.4	Spectres FTIR de X2PHAM et du xanthane natif	82
Figure 5.5	Spectres FTIR de XEPH et le xanthane natif	83
Figure 5.6	Spectres RMN ^1H dans D_2O du xanthane natif (Xan)	85
Figure 5.7	Spectres RMN ^1H dans D_2O du XAPH	85
Figure 5.8	Spectres RMN ^1H dans D_2O du X2PHAM	86
Figure 5.9	Spectres RMN ^1H dans D_2O du XEPH	86
Figure 5.10	Profil du potentiel zêta des dispersions à 0,1% (% massique) d'agent dispersant (XAPH, XEPH, X2PHAM) et une concentration initiale de DWCNTs à 0,02%	87
Figure 5.11	Suspensions obtenues par XAPH, XEPH, X2PHAM à 0,5% (% massique) à différents pH, DWCNTs 0,02%, centrifugées à 16000 tr/mn pendant 1h	88
Figure 5.12	Courbes de distribution de taille des DWCNTs dispersés par les trois biopolymères modifiés à pH neutre à 25 °C	89
Figure 5.13	Photos montrant la faible affinité de la gomme xanthane native envers les DWCNTs pour une large gamme de pH	90
Figure 5.14	Courbes d'écoulements des dispersions de DWCNTs à 25°C à pH 7	91
Figure 5.15	Suspension obtenues par XAPH, XEPH, X2PHAM (0.5%); DWCNTs (0.02%); pH 7 (stabilité pendant 15 mois)	93
Figure 5.16	Suspensions de DWCNTs obtenues après lyophilisation	94
Figure 5.17	Effet de sel sur le potentiel zêta des suspensions obtenues par XAPH en fonction du pH	95
Figure 5.18	Effet sel sur le potentiel zêta des suspensions obtenues par XEPH en fonction du pH	95
Figure 5.19	Effet de sel sur potentiel zêta des suspensions obtenues par X2PHAM en fonction du pH	95
Figure 5.20	Suspensions de DWCNTs (0,02%) à pH>5 en présence de NaCl à 3%	97
Figure 5.21	Effet de sel sur la viscosité apparente de XAPH à 0,5% à pH 7	98
Figure 5.22	Effet de sel sur la viscosité apparente de XAPH à 0,5% à pH 4	98
Figure 5.23	Effet de sel sur la viscosité apparente de XAPH à 0,5% à pH 11	99

Figure 5.24	Effet de sel sur la viscosité apparente de XEPH à 0,5% à pH 7	99
Figure 5.25	Effet de sel sur la viscosité apparente de XEPH à 0,5% à pH 10	100
Figure 5.26	Effet de sel sur la viscosité apparente de XEPH à 0,5% à pH 2	100
Figure 5.27	Effet de sel sur la viscosité apparente de X2PHAM à 0,5% à pH4	101
Figure 5.28	Effet de sel sur la viscosité apparente de X2PHAM à 0,5% à pH7	101
Figure 5.29	Effet de sel sur la viscosité apparente de X2PHAM à 0,5% à pH11	102
Figure 5.30	Effet de sel sur la distribution de taille pour XEPH à pH7	105
Figure 5.31	Effet de sel sur la distribution de taille pour XAPH à pH7	106
Figure 5.32	Effet de sel sur la distribution de taille pour X2PHAM à pH7	106
Figure 5.33	Distribution de taille pour à pH7 et 3% de NaCl pour XAPH, XEPH et X2PHAM	107
Figure 5.34	Dispersion de DWCNTs à 50mg/l obtenue par XAPH, XEPH, X2PHAM à 50mg/l dans de l'eau reconstituée (ER)	108
Figure 5.35	Variation des modules G' et G'' en fonction du temps à pH 7 et 25°C des solutions de XAPH, X2PHAM, XEPH à 0,5%	109
Figure 5.36	Variation des modules G' et G'' des suspensions de XAPH 0,5%/ NTCs en fonction du temps à pH 7 25°C	110
Figure 5.37	Variation des modules G' et G'' des suspensions de X2PHAM 0,5%/ NTCs en fonction du temps à pH 7 25°C	111
Figure 5.38	Variation des modules G' et G'' des suspensions de XEPH 0,5%/ NTCs en fonction du temps à pH 7 25°C	111
Figure 5.39	Variation des modules G' et G'' des suspensions de XAPH0.5%/ NTCs en fonction du temps à pH 1,6 25°C	112
Figure 5.40	Variation des modules G' et G'' des suspensions de XEPH0.5%/ NTCs en fonction du temps à pH 1,6 25°C	112
Figure 5.41	Variation des modules G' et G'' des suspensions de X2PHAM 0.5% NTCs en fonction du temps à pH 1,6 25°C	113
Tableau 1.1	Procédés de synthèse des NTCs	15
Tableau 2.1	Solubilité de quelques polysaccharides en phase aqueuse et organique	40
Tableau 2.2	Dérivés polysaccharidiques comme biomatériaux	50
Tableau 5.1	Analyse du spectre Raman	79
Tableau 5.2	Microanalyse élémentaire des DWCNTs bruts	79

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION	1
1. LES NANOTUBES DE CARBONE	5
1.1. Introduction	5
1.2. Historique	5
1.3. Variétés allotropiques du carbone	6
1.4. Structure et morphologie des nanotubes de carbone	7
1.4.1. Les nanotubes de carbone mono-feuillet (SWCNTs)	8
1.4.2. Les nanotubes de carbone multi-feuillet (MWCNTs)	10
1.5. Propriétés relatives aux nanotubes de carbone	11
1.5.1. Propriétés mécaniques	11
1.5.2. Propriétés électroniques	13
1.5.3. Propriétés de conduction thermique	13
1.6. Méthodes de Synthèse des nanotubes de carbone (NTCs)	14
1.6.1. Procédé de synthèse par décharge à l'arc électrique	15
1.6.2. Procédé de synthèse par ablation laser	16
1.6.3. Procédé de synthèse par voie catalytique (CCVD)	17
1.7. Applications des nanotubes de carbone	18
2. LES POLYSACCHARIDES	22
2.1. Introduction	22
2.2. Définition	22
2.3. Description de la structure des polysaccharides	23
2.3.1. Les polysaccharides de structure	23
2.3.2. Les polysaccharides de réserve	25

2.3.3. Les polysaccharides hydrosolubles (hydrocolloïdes)	25
2.3.4. Les cyclodextrines	28
2.4. Interactions réversibles intra- et intermoléculaires	29
2.4.1. Interactions de type Van Der Walls	29
2.4.2. Interactions stériques	30
2.4.3. Interactions hydrophobiques	31
2.5. Propriétés physicochimiques des hydrocolloïdes en solution	31
2.5.1. Notion de concentration critique de recouvrement	31
2.5.2. Propriétés relatives aux gommages polysaccharidiques	32
2.5.2.1. Propriété d'épaississement	33
2.5.2.2. Propriété de gélification	34
2.5.2.3. Propriétés stabilisantes	36
2.6. Intérêt de la fonctionnalisation chimique des polysaccharides	36
2.7. Estérification et étherification sur l'oxygène saccharidique comme cible nucléophile	38
2.7.1. Ethérification par les dérivés halogénés	38
2.7.2. Ethérification par ouverture du cycle des dérivés époxydiques	40
2.7.3. Estérification par les anhydrides et les acides carboxyliques	42
2.8. Réactions sur l'oxygène saccharidique comme cible électrophile	47
2.9. Réactions d'oxydation sur les polysaccharides	48
2.10. Analyse structurale des polysaccharides	49
2.11. Application des polysaccharides fonctionnalisés	50
3. LES SUSPENSIONS COLLOIDALES	52
3.1. Définition	52
3.2. Phénoménologie des interactions des suspensions colloïdales	52
3.3. Origine des interactions des suspensions colloïdales	53
3.4. Approche théorique des interactions colloïdales (Théorie DLVO)	54
3.5. Mécanismes de stabilité des suspensions colloïdales	55
3.6. Physicochimie des suspensions colloïdales	57
3.7. Surfactants comme stabilisant des suspensions colloïdales	57
3.8. Propriétés des suspensions colloïdales	59
4. MATERIELS ET METHODES	61
4.1. Introduction	61

4.2.	Etat de l'art de la mise en suspension des NTCs	61
4.3.	Solvants et réactifs	63
4.4.	Caractérisations physico-chimiques	64
4.5.	Synthèse des DWCNTs par CCVD	64
4.6.	Extraction des DWCNTs à partir de la poudre composite	66
4.7.	Caractérisation des DWCNTs	67
4.7.1.	Spectroscopie Raman	67
4.7.2.	Microscopie électronique à transmission (MET)	67
4.8.	Fonctionnalisation chimique de la gomme xanthane	67
4.8.1.	Fonctionnalisation de la gomme xanthane en phase organique (DMF)	68
4.8.2.	Fonctionnalisation de la gomme xanthane en phase aqueuse	69
4.9.	Caractérisation des biopolymères obtenus	70
4.9.1.	Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)	70
4.9.2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	72
4.10.	Mise en suspension des NTCs	73
4.11.	Caractérisation des suspensions formulées	74
4.11.1.	Potentiel zêta et courbes de distribution	74
4.11.2.	Caractérisation rhéologique	75
5.	RESULTATS ET DISCUSSION	77
5.1.	Introduction	77
5.2.	Spectres Raman des DWCNTs	77
5.3.	Microscopie électronique à transmission (MET)	79
5.4.	Spectres infrarouge des dérivés du xanthane fonctionnalisé	81
5.5.	Spectres RMN (¹ H) des dérivés du xanthane fonctionnalisé	84
5.6.	Profil du potentiel zêta et courbes de distribution	86
5.7.	Evolution des courbes d'écoulements des suspensions de DWCNTs	90
5.8.	Effet de sel et de pH sur le potentiel zêta des particules dispersées	94
5.9.	Effet de sel et de pH sur la viscosité apparente des suspensions	97
5.10.	Effet de sel sur la taille des particules dispersées	103
5.11.	Tests de viscoélasticité	108
	CONCLUSION	115
	REFERENCES	118

INTRODUCTION

Le développement récent des champs d'études, nommés nanosciences et nanotechnologies est principalement relié aux avancées dans l'imagerie des nano-objets, cette invention et celle subséquente du microscope à force atomique (AFM) a ouvert la voie à la maîtrise des nanotechnologies, notamment celle de la synthèse des nanoparticules. A cette échelle, une forme remarquable de nouveau matériau a fait l'objet de recherches dans plusieurs domaines compte tenu de leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles : les nanotubes de carbone (NTCs) dont certaines ont été mises à l'épreuve dans plusieurs domaines et pour des applications variées, leurs structures ainsi que leurs caractéristiques dimensionnelles fascinent les scientifiques. Ces nano-objets ont stimulé des recherches dans plusieurs domaines variés, ils constituent ainsi un élément moteur des nanotechnologies et des nanosciences en général. Les nanotubes de carbone présentent une structure atomique organisée, et sont intrinsèquement insolubles, s'agglomèrent et sédimentent rapidement dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Au regard de cette problématique, les gains en propriétés sont assez modérés, et les raisons invoquées sont une dispersion difficile, une faible adhésion tensioactif /nanotube et une grande flexibilité des NTCs. Dans de nombreux domaines d'applications, le choix d'un agent dispersant est limité par de nombreuses contraintes qui ne sont pas directement liées aux propriétés dispersantes des molécules. Cela est particulièrement mis à l'épreuve dans le cas des applications qui concernent les organismes vivants, en particulier l'environnement et les êtres humains. Cependant, le choix du tensioactif ainsi que du mode opératoire est une étape primordiale pour une dispersion homogène et stable. De ce fait, la nature du tensioactif (chargé ou non), la concentration des NTCs, le pH de la solution, la température du milieu, la phase dispersante (aqueuse ou organique), la nature des NTCs (multi-parois, ou mono-paroi), ainsi que la viscosité de la phase continue sont les paramètres essentiels. Par ailleurs, il est très fréquent de ne pas trouver de produits dispersants dont les propriétés soient réellement satisfaisantes par rapport à la propriété recherchée pour stabiliser une suspension. Il y a donc un grand intérêt à rechercher de nouveaux composés à propriétés améliorées et qui puissent être satisfaisants au regard de ces contraintes. L'un des moyens de pallier cette problématique, est de formuler un nouveau composé amphiphile ayant une bonne affinité envers les NTCs. Ainsi, en milieu aqueux, les biopolymères sont une alternative intéressante, dont certains ont déjà fait l'objet de dépôts de brevets compte tenu de leurs

caractéristiques innovantes. Parmi ces biopolymères, les polysaccharides, dont l'intérêt majeur réside dans leur diversité de structure, qui offre un large spectre de propriétés et d'applications. De ce fait, un polysaccharide modifié semble réduire ces contraintes, en manifestent un double rôle : un agent viscosifiant d'une part et un amphiphile à poids moléculaire élevé d'autre part. Parmi les polysaccharides les plus employés dans de larges gammes de formulation, la gomme xanthane : biopolymère microbien produit par les *Xanthomonas campestris* semble potentiellement être utile à l'échelle industrielle (pharmaceutique, médicale et cosmétique).

Le xanthane a été commercialisé vers 1964, approuvé pour son usage alimentaire par la FDA (*Food and Drug Administration*) du gouvernement des Etats Unis d'Amérique. Cette macromolécule se compose de différentes unités glucidiques (D-glucose, D-mannose), les acides D-glucuronique et pyruvique. Un peu plus tard, la structure actuellement acceptée a été identifiée par *Jansoon et al (1975)* [85] ainsi que par *Melton et al (1976)* [86]. L'acétate et le pyruvate contenus semblent varier en raison des conditions de culture et de la post fermentation. Par ailleurs, les propriétés de certaines gommes de xanthane sont légèrement différentes, et la connaissance du degré de substitution de l'acétate et du pyruvate est très importante. Cette macromolécule est connue pour sa biocompatibilité permettant ainsi son utilisation dans de diverses applications médicales telles que la topique oculaire, l'implantation ou les dispositifs à libération contrôlée. De plus, il est biodégradable et bioadhésif, ce qui favorise énormément sa large gamme d'application dans les émulsions et les dispersions. Le xanthane favorise également la cicatrisation dans les applications médicales et pharmaceutiques, il est aussi utilisé pour la formation de gels physiques et chimiques. Par ailleurs, pour une variation de gradient de température, de pH ou de force ionique du milieu, le xanthane présente un changement de conformation de la molécule (hélice, double hélice et pelote statistique) qui est un comportement remarquable pour ce genre de macromolécules.

De ce fait, le présent travail vise à élaborer un agent dispersant issu de sources naturelles et qui semble posséder une affinité avec les NTCs. Toutefois, dans la littérature, les polysaccharides candidats à la fonctionnalisation sont relativement peu nombreux et sont le plus souvent des polymères "modèles" de composition et de structure relativement simples, dont les exemples les plus représentatifs sont les celluloses modifiées, les pullulans et l'amidon, mais peu de travaux sont réalisés avec la gomme xanthane, et la maîtrise de leurs propriétés constitue un enjeu majeur tant d'un point de vue académique qu'industriel.

Ainsi, la modification chimique des gommages se révèle une approche très employée car elle permet l'obtention de polymères possédant des propriétés singulières

Les objectifs de ce travail de thèse, consistent d'une part en une fonctionnalisation chimique de la gomme xanthane sur la chaîne latérale par des groupements hydrophobes ayant des noyaux benzéniques (Anhydride phtalique, Diphenyl anhydride maléique, épichlorhydrine/phénol) et d'autre part, une étude physico-chimique des paramètres opératoires dans le but d'illustrer l'intensité et la nature des interactions variant selon la nature et la concentration des bio polymères issus de cette modification chimique et les conditions du milieu tel que le pH, la force ionique, où l'on optimise spécifiquement ces paramètres pour disperser les nanotubes de carbone (NTCs) en milieu aqueux. Il faut rappeler que pour certaines applications il est nécessaire de disposer de dispersions stables de faibles tailles des particules. Ce manuscrit de thèse se compose de deux parties essentielles : la première partie comporte trois chapitres. Dans le chapitre 1, on présente une étude bibliographique sur les propriétés des NTCs et les conditions optimales des méthodes de synthèses ainsi que leurs domaines d'applications. Nous nous sommes intéressés dans le chapitre 2 aux polysaccharides leurs origines, propriétés, caractéristiques, les méthodes de fonctionnalisations ainsi que leurs divers domaines d'applications. Le troisième chapitre a été consacré aux systèmes dispersés, notamment les suspensions colloïdales, les phénomènes rencontrés dans ces systèmes, les paramètres influençant leurs instabilités et les mécanismes gouvernant le processus lors de la mise en œuvre. La deuxième partie du manuscrit, est une étude expérimentale, elle comporte deux chapitres : Les techniques expérimentales utilisées en termes de synthèse et de caractérisation des DWCNTs sont détaillées dans la première partie du chapitre 4, et la fonctionnalisation de la gomme xanthane est explicitée dans la deuxième partie. Les résultats expérimentaux obtenus lors des différentes étapes expérimentales, notamment la mise en suspension des nanotubes de carbone à double parois (DWCNTs) dans le milieu aqueux, la caractérisation, l'influence des différents paramètres sur la mise en suspension des nanotubes de carbone et les méthodes physico-chimiques de caractérisations seront exposées dans le chapitre 5. Une discussion et des interprétations ont permis de comparer nos résultats aux travaux déjà réalisés dans ce contexte.

Enfin, cette thèse est achevée par une conclusion générale qui résume d'une façon générale les principaux résultats auxquels cette étude a pu aboutir et mettre en évidence l'originalité par rapport à d'autres ainsi que des recommandations et perspectives pour la poursuite et la continuité des travaux.

Chapitre 1 : LES NANOTUBES DE CARBONE

1. LES NANOTUBES DE CARBONE

1.1. Introduction

Depuis le début de la microscopie à champs proches, incluant la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique, une forte convergence de la recherche scientifique s'est orientée essentiellement pour découvrir un nouveau monde à l'échelle nanométrique. Cet intérêt pour les nanoparticules est justifié de par leurs remarquables propriétés, tant sur un plan de recherche fondamentale, que du développement appliqué à l'échelle industrielle. Parmi les nouveaux nano objets qui ont attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique les nanotubes de carbone (NTCs). Leur potentiel en matière d'applications dans des domaines variés suscite un fort intérêt de par les propriétés originales induites par leur structure particulière, et leurs propriétés physiques qui constituent en effet un élément tout aussi important que leurs caractéristiques chimiques. De ce fait, Les nanotubes de carbone (NTCs) se sont imposés considérablement avec un objectif simple mais ambitieux. Leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques, magnétiques et chimiques, et compte tenu de l'engouement suscité, les NTCs sont un candidat de choix pour une vaste gamme d'applications qui diffèrent significativement de celles des matériaux massifs à plus grande échelle.

1.2. Historique

Depuis plus d'un siècle il est connu qu'une forme filamenteuse de carbone peut se former par la décomposition d'un gaz comportant du carbone à la surface d'un métal très chaud [1]. Il aura fallu attendre plus d'un siècle le développement technologique et spécifiquement l'invention de la microscopie électronique à haute résolution. En 1952 les deux chercheurs Radushkevich et Lukyanovich [2] ont mis en évidence par microscopie électronique à transmission (MET) des suies de nano fibres de carbone. En effet, les connaissances des chercheurs sur le carbone, étaient sur les deux formes cristallines, le carbone graphite et le diamant. En 1985 l'équipe de chercheurs anglo-américaine Smalley, Curl et Kroto [3] ont découvert une nouvelle forme allotropique du carbone comprenant 60 atomes de carbone (molécule C_{60}) disposés au sommet d'un polyèdre régulier dont les faces sont des hexagones et des pentagones à l'image d'un ballon de football : les fullerènes. Un peu plus tard, dans les années 1991 le chercheur japonais Iijima [4] alors

qu'il s'intéressait à la synthèse des fullerènes obtenus par la méthode de l'arc électrique, un dépôt noirâtre dur et filamenteux est mis en évidence par microscopie électronique, ce dépôt constitué essentiellement de tubes creux de taille nanométrique pour le diamètre et micrométrique pour leur longueur et composés essentiellement de carbone cristallisé. À la lumière de cette découverte, un éclairage totalement nouveau sur le carbone a mobilisé la communauté scientifique pour de nouveaux axes de recherches et pour des applications pluridisciplinaires.

1.3. Variétés allotropiques du carbone.

Le carbone est un élément particulièrement intéressant. Deux atomes de carbone peuvent créer entre eux des liaisons variées, covalentes ou non. La chimie structurale nous a permis d'identifier par les méthodes spectroscopiques la géométrie conférée dans une liaison de covalence pour l'atome de carbone, où les structures cristallines ou variétés allotropiques, résultent de l'organisation de l'atome de carbone et de l'état de son hybridation. En effet, le diamant est le résultat d'une organisation du carbone hybridé en sp^3 et une géométrie tétraogonale où toutes les liaisons interatomiques sont covalentes, ce qui conduit donc à un empilement cristallin de type cubique à face centrées (CFC) du carbone, de plus les mailles signant ainsi un solide dense et isotrope (Figure 1.1(a)). Pour la seconde structure cristalline du carbone qui est le graphite, c'est l'empilement de plusieurs couches planes (plans de graphène (Figure 1.1(b)) qui sont organisés en hexagones, structure dite en nid d'abeilles) dont l'hybridation du carbone dans ce cas est de type sp^2 et une géométrie trigonale. Cette structure particulière fait du graphite un matériau anisotrope, quasi bidimensionnel dont les plans glissent facilement les uns par rapport aux autres. En revanche, les liaisons interatomiques dans chaque couche sont covalentes, mais les interactions qui lient deux couches entre elles sont non covalentes. Ce sont des interactions physiques, ou interactions dites π -stacking résultants des recouvrements des orbitales atomiques par les électrons π du carbone sp^2 (Figure 1.1(c)). La troisième variété allotropique du carbone, les fullerènes (Figure 1.1(d)), qui sont des volumes fermés composés eux aussi de carbone hybridés proches de la géométrie sp^2 . Ils peuvent être petits et globalement sphériques (C_{20} , C_{60} , etc.) ou très gros et allongés. Les fullerènes peuvent être composés de plusieurs couches entre lesquelles il existe des interactions de type π -stacking, donnant ainsi une forme de cage fermée. Un nanotube de carbone peut être décrit comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même avec un rayon de courbure

nanométrique et un angle d'enroulement (Θ) appelé hélicité, où les atomes de carbone des parois, hybridés en sp^2 sont organisés selon un réseau hexagonal (Figure 1.1(e)).

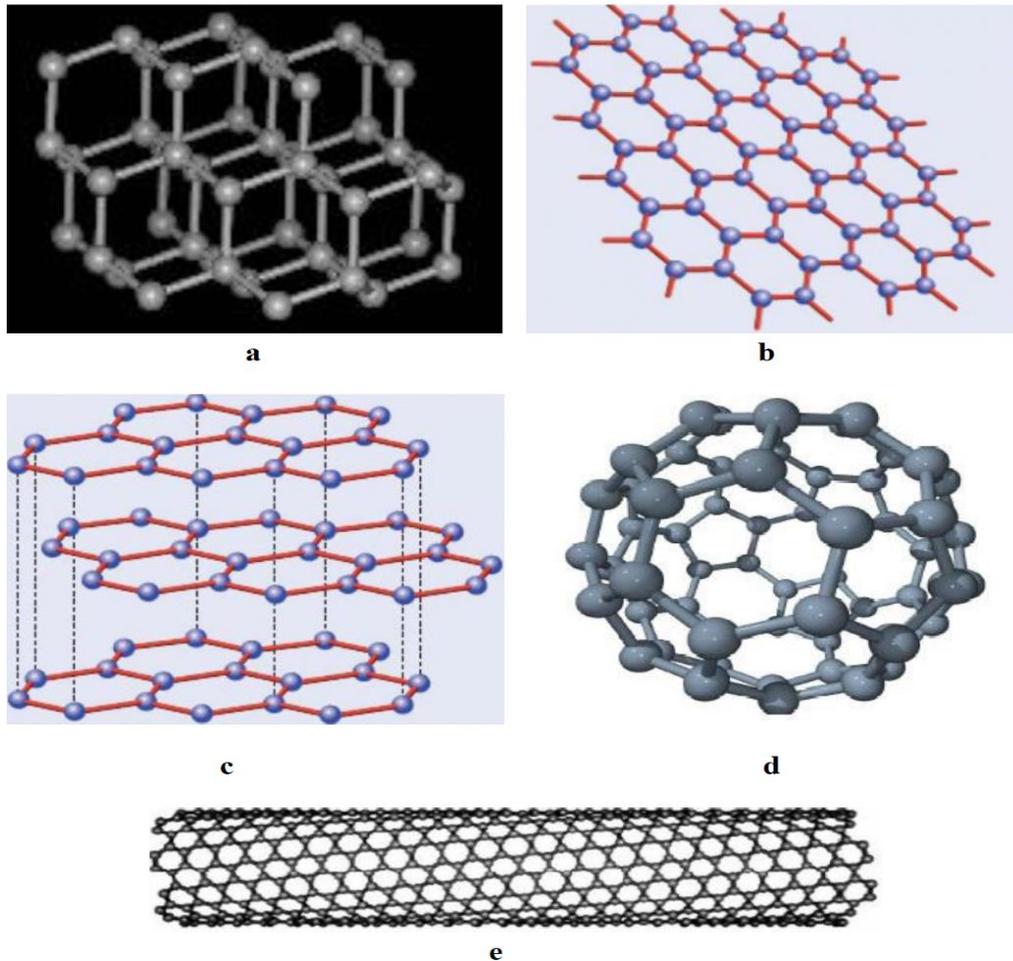


Figure 1.1 : variétés allotropiques du carbone ;(a) carbone diamant ; (b) graphène ;(c) graphite ;(d) fullerène C₆₀ ; (e) nanotube de carbone [3, 4].

1.4. Structure et morphologie des nanotubes de carbone.

Les NTCs se subdivisent en deux grandes catégories qui diffèrent de par leur structure leur taille et finalement leurs propriétés physiques. Cependant, les NTCs peuvent se former de différentes manières, soit ils sont réduits à un seul enroulement de feuillet de graphène ou les nanotubes possédant une seule paroi (SWCNTs), soit un ensemble de tubes qui s'emboîtent les uns dans les autres dans ce cas ils sont appelés les nanotubes à multi parois (MWCNTs).

1.4.1. Les nanotubes de carbone mono-feuillet (SWCNTs).

Les nanotubes de carbone mono-feuillet ou mono-paroi (single wall nanotube SWCNT), sont constitués d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même pour former un seul cylindre. Cependant, les deux extrémités d'un SWCNT peuvent être fermées formant ainsi deux dômes semblables à des demi-fullerènes (Figure 1.2), et pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. Le diamètre d'un nanotube mono paroi peut varier de moins de 1nm à quelques nm, et la longueur des tubes est entre 100 nm à quelques millimètres selon les conditions de synthèse. Par ailleurs, l'un des paramètres essentiels pour les SWCNTs est la configuration qui représente la manière dont le feuillet de graphène est enroulé autour de son axe, caractérisée par le vecteur de chiralité noté souvent C_h , ou bien par un angle d'hélicité (Θ) qui varie entre les deux valeurs limites 0° et 30° (Figure 1.3). Le diamètre du tube est noté Φ .

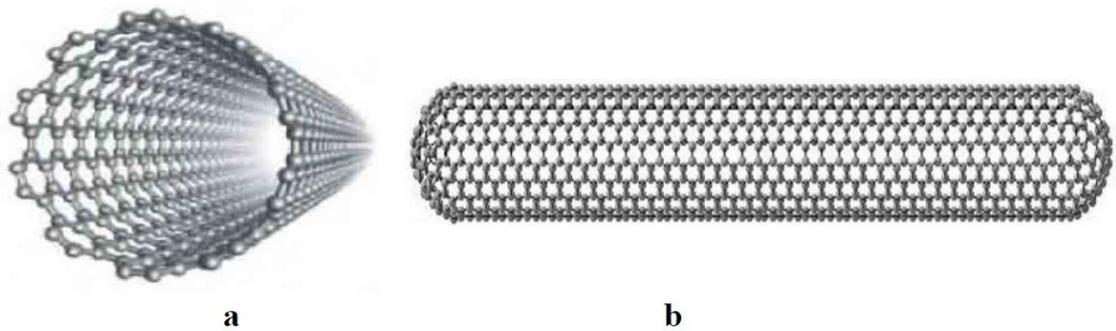


Figure 1.2 : nanotube de carbone mono-paroi ; (a) extrémités ouvertes ; (b) extrémités fermées [5, 6].

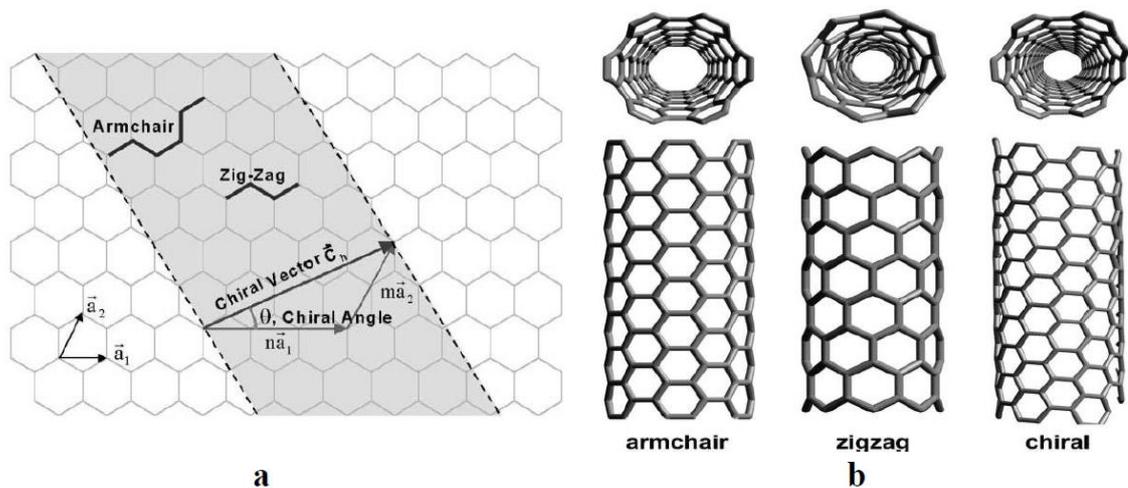


Figure 1.3: (a) Illustration schématique du type d'enroulement d'un feuillet de graphène (chiralité); (b) type d'hélicité d'un nanotube mono-paroi [6-8].

Ainsi donc, selon la valeur de l'angle Θ on distingue trois configurations possibles pour les SWCNTs.

- Pour une configuration armchair (chaise), les hexagones de carbone sont alignés parallèlement à l'axe du tube pour un angle $\Theta = 30^\circ$ où $m = n$.
- Si $\Theta=0^\circ$ et n ou m est nul, le tube a une configuration zigzag où les hexagones de carbone décrivent un cercle perpendiculaire à l'axe.
- Dans le cas où $0^\circ < \Theta < 30^\circ$ et m et n différents, le tube présente une configuration chirale.

La chiralité est un paramètre important, car elle influence sur les propriétés physico-chimiques du nanotube et tout particulièrement les propriétés électriques. C'est ainsi qu'on peut classer par chiralité des nanotubes conducteurs et d'autres semi-conducteurs. Par ailleurs, à l'issue de la synthèse, les SWCNTs ne sont pas des structures parfaites, les parois peuvent contenir des défauts structuraux, ce qui se traduit à la place des hexagones par des paires heptagone-pentagone appelées défauts de Stone Wales (Figure 1.4(b)) [9], des défauts d'hybridation sp^3 ou encore des lacunes (Figure 1.4(a)), ou de vides atomiques (atomes manquant dans la structure du graphène) [10-12]. De tels défauts peuvent affecter la résistance physique des nanotubes d'une part. D'autre part ces zones plus réactives peuvent être facilement fonctionnalisées ou oxydées lors d'une étape de purification par exemple. Par conséquent, la combinaison de ces défauts de structure permet d'expliquer qu'il est possible de faire varier le diamètre du tube, ou de créer des coudes [13].

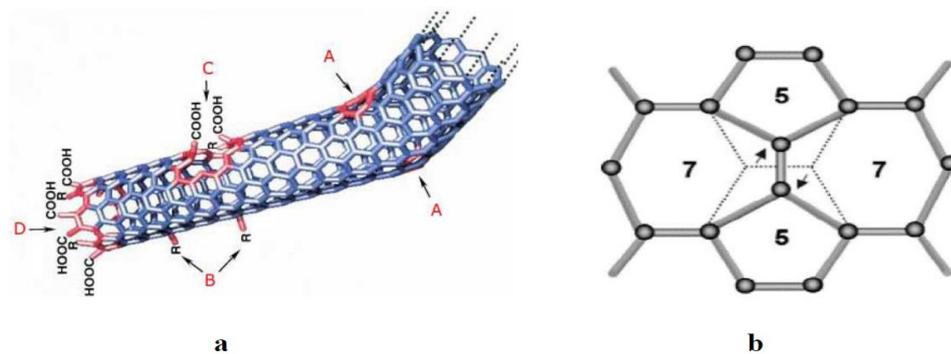


Figure 1.4 :(a)Illustration schématique des défauts usuels des SWCNTs ; défaut de Stone-Wales (A), site hybridé en sp^3 (B), endommagement produit par des agents oxydants laissant des lacunes dans la structure et des fonctions acides (C), ouverture à une extrémité terminée par des fonctions acides(D) ; (b) défauts de Stone-Wales (détail).

1.4.2. Les nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs).

Les nanotubes de carbone multi-feuillets ou multi-parois (multi wall nanotubes MWCNTs), constituent un enroulement coaxial de plusieurs feuillets de graphène, l'espacement des feuillets entre deux tubes dans la direction normale est de l'ordre de 3,5 Å qui est une distance légèrement supérieure à celle de l'empilement des couches de graphène dans le graphite de valeur 3,34 Å [14]. Cette structure est aussi appelée poupée russe [15], par analogie au jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres (Figure 1.5). Ces nanotubes ont pratiquement tous un caractère métallique, excepté les doubles parois (DWCNTS) qui constituent une classe particulière et qui sont la frontière entre les SWCNTs et les MWCNTs.

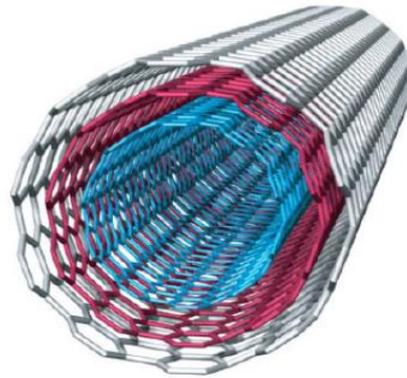


Figure 1.5 : Illustration d'un MWCNT avec arrangement concentrique des feuillets de graphène [16].

À cet effet, dans plusieurs études expérimentales [17], les chercheurs laissent envisager que les MWCNTs pourraient être constitués d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même comme un rouleau de parchemin. Par ailleurs, une étude postérieure a montré que la structure de type poupée russe est la plus fréquemment rencontrée dans la plupart des MWCNTs, et les nanotubes ne croissant selon la forme de rouleau de parchemin que dans des conditions de synthèse particulières [18]. Les interactions entre les tubes concentriques dans un MWCNT sont de type van der Waals qui sont des forces faibles. Ainsi, le couplage mécanique entre les couches de graphène, la morphologie et la qualité structurale des MWCNTs vont dépendre étroitement de la méthode de synthèse utilisée. Sur la Figure 1.6, on représente la première image observée pour la première fois avec un microscope électronique à transmission (TEM) par Iijima [4].

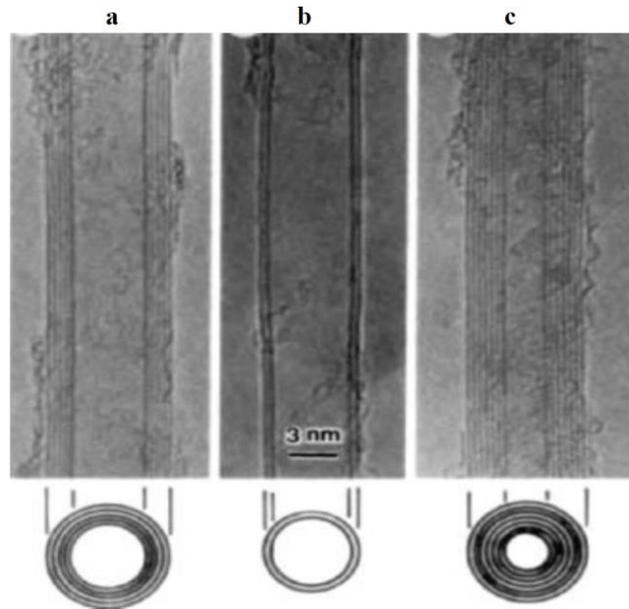


Figure 1.6 : Premières images TEM de NTC. Les lignes sombres correspondent aux feuillets de graphène, (a) Tube de 5 feuillets de graphène, (b) Tube de 2 feuillets de graphène, (c) Tube de 7 à 6 feuillets de graphène [4].

1.5. Propriétés relatives aux nanotubes de carbone

1.5.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des NTCs résultent directement de la structure du graphène. En effet, la liaison de covalence carbone-carbone avec une hybridation sp^2 , est parmi les liaisons les plus fortes dans les matériaux solides où l'énergie de dissociation est de l'ordre de 348 KJ.mol^{-1} . Par ailleurs, l'enroulement des NTCs leur permet d'être entièrement de type sp^2 , et donc d'acquérir cette solidité, il en résulte ainsi une exceptionnelle rigidité et des propriétés mécaniques extraordinaires. De nombreux travaux théoriques ont prouvé un module de Young très élevé et proche à celui du diamant. Une première approche a donc été de modéliser à l'échelle atomique les NTCs pour établir des corrélations entre leurs liaisons et structures et les propriétés mécaniques. Les travaux de Yakobson [19] montrent un module de Young de l'ordre de 1TPa pour une feuille de graphène, et les tests de flexibilité réalisés sur les NTCs montrent aussi que ces derniers peuvent être soumis à d'importantes contraintes (longitudinales ou transversales) sans montrer de signes de déformation plastique, de fracture fragile ou de réarrangement atomique. Par ailleurs, il montre également que les théories classiques utilisant un modèle continu peuvent être utilisées pour les grandes déformations des NTCs (pour lesquelles l'élasticité

linéaire n'est plus valable). Dans le même contexte, dans les travaux de Lu [20] en utilisant un modèle empirique, il prévoit un module de Young de 0,97 et 1,1 TPa pour les MWCNTs et SWCNTs respectivement, il montre aussi que le module de Young, ainsi que d'autres modules élastiques (cisaillement, etc...) sont indépendants des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre, etc...). Des travaux de simulations ont aussi révélé que les NTCs pouvaient subir une forte déformation axiale (~30 %) avant rupture sans subir de dommages dans leur structure graphitique. Le comportement des NTCs en compression axiale serait inférieur à cette valeur, ceux-ci ne supportant qu'une déformation de 10 % [21, 22]. Dans d'autres travaux, le comportement des NTCs en flexion a aussi été étudié par simulation numérique [19,23], ils ont conclu que les NTCs pouvaient subir de fortes déformations, se courber selon des angles très importants (Figure 1. 7), se déformer ou bien se tordre, ce qui s'explique simplement par la réorganisation des atomes de carbone d'une feuille de graphène sous l'action d'une contrainte en formant des pentagones et des heptagones (défauts de Stone-Wales).

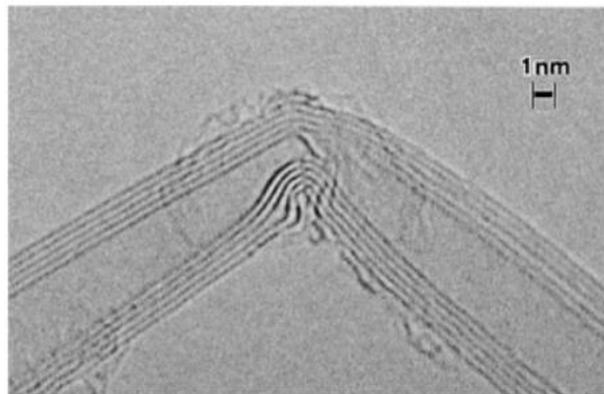


Figure 1.7 : Photo TEM en champ clair du coude formé sur un MWCNT sous contrainte mécanique [23]

Dans une étude réalisée par Yu et al. [24] par AFM (Atomic Force Microscopy), l'estimation du module de Young des SWCNTs est proche de 1,04 TPa. Par ailleurs, ils ont montré aussi qu'il faut exercer une contrainte de l'ordre de 0,40 TPa pour briser complètement le NTC où ces valeurs sont environ 20 fois supérieures à celles des aciers les plus rigides. Par nano manipulation, la mise en évidence avec la pointe d'AFM, un NTC peut encaisser aussi de larges déformations réversibles jusqu'à 180° comme il peut être remis dans une configuration linéaire (Figure 1. 8) [25-27].

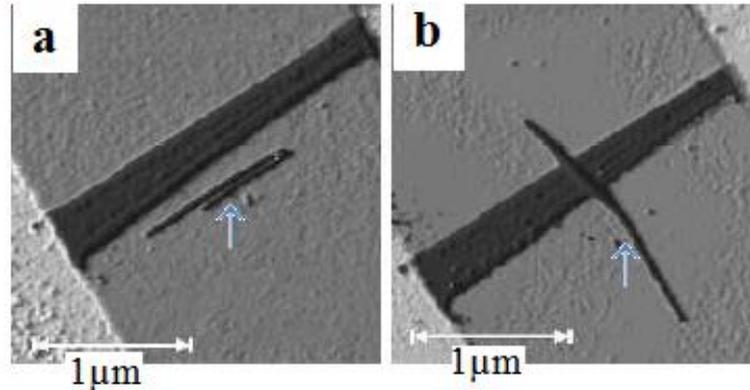


Figure 1. 8 : Manipulation d'un nanotube de carbone par AFM.

(a) NTC coudé à 180°,

(b) NTC dans une configuration linéaire [26].

1.5.2. Propriétés électroniques

Les caractéristiques importantes des nanotubes de carbone liées à leur structure spatiale (chiralité), sont leurs propriétés électroniques attrayantes. En effet, selon leur chiralité, les NTCs se comportent soit comme des conducteurs métalliques soit comme des semi-conducteurs [28, 29]. A l'échelle expérimentale, les MWCNTs peuvent conduire une densité de courant de l'ordre de 10^7 à 10^9 A.cm^{-2} [30, 31], valeur importante comparée à celle d'un métal usuel qui est de l'ordre de 10^6 A.cm^{-2} , la résistivité mesurée à température ambiante d'un MWCNT présente des valeurs de l'ordre de 10^{-8} à $10^{-6} \Omega.m$. Par ailleurs, les SWCNTs à caractère métallique ont une résistivité proche de $10^{-6} \Omega.m$ (à 300 K) [32, 33]. Expérimentalement, pour évaluer les caractéristiques électriques, il est impératif de travailler sur des tubes isolés et non pas sur un fagot de tubes, ce qui peut induire un manque de reproductibilité des mesures. Enfin, ces propriétés électriques sont extrêmement sensibles aux défauts des tubes d'une part comme ceux de Stone Wales et les trous [34] et même les défauts causés par des agents oxydants d'autre part. Cependant, les NTCs par leur pouvoir de supporter des densités de courant très importantes, peuvent ainsi devenir les nano matériaux les plus conducteurs jamais connus.

1.5.3. Propriétés de conduction thermique

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme le nanotube est délicate, où cette dernière résulte de l'échange de phonons générés par vibrations moléculaires et du déplacement d'électrons dans le matériau. Si on prend l'exemple du diamant qui présente

une conductivité thermique très élevée (environ $10^3 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 K) alors qu'il est un isolant électrique. Par ailleurs, si on prend le cas du graphène, c'est le déplacement d'électrons qui est le principal paramètre responsable de la conductivité thermique estimée à une valeur comprise entre 3080 et 5150 $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à température ambiante [35]. A cet effet, dans plusieurs études théoriques réalisées avec des NTCs de haute pureté et sans défauts structurels montrant une grande conductivité thermique comparable ou supérieure à celle du diamant [36–38]. Par ailleurs, à l'échelle expérimentale, des valeurs à température ambiante comparables ont été rapportées par plusieurs chercheurs. Ainsi, Kim et al. [39] ont mesuré une conductivité thermique d'environ 3000 $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour un MWCNT isolé de 14 nm de diamètre. Dans le même contexte, Pop et al. [40] et Fujii et al. [41] ont mesuré respectivement 3600 $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et 2000 $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour un SWCNT isolé de 2,4 nm et 9,8 nm de diamètre. En effet, la conductivité thermique des NTCs est maximale dans des nanotubes isolés car leur longueur, pratiquement de quelques μm , dépasse celle du libre parcours moyen des photons, estimé à quelques centaines de nanomètres [39], et la concentration des défauts structurels et des lacunes ont une incidence significative sur la conductivité thermique des NTCs isolés [37], en général la zone présentant un défaut est moins bonne conductrice. Cependant, les NTCs ne se trouvent jamais isolés, ils se regroupent en faisceaux par des interactions de type van der Waals et forment ainsi des pelotes ou des fagots. Les films massifs constitués d'enchevêtrement de NTCs, où la chute de la conductivité thermique est attribuée aux nombreux contacts entre les NTCs qui présentent de fortes résistances thermiques [42], et qui sont aussi le siège des phénomènes de dispersion de phonons, réduisant ainsi leur libre mouvement.

1.6. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone (NTCs)

La morphologie des NTCs (nombre de parois, diamètre, chiralité, etc...) dépend fortement de la méthode de synthèse employée. A cet effet, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer leur synthèse. Actuellement, il existe deux catégories de méthodes principalement utilisées pour produire des NTCs qui englobent pratiquement toutes les méthodes de synthèses : la voie physique et la voie chimique.

La voie physique est la première méthode élaborée pour la synthèse des NTCs dans laquelle les atomes de carbone qui constituent les feuillets des NTCs, proviennent de l'évaporation d'une cible de graphite. On distingue principalement deux techniques :

- l'arc électrique où l'évaporation de la cible en graphite s'effectue à l'aide d'un courant électrique.

- l'ablation laser est, comme son nom l'indique, la sublimation de la source en graphite à l'aide d'une puissante source laser.

La voie chimique nommée aussi *CCVD* (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*) est basée principalement sur la décomposition d'un gaz carboné sur des particules catalytiques portées à une température variant entre 300 et 1100°C en général. Cependant, le processus *CCVD* permet de contrôler précisément la croissance des NTCs en utilisant des catalyseurs calibrés [43]. Par ailleurs, l'avantage de ce procédé est de permettre une production des NTCs en quantité suffisante pour pouvoir procéder à l'étude de leurs propriétés et d'envisager leur utilisation dans des domaines ciblés. Sur le Tableau 1.1, on résume les voies conventionnelles de synthèse des NTCs [44].

Tableau 1.1 : Procédés de synthèse des SWCNTs [44].

Procédés (physique/chimique)	Technique	Diamètre des NTCs
Arc électrique	électrodes de graphite à $T > 300$ °C. Catalyseurs: Fe, Ni, Co	Entre 1,3 et 1,4 nm
<i>CCVD</i>	Décomposition de CO ou d'un hydrocarbure catalysée par Fe, Ni ou Co	Proche de 1 nm
Ablation laser	source de graphite à $T > 300$ °C. Catalyseurs: Fe, Ni, Co	Proche 1,4 nm

1.6.1. Procédé de synthèse par décharge à l'arc électrique

Cette technique initialement développée par Kratschmer et al. [45] pour la synthèse de fullerènes, a aussi été utilisée par Iijima dans la découverte des premiers MWCNTs [4], elle est basée essentiellement sur l'évaporation du graphite par un arc électrique en utilisant deux électrodes de graphite de grande pureté, placées ensemble dans une enceinte où règne une atmosphère inerte (argon ou hélium) pour le contrôle de la température, amorcé par le passage d'un fort courant électrique de l'ordre de 80 à 100 A. Pour ce faire, un arc électrique s'établit entre l'anode et la cathode permettant aux particules de carbone évaporées de l'anode formant ainsi un plasma dont la température peut atteindre 6000 K, où elles vont se condenser au niveau de la cathode en un dépôt caoutchouteux et filamenteux semblable à une toile d'araignée. Par ailleurs, la synthèse des SWCNTs par cette technique nécessite l'emploi d'une anode en graphite en présence également des

catalyseurs métalliques comme les métaux de transitions (Fe, Co, Ni), des terres rares (Y, Gd) ou des métaux du groupe du platine (Rh, Ru, Pt) [46-52] qui se subliment également avec le plasma et vont permettre aux fagots de nanotubes de croître [46, 48], où la proportion la plus importante des SWCNTs se retrouve ainsi dans une zone appelée collerette, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux. Plusieurs paramètres vont influencer de façon significative sur ce procédé, notamment le refroidissement de la cathode, la distance entre les deux électrodes, la pression de l'enceinte de réaction, l'uniformité de l'arc du plasma et sa température [53].

1.6.2. Procédé de synthèse par ablation laser

Comme pour le procédé à l'arc électrique, l'ablation laser utilisée auparavant par Guo et al [54] pour la synthèse des SWCNTs, implique la condensation d'atomes de carbone gazeux générés par l'évaporation d'une cible de carbone solide (évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser) [44]. La cible est généralement placée au milieu d'un tube en quartz où la température peut atteindre 1200 °C [32]. En effet, Cette technique est complexe dans sa mise en œuvre du fait qu'elle repose sur l'utilisation de deux impulsions lasers successives de fréquences différentes. Toutefois, comme la technique de l'arc électrique, l'utilisation des cibles en graphite pur permet la synthèse des MWCNTs alors que les cibles imprégnées par des nanoparticules métalliques favorisent la synthèse des SWCNTs, majoritairement de type métallique [55]. L'avantage de ce procédé est d'aboutir à des NTCs de grande pureté de l'ordre de 90% [56], et peut fonctionner en continu contrairement à la méthode à l'arc électrique (Figure 1. 9). En revanche, il est très coûteux et difficile de contrôler les paramètres expérimentaux, du fait qu'il nécessite des sources laser de grande puissance.

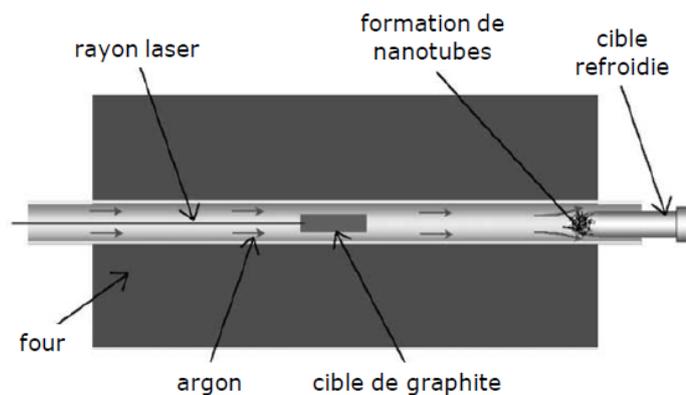


Figure 1.9:Schéma du montage du procédé de synthèse des NTCs par ablation laser [56].

1.6.3. Procédé de synthèse par voie catalytique (CCVD)

La méthode de dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) consiste à chauffer dans un four porté à une température généralement comprise entre 500 et 1200 °C, un substrat sur lequel se situent des catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni ...), où le gaz carboné à la surface du substrat se décompose puis le carbone précipite en formant des nanotubes (Figure 1.10). La source de carbone est généralement un hydrocarbure (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6) ou du monoxyde de carbone (CO) en mélange avec H_2 . L'intérêt de cette méthode en plus de son taux d'impureté moindre, est de contrôler la longueur, le diamètre des tubes suivant les dimensions des nanoparticules de catalyseur. La nature des NTCs, leurs structures, leurs dimensions, leur pureté et le rendement de synthèse varient selon les conditions opératoires de la CCVD, à savoir la température et la durée du traitement, la composition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques ainsi que la pression du réacteur qui ont une influence primordiale sur la nature des espèces carbonées qui sont produites. Cependant, il faudra noter que le diamètre des NTCs est généralement défini par la taille des nanoparticules catalytiques [57]. De plus les NTCs obtenus par CCVD sont généralement plus longs (de quelques dizaines à quelques centaines de μm) comparés à ceux obtenus par la méthode de décharge d'un arc électrique d'une part, et d'autre part, ils sont pratiquement du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser [32]. Du point de vue pratique, et pour éviter l'oxydation du carbone, il est commode de maintenir une atmosphère inerte pendant la CCVD ou purger le réacteur par un flux de gaz inerte [57]. Par ailleurs, et pour augmenter le rendement ainsi que la qualité des NTCs, la teneur en catalyseur doit être optimisée par rapport à la source de carbone d'une part [58], et d'autre part, la taille des particules catalytiques activées doit demeurer à l'échelle nanométrique.

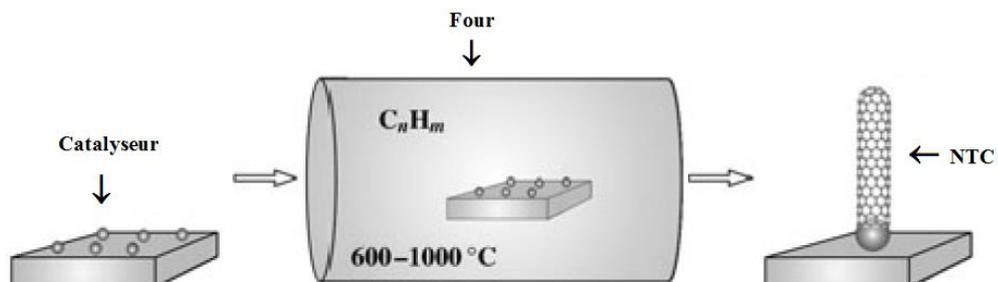


Figure 1.10 : Procédé CCVD de synthèse des NTCs en utilisant des particules métalliques comme catalyseur [44].

Les méthodes à l'arc électrique et à ablation laser sont limitées par le volume d'échantillon qu'elles peuvent produire par rapport à la taille de la source de carbone [5]. De plus, plusieurs étapes de purification sont nécessaires pour séparer les tubes des produits secondaires indésirables et les échantillons sont obtenus sous forme de poudre avec des NTCs emmêlés en pelotes, et l'équipement requis et la grande quantité d'énergie nécessaire pour ces méthodes les rendent peu favorables pour la production industrielle, et ces limitations ont motivé le développement de nouvelles techniques de synthèse en phase gazeuse. Cependant, plusieurs procédés *CCVD* ont été mis en œuvre pour la synthèse aussi bien des MWCNTs que des SWCNTs. Ils diffèrent par le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé. On en distingue:

- la *CCVD* assistée par plasma (*PECCVD*) (*Plasma Enhanced Catalytic Chemical Vapor Deposition*).
- *CCVD* assistée par laser (*LCECVD*) (*Laser Catalytic Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

Concernant la *PECCVD*, cette méthode de synthèse offre l'avantage de pouvoir produire des NTCs à basse température. En effet, il est possible de produire des NTCs à 120 °C [59] et même à température ambiante [60]. Les sources de chaleur utilisées dans ce cas sont le courant continu, les ondes radioélectriques ou les micro-ondes, où ces dernières sont capables d'ioniser des gaz réactifs et ainsi générer un plasma d'électrons, d'ions et de radicaux. Par ailleurs, la *CCVD* assistée par laser ou *LCECVD*, un laser est utilisé pour chauffer localement une petite zone de substrat à la température requise, où le dépôt chimique en phase vapeur se réalise à l'interface gaz-substrat. Lorsque la température augmente et la réaction se produit, une fibre germe au point d'impact du laser et croît dans la direction du rayon [61].

Il est à noter que les NTCs utilisés dans notre partie expérimentale sont de type bi-parois (DWCNTs), synthétisés par *CCVD* dans un four tubulaire horizontal par l'équipe NNC (Nanocomposites Nanotubes de Carbone) du *CIRIMAT* par décomposition d'un mélange H_2/CH_4 sur un catalyseur Co/Mo-MgO [62]. La méthode de synthèse ainsi que l'extraction des DWCNTs seront explicitées dans la partie expérimentale.

1.7. Applications des nanotubes de carbone

De par leur structure, leur géométrie et leur stabilité, les nanotubes attirent aujourd'hui de plus en plus l'attention des chercheurs et on les découvre dans de multiples domaines d'applications. Ils cumulent à eux seuls une quantité innombrable de propriétés physiques,

chimiques, électriques et optiques qui en font un matériau à fort potentiel pour des domaines d'application allant de la mécanique, la nanobiologie, la nanomédecine, en passant par la nanoélectronique et l'optoélectronique. Parmi les propriétés des NTCs est celle de l'émission de champ. Les NTCs soumis à un champ électrique, présentent un très fort effet de pointe (principe du paratonnerre) et en présence de tension relativement faible, on peut générer à leurs extrémités des champs électriques énormes, capables d'arracher les électrons de la matière et de les émettre vers l'extérieur. Cette émission est localisée en forte intensité à l'extrémité du tube, pour servir à envoyer des électrons sur une cible bien précise [63]. L'exploitation de cette propriété a déjà permis de réaliser des prototypes d'écrans plats Samsung et Motorola. Par ailleurs, sur la structure externe d'un NTC peuvent être accrochées différentes molécules ou corps physiques (Figure 1.11) [64], qui interagissent avec d'autres cellules comme, par exemple, des cellules cancéreuses. L'espace interne peut contenir de nombreuses molécules de taille relativement importantes, où il a été imaginé d'utiliser les NTCs comme des boîtes pour la vectorisation des médicaments, et la régénération des cellules, tels que les cellules musculaires et les neurones. En exploitant leur grande rigidité mécanique et leur dimension nanométrique, des pointes de microscope à force atomique ont été réalisées à base de NTCs pour remplacer les pointes pyramidales à base de silicium utilisées actuellement, où la longueur des NTCs et leur faible diamètre permettent donc de sonder des fissures plus étroites sur les surfaces et d'obtenir ainsi une meilleure résolution. Ainsi, Cheung et al [65] ont réussi expérimentalement, à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) en utilisant des pointes en NTCs, de sonder avec une bonne résolution la structure des protéines alors que les autres types de pointes ne distinguaient pas ces structures.

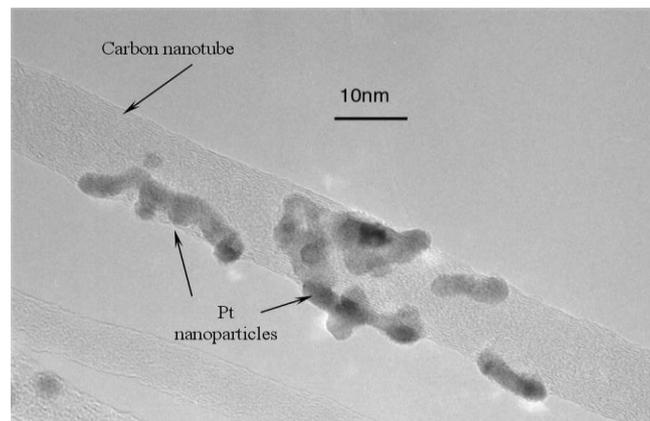


Figure 1.11 : Nanoparticules (médicaments) transportées à la surface d'un NTC individualisé [64].

Parmi les réalisations pratiques des NTCs. Il y a aussi la détection des espèces chimiques ou biologiques. L'équipe de recherche de Kuzmych et al [66] a mis en œuvre un capteur de NO à base d'un transistor à effet de champ en utilisant un canal à base de SWCNTs avec une sensibilité comprise entre 2 et 5ppb (partie par milliard). En effet, et dans le même contexte, des applications semblables dans le domaine biologique ont été rapportées, où un capteur de glucose a été fabriqué à l'aide d'un SWCNT semi-conducteur fonctionnalisé [67]. D'autres études actuelles sont très divergentes concernant la capacité réelle du stockage d'hydrogène qui présente un grand enjeu économique. De ce fait, l'utilisation des NTCs semble permettre la fabrication des conteneurs de petites dimensions (faible poids) avec de bonnes propriétés mécaniques. Ainsi des pourcentages massiques de stockage entre 1,5 et 67% ont été rapportés [68–70]. Par ailleurs, compte tenu de la propriété remarquable des NTCs à supporter de forts courants, de récentes recherches ont été rapportées sur la possibilité d'améliorer la capacité des batteries à base d'ions de lithium pour des meilleures performances en utilisant des anodes à base de NTCs [71, 72]. Actuellement, ces nombreuses applications potentielles et prometteuses se heurtent à un grand défi technologique, notamment les interactions avec le vivant et les risques de pollution nanométrique.

Chapitre 2 : LES POLYSACCHARIDES

2. LES POLYSACCHARIDES

2.1. Introduction

Les polysaccharides forment un groupe hétérogène de biopolymères de compositions multiples et variées avec une très grande variété structurale. Ces biopolymères adoptent une telle diversité de structure et de fonctions qu'il ne serait pas possible d'en faire un catalogue exhaustif. En effet, au cours des dernières décennies, ils ont fait l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Cependant, d'énormes quantités de polysaccharides sont formées par biosynthèse par de nombreux organismes, y compris les plantes, les animaux, les champignons, les algues et les micro-organismes. Ils sont de plus en plus reconnus comme des substances clés dans la biotransformation et pour des applications dans des domaines variés en raison de leur aptitude extraordinaire de modification résultant des interactions supramoléculaires de types variables. Par ailleurs, les polysaccharides naturels sont déjà en circulation et dans des applications bien ciblées. La fonctionnalisation chimique est susceptible d'apporter des propriétés complémentaires nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations dans d'énormes domaines dans le but d'améliorer les caractéristiques requises et souhaitées pour une adaptation de pointe.

2.2. Définition

Les polysaccharides, encore appelés polyholosides ou glycanes, constitués d'enchaînements linéaires ou ramifiés d'unités saccharides (Figure 2.1), liés par liaison dite glycosidique, et libèrent par hydrolyse un très grand nombre d'oses (sucres). On distingue:

- les polysaccharides homogènes ou les homopolysaccharides (ou homoglycanes) résultant de la condensation d'un grand nombre d'un même ose.
- les polysaccharides hétérogènes ou les hétéropolysaccharides (ou hétéroglycanes), qui résultent de la condensation de divers types d'oses (jusqu' à cinq à six types d'oses différents).

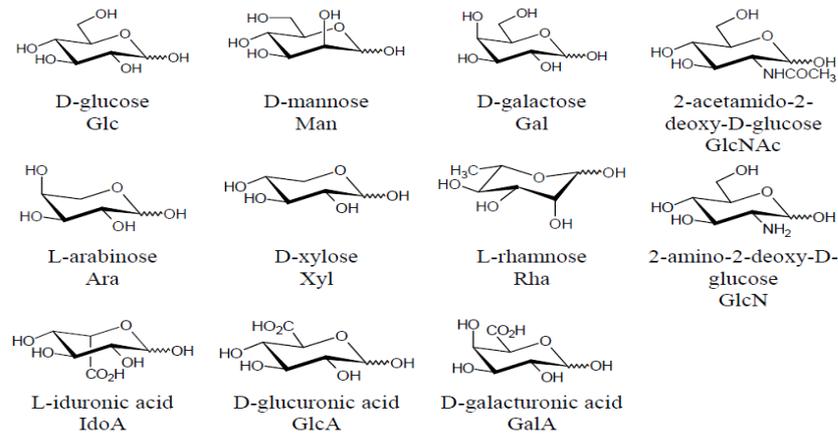


Figure 2.1 : Structure d'unités saccharides usuelles d'un monomère de polyholosides

2.3. Description de la structure des polysaccharides

La connaissance de la structure primaire des polysaccharides comporte essentiellement:

- la détermination de la nature des oses.
- la détermination de la configuration « α » ou « β » de la liaison osidique (Figure 2.2).

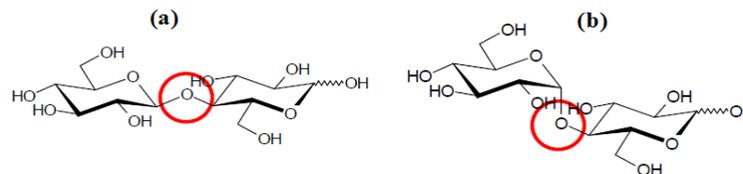


Figure 2.2: différents types de liaisons osidiques dans les polysaccharides:

(a) liaison de configuration β ; (b) liaison de configuration α [73, 74].

Cependant, la chaîne saccharidique est constituée d'enchaînements linéaires ou ramifiés d'unités saccharides, avec une diversité fonctionnelle polyvalente. Les polysaccharides peuvent être classés selon leurs activités ainsi que leurs propriétés physicochimiques comme suit :

2.3.1. Les polysaccharides de structure

Ce sont ceux qui confèrent aux cellules (végétales ou animales), aux organes ou aux organismes une stabilité mécanique. La cellulose, la substance organique la plus abondante sur terre, c'est un homo-polysaccharide avec un poids moléculaire de l'ordre de $2 \cdot 10^5$ Da, qui résulte de la condensation de plus de 10000 unités de D-glucose unies par des liaisons

β (1 \rightarrow 4) (Figure 2.3). Ainsi, cette jonction rigide confère à cette macromolécule une structure secondaire en feuillet permettant l'établissement de réseaux, de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire, où les liaisons hydrogènes combinées avec des forces de Van der Waals entraînant une cristallisation des chaînes polymériques pour former des fibres tridimensionnelles [75, 76]. La cellulose est extrêmement résistante, elle constitue la paroi des cellules végétales avec une teneur variant de 15 à 99%, insoluble dans l'eau. Par ailleurs, en raison du grand nombre de groupements hydroxyles sur la chaîne moléculaire, il existe de multiples possibilités de liaisons hydrogènes intermoléculaires, d'autres liaisons hydrogènes mettant en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose. Toutes ces interactions font de la cellulose une molécule fibrillaire et partiellement cristalline.

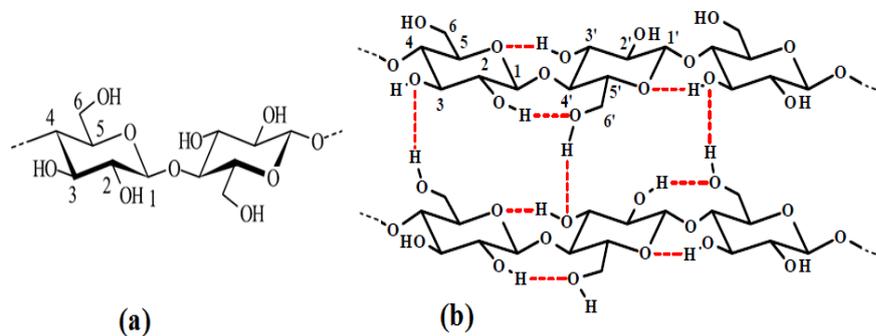


Figure 2.3 : Structure de la cellulose: monomère de la cellulose (a); liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dans une microfibrille de cellulose (b).

Aussi, en raison des propriétés similaires à la cellulose, la chitine est un homopolysaccharide formé d'unités saccharidiques N-acétylglucosamines reliées par liaisons osidiques similaires à la cellulose β (1 \rightarrow 4) (Figure 2.4) [77], elle constitue essentiellement la trame de la cellule animale, spécifiquement les carapaces des insectes et les crustacés.

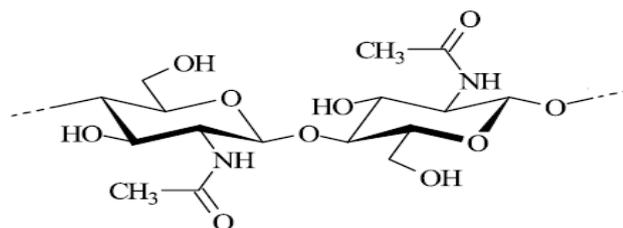


Figure 2.4 : Structure de la chitine.

2.3.2. Les polysaccharides de réserve

La deuxième classe de polysaccharides représente la réserve énergétique en raison de leur nature d'enchaînement moléculaire. C'est la source d'énergie du monde végétal : l'amidon, produit par les plantes et constitué essentiellement par une combinaison de deux polymères primaires : l' α -amylose et l'amylopectine. D'une part, l' α -amylose est composée de chaînes non ramifiées de 200 à 300 résidus de D-glucose liés par des liaisons osidiques α (1 \rightarrow 4) (Figure 2.5 (a)), et d'autre part l'amylopectine constituée par des chaînes de D-glucose sous forme pyranique, unies par des liaisons osidiques α (1 \rightarrow 4) qui ont une structure identique à l'amylose, il existe de plus entre des chaînes, des ramifications avec des liaisons osidiques α (1 \rightarrow 6) (Figure 2.5(b)). L'amylose et l'amylopectine sont produites à des proportions variables en fonction de l'espèce végétale, de ce fait, la masse moléculaire et la teneur en amylose est dans la gamme de 10^5 à 10^6 Da, alors que l'amylopectine donne des valeurs significativement plus élevées de 10^7 à 10^8 Da [78].

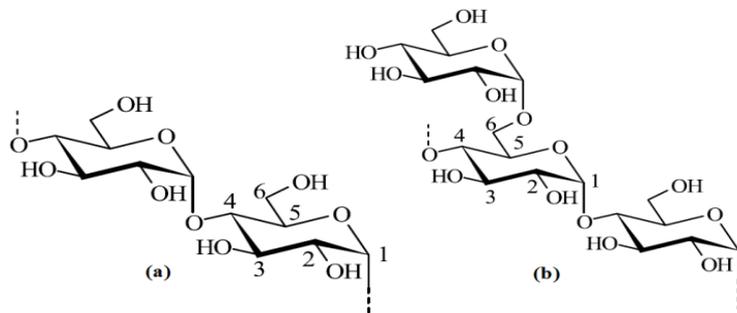


Figure 2.5 : Structure de l' α -amylose (a) et de l'amylopectine(b).

L'équivalent de l'amidon comme réserve animale d'énergie, est principalement le glycogène. Il est présent dans toutes les cellules en particulier dans les cellules des muscles squelettiques et dans le foie où il joue son rôle de réserve énergétique sous forme de granules cytoplasmiques à partir du glucose sanguin essentiellement, au cours d'une réaction appelée glycogénolyse.

2.3.3. Les polysaccharides hydrosolubles (hydrocolloïdes)

Cette classe de polysaccharides, semble être la plus répandue sur le plan pratique en raison de leurs applications dans des domaines variés. Leur caractère très hydrophile ainsi que leur aptitude à l'hydratation en fixant l'eau empêche le dessèchement des cellules et des tissus.

En effet, Selon Glicksman [79], le mot ‘gommes hydrosolubles ou hydrocolloïdes’ présente un sens considérablement plus élargi, ce sont des polysaccharides solubles ou faciles à disperser dans l’eau et qui donnent des solutions de très haute viscosité et dans certains cas, ils forment des gels à faible concentration, en d’autres termes, on les appelle des colloïdes hydrophiles ou des mucilages. Suivant leur origine, les gommes peuvent être classées en gommes d’origine végétale, animale, microbienne et synthétique. Parmi ces hydrocolloïdes, on peut citer le dextran, un polysaccharide d’origine bactérienne, produit par de nombreuses souches de bactéries (*Leuconostoc et Streptococcus*), c’est une famille de polysaccharides neutres constitués par des résidus de glucose liés en α (1 \rightarrow 6) (Figure 2.6) avec des proportions variables de liens et des branches, et le degré d’emplacement des ramifications déterminent la structure tridimensionnelle de ces macromolécules, qui présentent un poids moléculaire allant de 10 000 à 150 000 Da, et cela en fonction des souches bactériennes [80].

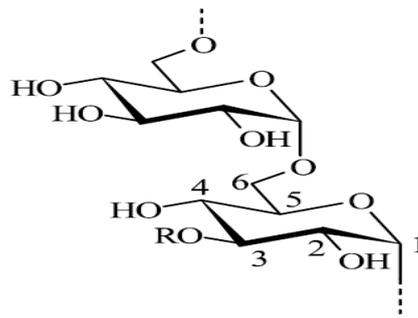


Figure 2.6 : Structure du dextrane.

Les carraghénanes essentiellement extraits d'algues de l'espèce *Eucheuma*, sont des polysaccharides sulfatés linéaires. Ce sont des polysaccharides linéaires constitués de molécules de galactoses et d'anhydro-galactose plus ou moins sulfatés [81]. La chaîne est constituée de sous unités appelées carrabioses comportant deux galactoses liés par une liaison β (1 \rightarrow 3). Ces carrabioses sont liés entre eux dans la chaîne par des liaisons α (1 \rightarrow 4). Selon la position et le nombre de groupements sulfates sur le cycle carboné, on distingue : kappa (κ), iota (ι) et lambda (λ) carraghénanes (Figure 2.7) [82].

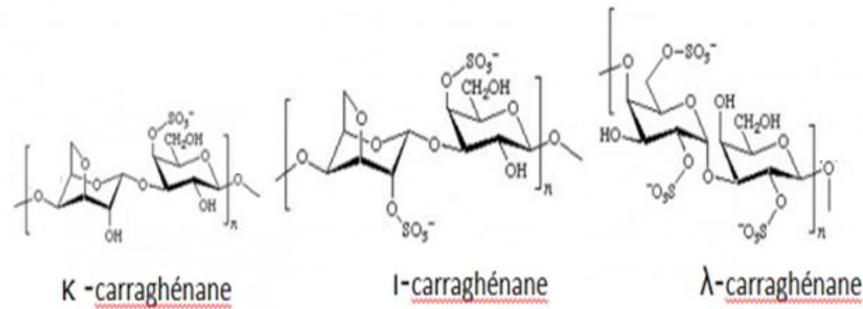


Figure 2.7 : Structure chimique des trois classes de carraghénane.

En effet, il existe une grande variété de gommes ; la gomme konjac produite par la tubercule *d'Amorphophallus konjac* constituée de glucose et de mannose reliés en β (1→4) avec un poids moléculaire compris entre 2.10^5 à 2.10^6 Da [83]. La gomme arabique obtenue à partir de la sève de *l'Acacia*, la gomme karaya obtenue principalement de d'arbre de la famille des *Sterculia*, *Sterculiaureus*.

La gomme xanthane est l'une des polysides synthétisés par des micro-organismes. Depuis longtemps, seule la gomme xanthane était autorisée pour les applications alimentaires. C'est un polyside hétérogène anionique microbien produit par fermentation des *xanthomonas compéstrie* sur substrat glucidique et dans des conditions de milieu déterminées. : pH compris entre 6,0 et 7,5, température entre 18 et 31 °C, et la souche étant conservée sous forme lyophilisée. Les sucres présents dans la molécule de xanthane sont le D-glucose, le D-mannose et l'acide D-glucoronique. Les motifs de glucose sont liés pour former l'épine dorsale avec une liaison osidique $\beta(1 \rightarrow 4)$ D-glucancellulosique et les glucoses de remplacement ont une branche courte composée d'un acide glucoronique serré entre deux unités de mannose. La chaîne latérale consiste donc en une liaison osidique β D-mannose (1 →4), β D- acide gluconique (1 →2), α D-mannose. La partie terminale de mannose peut porter des résidus pyvurate liés à la position 4 ou 6, et des substituants acétylés et pyvratés liés dans des quantités variables aux chaînes latérales. Le xanthane et la teneur en acide pyruvique changent également avec les conditions de fermentation [84]. La structure chimique du xanthane est illustrée sur la Figure 2.8.

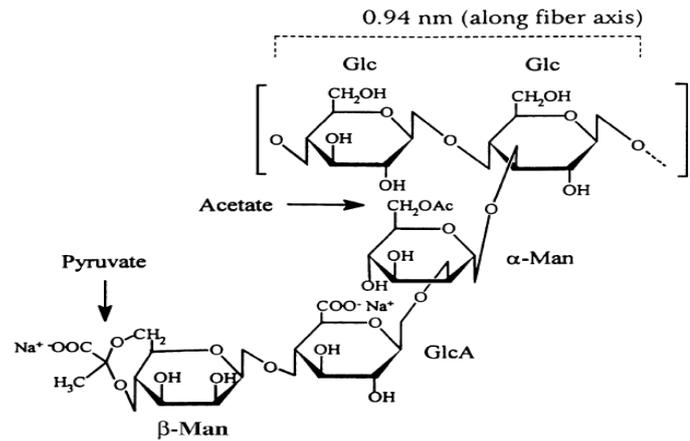


Figure 2.8: Structure de la gomme xanthane.

2.3.4. Les cyclodextrines

Une des formes des polysaccharides : Les cyclodextrines ; des oligosaccharides cycliques provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon. Les trois cyclodextrines naturelles les plus communément rencontrées se composent de 6, 7 ou 8 unités d' α -D-glucopyranose reliées entre elles par des liaisons osidiques de configuration α (1 \rightarrow 4), et dénommées respectivement : α , β ou γ -cyclodextrine (Figure 2.9). Leur structure en trois dimensions apparaît sous la forme d'un cône tronqué à l'extérieur duquel se trouvent les groupements hydroxyles, ce qui confère à la partie extérieure un caractère hautement hydrophile, et une cavité intérieure hydrophobe [87, 88]. De ce fait, les cyclodextrines se comportent comme des biosurfactants polymériques particuliers. Par ailleurs, cette structure originale basée sur une poche hydrophobe entourée par des fonctions hydrophiles facilement modifiables par d'autres fonctions, confère aux cyclodextrines une activité enzymatique particulière [89].

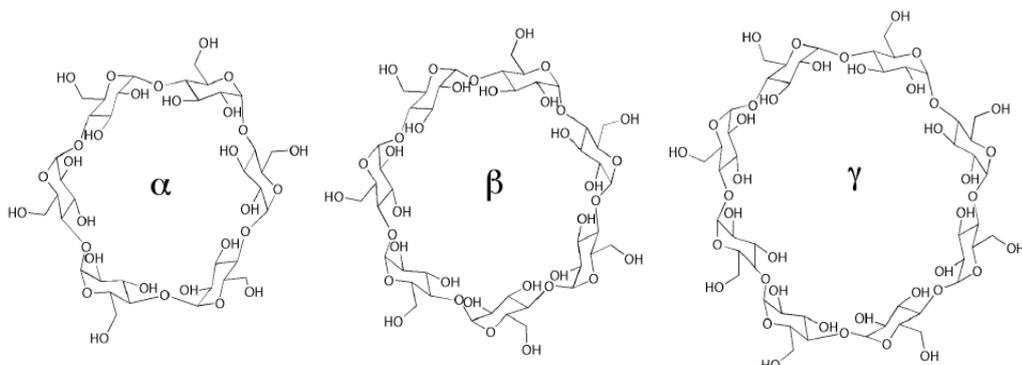


Figure 2.9 : Structure chimique des cyclodextrines naturelles [90, 91].

2.4. Interactions réversibles intra- et intermoléculaires.

Les solutions de polysaccharides ont un comportement particulier. La description de tels systèmes repose sur trois termes essentiels : la solubilité, la conformation, et l'existence d'interactions plus ou moins à longue distance, qui confèrent aux solutions de biopolymères des propriétés tout à fait particulières comparées à celles des petites molécules et aux polymères synthétiques, ce qui influence leurs structurations macroscopiques.

Les interactions ne sont pas plus énergétiques que celles qui se développent dans les systèmes moléculaires simples. La multiplicité des groupements interactifs et les forces qu'ils engendrent par leur répétition le long d'une même chaîne correspondent à des énergies cohésives considérables, responsables des propriétés particulières qui en sont issus. En effet, ces interactions conditionnent un certain nombre de propriétés physicochimiques de tels systèmes, il est donc nécessaire de rappeler l'origine de ces interactions.

2.4.1. Interactions de type van der Waals

Il existe trois types de forces intermoléculaires dites forces de van der Waals, inversement proportionnelles à (L^6) où L c'est la distance moyenne entre les dipôles moléculaires permanents ou induits.

- Forces liées à l'interaction entre deux dipôles permanents; ce sont les forces dites de *Keesom*.
- Forces liées à l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit; ce sont les forces dites de *Debye*.
- Forces liées à l'interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit par ce dipôle instantané; ce sont les forces dites de *London*.

✓ Interactions d'orientation (*Keesom*) :

Ces interactions sont dues, aux forces d'attraction entre dipôles électriques permanents (Figure 1.2.9), et conduisent à une énergie d'attraction (E_K) donnée par la relation (2.1), où μ_1 et μ_2 représentent les moments dipolaires respectivement des deux molécules voisins 1 et 2:

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{L^6} \frac{1}{KT} \quad (2.1)$$

Où L : représente la distance entre les deux dipôles, E : l'énergie, K : la constante de Boltzmann et T : représente la température absolue.

✓ Interactions d'induction (*Debye*) :

Une molécule polarisable (de polarisabilité α_1), peut acquérir un dipôle induit sous l'influence d'une deuxième molécule de moment dipolaire (μ_2), ce qui conduit à une énergie d'attraction E_D décrite par l'équation (2.2)

$$E_D = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{L^6} \quad (2.2)$$

Où α_1 est la polarisabilité de la molécule 1 de moment dipolaire μ_1 , α_2 : la polarisabilité de la molécule 2, μ_2 : moment dipolaire induit de la molécule 2, et L représente la distance entre les deux dipôles.

✓ Interactions de dispersions (*London*):

De manière générale, les forces de London sont très faibles devant les autres interactions intermoléculaires et croissent avec la taille des molécules mises en jeu. Les forces ou interactions de *London* se manifestent entre tous les types de molécules, mais elles sont les seules existantes entre les molécules ne présentant pas de moment dipolaire permanent. En effet, bien que leur moment dipolaire soit nul en moyenne, les fluctuations de la densité électronique engendrent des dipôles instantanés non nuls qui induisent des dipôles dans les molécules voisines. L'énergie des interactions de dispersion de *London* entre deux molécules de polarisabilité différentes respectives α_1 et α_2 est donnée par l'équation (2.3).

$$E_L = -A \frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{L^6} \quad (2.3)$$

Avec : A une constante qui dépend du milieu et de l'énergie de ionisation des deux molécules, et L la distance moyenne entre les deux molécules.

2.4.2. Interactions stériques

Lorsque deux atomes sont proches l'un de l'autre, le recouvrement des nuages d'électrons crée une force répulsive les empêchant de s'approcher davantage. Cette force répulsive croît lorsque la distance entre les atomes devient inférieure à leur rayon. Les forces impliquées entre des molécules non sphériques dépendent aussi de leur orientation relative [92].

2.4.3. Interactions hydrophobiques

Lorsque des molécules non polaires sont introduites dans un milieu aqueux, les molécules d'eau se réarrangent de manière à former des structures tétraédriques maintenues par des ponts hydrogènes polaires [93]. De ce fait, en maximisant le nombre de ponts hydrogène, l'eau isole les molécules non polaires. Les interactions hydrophobes sont en fait des forces indirectes qui favorisent le regroupement des molécules non polaires suite à des interactions entre des molécules polaires [94]. Ce type d'interaction diffère des autres interactions (électrostatiques, ou Van der Waals). De par leur origine, résultant de la tendance du système à minimiser la rupture des molécules d'eau se trouvant autour des sites hydrophobes, ainsi, une telle interaction serait donc de nature entropique induite par les propriétés du solvant. En effet, cette interaction n'est pas due à des attractions entre les molécules mais à la restructuration spécifique des molécules d'eau autour des groupements hydrophobes [95].

2.5. Propriétés physicochimiques des hydrocolloïdes en solution.

2.5.1. Notion de concentration critique de recouvrement.

Avec l'augmentation progressive de la concentration en polysaccharide, les interactions de type volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Ainsi, ces dernières vont se rapprocher jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement critique notée « C^* » à partir de laquelle intervient le recouvrement des chaînes macromoléculaires. La concentration de recouvrement, peut être définie comme étant la valeur à laquelle la concentration moyenne en segments dans la solution devient égale à la concentration des segments au sein de la solution macromoléculaire. La Figure 2.10 donne un schéma représentatif des différents domaines de concentrations [96, 97].

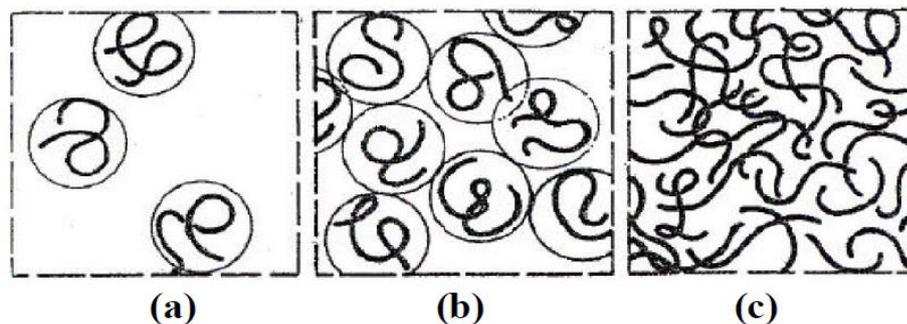


Figure 2.10 : Illustration schématique des recouvrements des chaînes polysaccharidiques à différentes concentrations: solution diluée ($C < C^*$) (a); concentration critique de recouvrement ($C = C^*$) (b); solution semi-diluée ($C > C^*$) (c).

L'une des manifestations les plus remarquables observées lors du franchissement des différents domaines de concentration, concerne le comportement rhéologique des solutions de polysaccharides. Deux régimes supplémentaires se manifestent : le régime non enchevêtré et le régime enchevêtré. Ces deux régimes sont situés de part et d'autre d'une concentration critique, appelée « C^{**} ». Cette transition est importante du point de vue rhéologique dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution un comportement viscoélastique ainsi qu'un comportement rhéofluidifiant marqué [98]. L'effet d'enchevêtrement se manifeste pleinement au-dessus de la transition vitreuse, où le comportement dépend fortement de la masse molaire du polysaccharide, de sa structure et de sa conformation dans l'espace. En effet, plus la masse moléculaire est importante, plus les chaînes macromoléculaires entraînent les chaînes voisines dans leurs déplacements. Par ailleurs, on constate que la masse moléculaire entre enchevêtrements est d'autant plus élevée que la chaîne est souple. Dans ce cas la chaîne macromoléculaire étant plus enroulée sur elle-même interagit moins avec les chaînes voisines qu'une molécule rigide. En revanche, un polysaccharide ramifié sera à priori plus enchevêtré qu'un polysaccharide linéaire. Ainsi, le phénomène d'enchevêtrement provient donc essentiellement d'interactions de répulsion et d'attraction inter et intramoléculaires distribuées le long des chaînes macromoléculaires.

2.5.2. Propriétés relatives aux gommages polysaccharidiques

Les principaux facteurs de choix d'un polysaccharide comme hydrocolloïde pour une application donnée, dépendent essentiellement de son action sur l'eau (pouvoir épaississant, gélifiant, anti cristallisant...), de plus à sa résistance aux traitements. A cet égard, les gommages polysaccharidiques peuvent avoir des fonctions épaississantes, gélifiantes, stabilisantes, émulsifiantes ainsi que texturantes. L'essentiel des propriétés épaississantes et gélifiantes, repose sur le comportement de ces macromolécules en milieu aqueux, notamment leur conformation et leur volume hydrodynamique, où l'on peut distinguer : la conformation en pelote (conformation désordonnée), et la conformation en hélice (conformation ordonnée). Toutefois, dans la chaîne de polysaccharide, les liaisons entre les monosaccharides sont des liaisons osidiques, où le mode de liaison des résidus dans la chaîne dépend des angles dièdres entre les résidus adjacents, et l'orientation et la valeur des angles de la liaison osidique dans l'enchaînement macromoléculaire, influence fortement la conformation des polysaccharides et par conséquent leurs propriétés rhéologiques en solution. Ainsi, en solution aqueuse, les polysaccharides augmentent

nettement la viscosité de la phase continue, et cela dans des conditions physicochimiques particulières. D'un point de vue structural, les différents groupements chimiques qui ornent le squelette polysaccharidiques, entraînent une différence remarquable au niveau de leurs propriétés physicochimiques. En effet, la variété fonctionnelle et l'existence spécifique de groupements hydrophobes sur la chaîne macromoléculaire, leur confère le caractère d'auto association en milieu aqueux, qui se fait soit par des liaisons intra- ou intermoléculaires (entre plusieurs chaînes macromoléculaires) ou encore par la présence des deux types de liaisons, et cela dépend nettement de la concentration [99-101] ainsi que la morphologie structurale de la macromolécule [100-103]. D'autres paramètres de natures structuraux et physicochimiques permettent de moduler ces interactions et influencent nettement le phénomène d'auto association qui se résume spécifiquement par:

- une variation de gradient de pH [104,105].
- une variation de la force ionique [101,102].
- l'ajout de particules colloïdales [106].
- la microstructure des chaînes et le nombre de groupements hydrophobiques [107-109].

2.5.2.1. Propriété d'épaississement

Les polysaccharides hydrosolubles présentent un caractère épaississant lorsque les macromolécules ne peuvent pas s'associer fortement entre elles. Leur simple présence en solution gêne en particulier la mobilité du liquide dans lequel elles sont dispersées et conduit alors à une augmentation de la viscosité de la solution. Les macromolécules peu déformables sont souvent assimilées à des bâtonnets. Au repos, ils forment des édifices enchevêtrés par de faibles interactions (pont hydrogène, forces de van der Waals). Ces édifices relativement stables se fluidifient moins facilement que les systèmes formés par des particules déformables (moins rigides). Toutefois, on rencontre peu des gommés qui donnent de faibles viscosités à hautes concentrations tandis que la majorité des gommés développent de grandes viscosités à très faible concentration en-dessous de 1% habituellement [110]. Ce pouvoir épaississant varie beaucoup d'un polysaccharide à l'autre, il est très élevé pour la gomme xanthane, les alginate, le λ carraghénane et les galactomannanes, il est beaucoup plus limité pour les pectines et les amidons et extrêmement faible pour la gomme arabe. Du point de vue rhéologique, qui semble être une méthode performante pour caractériser ces systèmes, le pouvoir épaississant se traduit par un comportement non Newtonien, qui est le résultat de l'existence d'enchevêtrements

à l'échelle macromoléculaire au-delà de la concentration critique C^* sans qu'il existe de fortes interactions qui pourraient aboutir à la formation d'un gel. Sur la Figure 2.11, on illustre le comportement viscoélastique en régime harmonique d'une solution de gomme de caroube à 2%, où l'on montre le comportement typique d'un hydrocolloïde à caractère épaississant (G' le module élastique et G'' le module visqueux) [111].

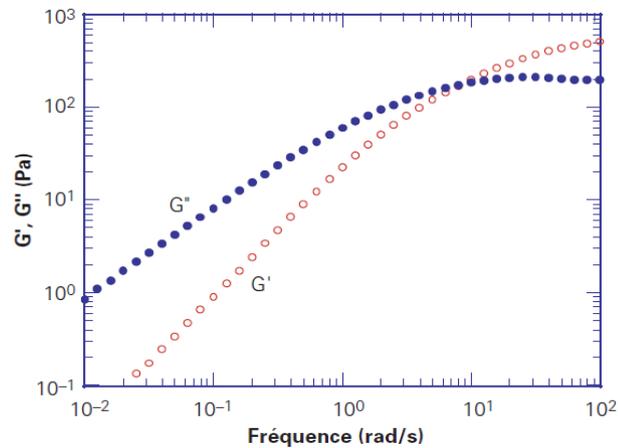


Figure 2.11 : Comportement viscoélastique d'une solution de gomme de caroube à 2%.
(Caractère épaississant typique d'un hydrocolloïde) [111].

2.5.2.2. Propriété de gélification

Suivant la nature chimique du polyside considéré, les zones de jonction seront différentes: formation de doubles hélices, dimérisation de certaines séquences, agrégation ultérieure de ces premières jonctions formées. Ainsi, la gélification peut être décrite simplement par l'association des macromolécules ou des fragments pour former un réseau tridimensionnel continu retenant entre ses mailles la phase liquide et capable de résister à certaines contraintes physiques [112]. Cependant, l'existence de liaisons fortes telles que des liaisons covalentes assurant ainsi le lien entre les macromolécules, forment des gels à liaisons permanentes ou encore appelés 'gels chimiques'. Par ailleurs, il est à noter que les liaisons des gels physiques ou les interactions sont de nature dipôle-dipôle, de Van der Waals ou des liaisons par pont hydrogène, s'organisent souvent en zones de jonctions, où ils adoptent des conformations désordonnées à hautes températures, et ils prennent des conformations en hélices à basse température. Toutefois, on ne peut définir, pour une structure de type solide qu'aux échelles de temps inférieures à la durée de vie moyenne d'un enchevêtrement, et l'énergie de liaison de l'ordre de l'énergie thermique, ce qui explique la réversibilité de l'état du gel physique [113]. Les interactions répulsives peuvent

aussi former des gels, et cela si les mouvements des macromolécules sont inhibés par des interactions répulsives, comme le xanthane (polysaccharide ionisé et rigide), où ces chaînons macromoléculaires s'enchevêtrent entre elles par des interactions intra et intermoléculaires. Ainsi, leur désenchevêtrement résultant des répulsions stériques, leur confère donc les propriétés d'un gel [114]. Sur la Figure 2.12, est illustré le comportement viscoélastique en régime harmonique d'un gel de κ -carraghénane [111], où l'on montre clairement d'une part, le module élastique (G') qui est nettement supérieur au module visqueux (G''), et d'autre part, G' qui est pratiquement constant en fonction de la fréquence.

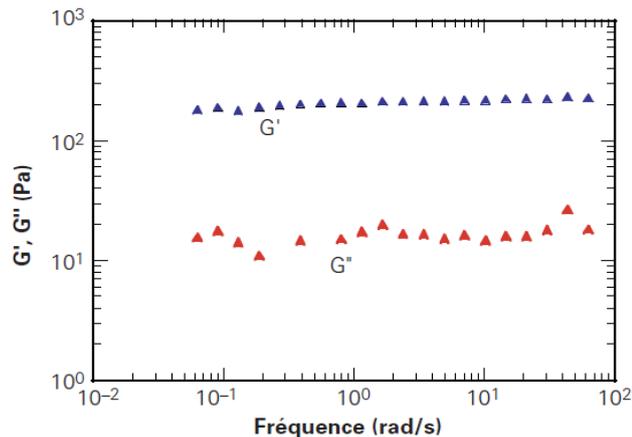


Figure 2.12 : Comportement viscoélastique d'un gel à base de κ -carraghénane à 0.3% [111].

En effet, il existe un autre mécanisme de gélification de type « boîte à œufs » ou « Egg box model ». Dans ce cas, les chainons macromoléculaires s'associent par complexation en zones régulières plissées stabilisées généralement par des ions divalents, où la plupart des cas c'est des cations comme le Ca^{2+} dans le cas des pectines [115]. Dans le même contexte, il est important de noter qu'il existe dans certains cas, une association entre les chaînes macromoléculaires de polyosides de types différents, et qui sont gélifiants pour former par synergie des gels avec des propriétés intéressantes, et des caractéristiques rhéologiques nettement intéressantes à des applications d'intérêt industriel [116]. Comme exemple, le κ -carraghénane et caroube, la gomme xanthane et caroube ou de la gomme guar qui représente un exemple typique de la gélification mixte. Cependant, dans tous les cas, le gélifiant forme un réseau tridimensionnel, dont les propriétés rhéologiques obtenues et leur stabilité restent déterminées par le réseau de polyoside, avec la nature des gommes, ainsi que par les propriétés qui leur permettent de se substituer les unes des autres.

2.5.2.3. Propriétés stabilisantes

La présence de groupements multifonctionnels tout au long de la chaîne polysaccharidique, en particulier les groupements hydrophobes et hydrophiles, leur confère des propriétés exceptionnelles pour stabiliser les émulsions et les dispersions. En effet, pour jouer le rôle de stabilisant, les gommes hydrosolubles agissent comme des agents de liaison, des émulsifiants, des inhibiteurs de cristallisation et de synérèse, des agents stabilisant des suspensions, ou comme des colloïdes protecteurs [117]. Cependant, l'ajout d'une quantité de gommes appropriée dans un système contribue à augmenter la viscosité de la phase continue qui dépend principalement des structures primaires (nature des monosaccharides et la position des liaisons osidiques), et les structures secondaires (liaisons hydrogènes impliquant les fonctions hydroxyles), et du poids moléculaire, et par conséquent, inhiber la tendance de la phase dispersée à migrer ou à fusionner, et minimiser la déstabilisation ou la séparation de phase. Toutefois, leurs actions comme agents stabilisants se manifestent par la diminution de la tension interfaciale due à l'adsorption macromoléculaire qui est fonction de la nature des groupements chimiques présents en surface de la molécule, où cette action est d'autant plus importante que la molécule est linéaire [118], et une diminution de l'énergie libre totale de surface qui limite la coalescence et la floculation, où ce rôle stabilisant des gommes, est fonction de leurs conformations et leurs propriétés rhéologiques. A l'échelle moléculaire, les propriétés développées par les gommes en solution sont principalement dues à la formation de liaisons hydrogènes entre ces macromolécules elles-mêmes, ou encore avec les molécules d'eau du milieu (interactions inter et intramoléculaires), et par conséquent, la transition conformationnelle des macromolécules qui une des propriétés remarquable des hydrocolloïdes en solution. Par ailleurs, un autre paramètre important qui s'ajoute aux hydrocolloïdes en solution, concerne spécifiquement les polysaccharides chargés (négativement ou positivement) (comme exemple : la gomme xanthane), où l'existence de charges le long de la chaîne macromoléculaire, induit des interactions électrostatiques supplémentaires à longue et à moyenne portée qui s'ajoutent aux interactions à courte portée, ce qui va moduler les propriétés structurales et dynamiques de ces systèmes en solution [119, 120].

2.6. Intérêt de la fonctionnalisation chimique des polysaccharides

A l'échelle moléculaire, ces biopolymères provenant de sources renouvelables et abondantes (végétales, animales ou bactériennes), la réversibilité des interactions

supramoléculaires des polysaccharides génère une grande diversité du point de vue interactions inter- et intramoléculaires. Cependant, leurs caractères biocompatible et biodégradable, leur donne une place de choix par excellence, et un vif intérêt chez les scientifiques et les industriels dans des applications variés et pluridisciplinaires, allant de la récupération assistée des hydrocarbures à la délivrance de principes actifs dans le domaine biomédical et la nanotechnologie. Toutefois, le développement d'un produit fonctionnel n'est pas une tâche très simple, certaines contraintes s'opposent parfois et limitent leurs applications. En effet, ces biopolymères sont généralement très hydrophiles, mais parfois non hydrosolubles c'est le cas de la cellulose. Ainsi, il est parfois nécessaire et utile dans une formulation (émulsion ou suspension) appropriée, d'introduire d'additifs comme des sels de différentes valences ou d'agents de surface pour une meilleure stabilité. Les interactions qui vont se régénérer pour ces systèmes mixtes et le solvant, affectent les propriétés structurales, rhéologiques, physicochimiques et la stabilité de ces mélanges, par le biais des mécanismes d'instabilité comme le phénomène de co-agrégation, l'incompatibilité thermodynamique ou le phénomène de déplétion-floculation. A cet effet, il est donc important d'identifier les mécanismes mis en jeu dans ces systèmes afin de maîtriser les processus de mise en œuvre, et minimiser ces interactions pour une meilleure application de ces biopolymères. Pour pallier ces contraintes, l'approche supramoléculaire semble être une stratégie de choix. De ce fait, les polysaccharides peuvent être fonctionnalisés chimiquement par greffage de groupements hydrophobes en général et qui dépendra essentiellement de la formulation des produits finaux, où l'introduction d'une cible moléculaire appropriée sur la chaîne macromoléculaire polysaccharidique sur une fonction précise dans des conditions simples à mettre en œuvre, minimisera ainsi l'instabilité de la formulation. La variété des groupements fonctionnels qui ornent la chaîne polysaccharidique notamment les groupements de types hydroxyle, carboxyle ou et amine, peuvent être avantageusement mises à profit pour la fixation covalente de groupements chimiques. En conséquence, en augmentant la diversité structurelle, ces polysaccharides rendus amphiphiles et dynamiques, leur pouvoir se traduit donc par la capacité d'auto-association, l'adsorption aux interfaces et d'incorporation des édifices supramoléculaires, ou d'exclure des composants moléculaires pour une application appropriée dans un vaste domaine.

2.7. Estérification et étherification sur l'oxygène saccharidique comme cible nucléophile

Les réactions d'étherification et d'estérification, vont inclure l'oxygène de la fonction hydroxyle du polysaccharide comme cible nucléophile avec les dérivés halogénés, les anhydrides et les acides carboxyliques. En effet, l'estérification des polysaccharides par les acides carboxyliques libres et leurs dérivés, est l'une des transformations les plus polyvalentes, en générant ainsi une grande variété de produits de valeur, où dans la plupart des cas, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pour faciliter et amorcer le processus. Cependant, si on prend le cas de la cellulose, le catalyseur est composé généralement de pyridine et d'un chlorure d'acide sulfonique tel que le chlorure de tosylo [121-124] ou le chlorure de mésitylo [125]. Par ailleurs, dans certains cas particuliers, il est commode d'employer des polyacides possédant deux atomes de carbone entre deux fonctions acides sans catalyseur, car le diacide se cyclise facilement en anhydride, et c'est la forme anhydride qui réagira avec le polysaccharide [126], et la cinétique de réaction est du même ordre qu'avec les anhydrides.

2.7.1. Etherification par les dérivés halogénés

La stratégie conventionnelle pour greffer des chaînes alkyles longues sur la macromolécule de polysaccharides est l'étherification. Cette réaction permet d'accéder facilement à une variété de matériaux d'origine biologique ayant des propriétés intéressantes, les réactifs d'étherification sont habituellement plus faciles à manipuler que les réactifs utilisés pour la modification par l'intermédiaire de liaisons ester ou uréthane et la liaison éther résultante est généralement plus stable [127,128]. Sur le plan pratique, généralement, le polysaccharide est d'abord hydraté dans une solution basique très forte, par exemple l'hydroxyde de sodium aqueux sous une atmosphère d'azote, par la suite, ce polysaccharide alcalin est mis à réagir avec l'agent d'étherification (Figure 2.13)

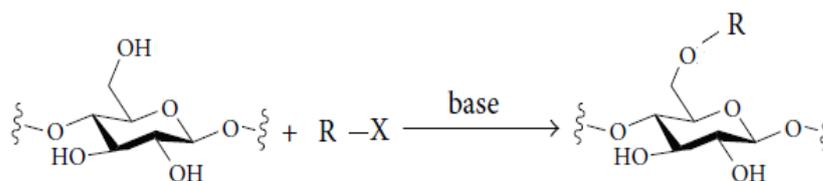


Figure 2.13 : Etherification conventionnelle d'un polysaccharide par un dérivé halogéné en milieu basique très fort (réaction de Williamson).

La chaîne aliphatique (R) est une longue chaîne alkyle contenant de 8 à 22 atomes de carbone. Les iodures d'alkyles sont d'excellents agents d'alkylation, mais coûteux, par conséquent, les réactifs d'alkylation préférés sont des bromures ou des chlorures. Dans le cas des réactions avec des chaînes courtes d'halogénures d'alkyle (1 à 4 atomes de carbone), le solvant de la réaction est l'eau [129]. Un paramètre est indispensable pour la mise au point de ces réactions ; la solubilité des polysaccharides dans l'eau est les solvants organiques, où l'on résume la solubilité de certains sur le Tableau 2.1. En revanche, des réactions avec des halogénures d'alkyle longues nécessitent l'utilisation d'un solvant organique tel que l'isopropanol (IPA), de l'alcool tert-butylique (TBA), l'acétone, le N, N-diméthylacétamide (DMAc) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) en raison de leur insolubilité dans l'eau. Ces réactions sont généralement effectuées dans des conditions hétérogènes de telle sorte que le polysaccharide est mis en suspension dans la phase organique. Dans certains cas, une petite quantité d'eau (10 ~ 50%(v/v)) est ajoutée au solvant organique, ce qui permet de gonfler le polysaccharide, cela peut fournir une plus grande efficacité de la réaction. Cependant, l'excès d'eau peut entraîner des difficultés de post-traitement des produits pendant la purification et la récupération [130]. Notamment, l'amylose et l'amidon qui ont été traités avec du bromure de propyle et NaOH dans le DMSO pour donner des éthers de propyle avec un degré de substitution (DS) de l'ordre de 3,0 % [131]. La purification des polysaccharides modifiés obtenus avec de hauts DS est réalisée par précipitation dans l'eau, mais ceux à faible DS sont plus difficiles à purifier. Dans le même contexte, le pullulane est converti en éther propylique et butylique de DS compris entre 1 et 2,6 %, issu du traitement avec des bromures d'alkyle avec NaOH en H₂O/ DMSO [132]. Du point de vue pratique, les paramètres opérationnels, comme le pH du milieu réactionnel qui doit être compris entre 11 et 13 ajusté à l'aide d'une base très forte, tel que l'hydroxyde de lithium (LiOH), l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH). Cependant, si le DMAc est utilisé comme solvant, l'addition d'une base supplémentaire n'est pas nécessaire. Par ailleurs, l'utilisation de NaH dans du DMSO semble être plus efficace que celle de NaOH avec le même solvant. Toutefois, le système NaH/DMSO semble provoquer une dépolymérisation prononcée que celui de NaOH/DMSO [133], dans certains cas, un agent de transfert de phase tel que le chlorure de tétraméthylammonium (TMAC) est utilisé en combinaison avec la base. Les températures du milieu réactionnel sont généralement comprises entre 70 et 105 °C pendant une courte période, cela dépendra du polysaccharide lui-même (sa résistance thermique à la dégradation). Généralement les réactions d'alkylation sont effectuées à

basse température pour éviter la dégradation ou la dépolymérisation, une bonne maîtrise du degré de substitution (DS) est un facteur très important, où il est dans la majorité des cas plus bas que 5%, et cela si la chaîne macromoléculaire est plus longue et ramifiée.

Tableau 2.1 : Solubilité de quelques polysaccharides en phase aqueuse et organique d'après Heinze et al, Jian et al [134,135]

Polysaccharide	Solvant H ₂ O	Solvant DMF	Solvant DMSO
Chitine	-	-	-
Xanthane	+	-	-
Xylane	-	+ (ajout de LiCl)	+
Pullulane	+	+ (à 80 °C)	+
Alginate	+	-	-
Amylose	+ (à 70°C)	-	+ (à 80 °C)
Dextrane	+	+ (ajout de LiCl)	+ (à 40 °C)
Inulin	+	+	+
Chitosane	+	-	-
Amidon	+	-	+ (à 80°C)
Amylopectine	+	-	-
Cellulose	-	-	+ (ajout de TBAF)

(-) : non soluble

(+) : soluble

2.7.2. Éthérisation par ouverture du cycle des dérivés époxydiques

Sur le plan réactionnel, les dérivés des époxydes sont plus courants comme intermédiaires réactionnels, et cela dans le cas où l'on souhaite fonctionnaliser pour une application ciblée, un polysaccharide par une fonction ou un groupement approprié. Cependant, l'étape essentielle dans une réaction type, nécessite la présence d'un intermédiaire réactionnel très réactif qui est l'épichlorohydrine (ou 1-chloro-2,3-époxypropane); un composé organochloré très réactif (Figure 2.14(a)). Généralement, l'ouverture du cycle d'époxydes exige un catalyseur, comme les Tétrafluoroborate métalliques telle que : Zn(BF₄)₂, Cu(BF₄)₂, Co(BF₄)₂, Fe(BF₄)₂, LiBF₄ et AgBF₄, afin de réaliser l'attaque nucléophile sur le groupement hydroxyle du polysaccharide, sous atmosphère d'azote. Un exemple typique d'une réaction d'éthérisation réalisée sur le dextran par Fournier et al [136] en

utilisant comme intermédiaire réactionnel l'épichlorohydrine dans le but de fonctionnaliser le dextran (Figure 2.14(b)) par un groupement hydrophobe (noyau benzénique). Cette réaction est réalisée en deux étapes, la première en milieu très acide, et la deuxième en milieu basique très fort (Figure 2.14)

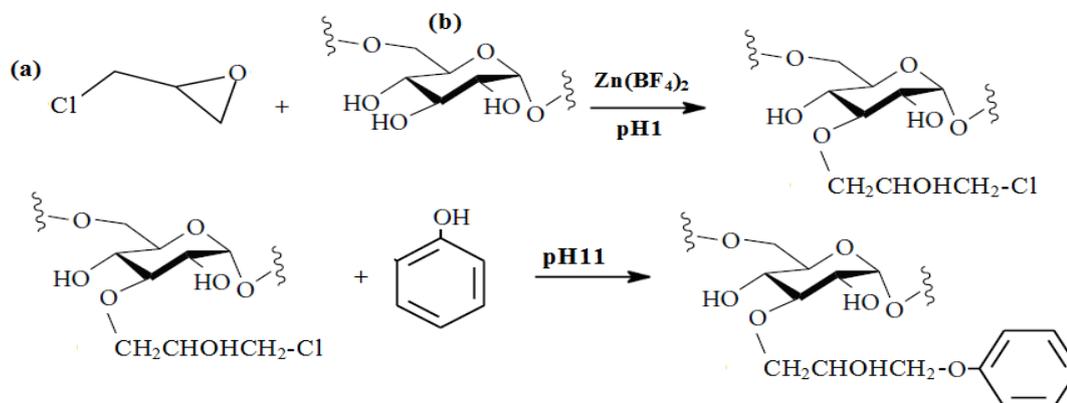


Figure 2.14 : Ethérisation du dextrane par l'épichlorohydrine / phénol.

Cependant, une grande variété de dérivés polysaccharidiques est à l'issue de ce type de réactions, qui semble être une méthode convenable pour plusieurs polysaccharides autres que les dérivés cellulosiques et qui sont produits industriellement par ouverture du cycle d'époxyde. Particulièrement, les dérivés des polysaccharides amphiphiles sont en majorité modifiés par ce type de réaction qui est facile à manipuler due à la réactivité de l'intermédiaire réactionnel, comme exemple : la gomme guar et le xylane éthérisés avec un degré de substitution (DS) voisin de 2 par traitement avec de l'oxyde d'éthylène ou de propylène et d'hydroxyde de sodium [137], et de nouveaux dérivés de chitosane amphiphiles ont été conçus et synthétisés par le biais de l'épichlorohydrine comme intermédiaire réactionnel pour donner le N-(octadecanol-1-glycidyl éther)-O-sulfate de chitosane [138]. Sur le plan pratique, l'ouverture du cycle d'époxyde, peut être effectuée dans des conditions homogènes ou hétérogènes. Dans ce dernier cas, l'éthérisation est réalisée dans la plupart des cas dans un mélange alcool/eau pour une fraction volumique variable allant jusqu'à 90% d'alcool, pour une marge de températures allant de 50 à 90 °C suivant la nature du polysaccharide ainsi que la fonction à greffer. Le milieu basique est généralement ajusté par le tert-butoxyde de potassium, l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) ou NaH. Toutefois, TBAOH est plus soluble dans les solvants organiques par rapport à NaH qui est insoluble comme d'autres bases inorganiques classiques. Cependant, les réactions en phase homogène, semblent être plus

pratiques non seulement pour le rendement de la fonctionnalisation des polysaccharides, mais aussi pour l'isolement facile du produit final par précipitation, dialyse et lyophilisation. Par ailleurs, le DS est beaucoup plus élevé en phase homogène, où l'hydrolyse partielle de l'époxyde en phase hétérogène s'oppose à l'avancement de la réaction d'une part, et d'autre part, ce type de réactions peut se réaliser à des températures ambiantes, pour minimiser le risque de la dégradation thermique du polysaccharide, comme la procédure élaborée par Durant et al [139], dans le cas de la modification du dextran par le phényle glycidyl éther à température ambiante pour un DS proche de 70%. Cependant, les liquides ioniques ont été testés en tant que solvants pour l'éthérisation de polysaccharides (cellulose et de l'amidon) mais avec peu de succès à ce jour contrairement aux réactions d'estérification, dans des conditions basiques très fortes, ce qui provoque souvent une dégradation partielle du polysaccharide, en générant ainsi des dérivés ayant des masses molaires plus faibles que souhaité [140].

2.7.3. Estérification par les anhydrides et les acides carboxyliques

Généralement, l'estérification implique la réaction d'un alcool (fonction hydroxyle de monomère saccharidique) avec un agent d'acylation (Figure 2.15). Ainsi, l'estérification des polysaccharides par les acides carboxyliques et leurs dérivés, est l'une des voies des transformations les plus polyvalentes de ces biopolymères, où elle donne accès à une grande variété de produits de valeur polyfonctionnelle et une large diversité structurale. Les esters carboxylates peuvent être formés par le biais des acides carboxyliques comme agents d'acylation en milieu acide fort (estérification de Fischer), ou un dérivé très réactif (chlorure ou anhydride d'acide) soit avec une base ou avec un acide de Lewis.

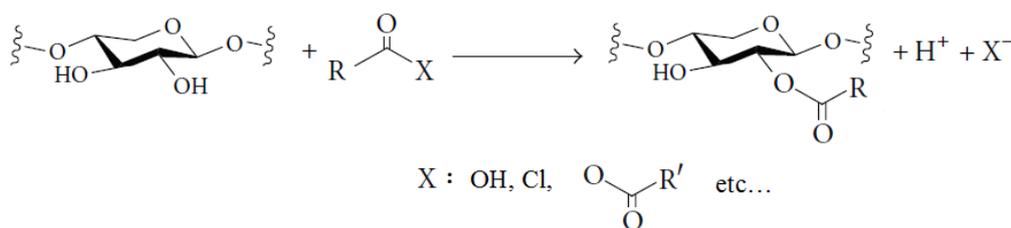


Figure 2.15 : Réaction d'estérification sur un polysaccharide

L'estérification par les chlorures d'acyle implique la formation d'un acide fort comme catalyseur, celui-ci peut entraîner la dégradation du polysaccharide par rupture des liaisons osidiques. Un exemple typique d'une réaction d'estérification sur la cellulose, où l'on

ajoute une base au milieu réactionnel pour neutraliser l'acide au fur et à mesure de sa formation, et pour préserver le polysaccharide d'une hydrolyse acide, en général les bases les plus souvent utilisées sont : la pyridine, la 4-N, N-diméthylaminopyridine, la N,N-diméthylaniline [141] et la triéthylamine [142]. Toutefois, l'utilisation des acides carboxyliques comme agents d'acylation ainsi que d'autres dérivés, tels que les anhydrides ou les chlorures d'acyle, est une voie intéressante en des solubilités dans les solvants polaires, comme l'estérfication de Fischer par l'acide carboxylique comme solvant avec une catalyse acide fort déjà élaborée sur une large gamme de polysaccharides. Par ailleurs, l'introduction de fragments complexes d'acide carboxylique à savoir, les acides gras ou de groupements aromatiques, les anhydrides ne sont pas suffisamment réactifs. A cet effet, les chlorures d'acide, combinés avec des bases sont appliqués pour un bon degré d'avancement de la réaction. Une autre voie d'activation des acides carboxyliques, est le système N, N dicyclohexylcarbodiimide (DCC) / 4-pyrrolidinopyridine (PP). Cette procédure a été utilisée par Hamcerencu et al [143] pour modifier le xanthane, l'acide acrylique, dans le but d'introduire des insaturations et des fonctions plus complexes dans la macromolécule comme le montre la Figure 2.16.

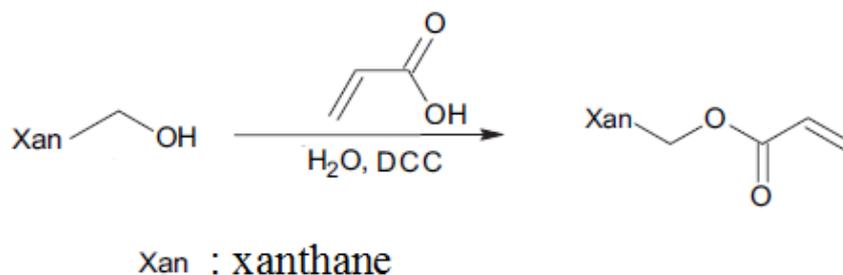


Figure 2.16 : Fonctionnalisation du xanthane par l'acide acrylique/DCC

Cependant, dans la littérature, les modifications chimiques des fonctions hydroxyles, on trouve une variété de polysaccharides fonctionnalisés par des réactions d'estérfications en incluant des catalyseurs intéressants. Dans ce contexte, la synthèse des dérivés d'amidon comme le 2-aminobenzoates d'amidon est accessible par une réaction avec l'anhydride isatoïque en présence de NaOH [144] (Figure 2.17). La plupart des modifications chimiques effectuées sur l'amidon concernent l'amylose due à sa solubilité dans l'eau et les solvants organiques, et pratiquement toutes les fonctionnalisations chimiques apportées à l'amylose sont réalisées en milieu organique, généralement dans le DMSO.

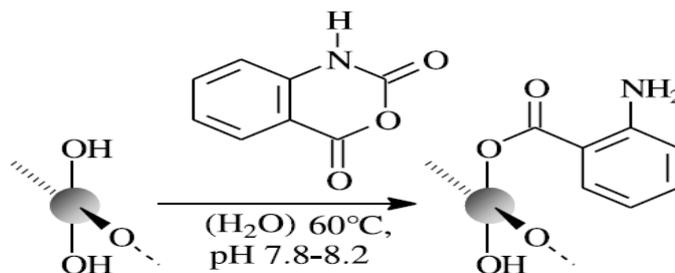


Figure 2.17 : Fonctionnalisation de l'amidon par l'anhydride isatoïque [134]

En outre, l'introduction de fonctions ester d'acides dicarboxyliques ou de dérivés mixtes contenant des groupements esters aliphatiques et des fonctions esters d'acides carboxyliques, peut être obtenue par conversion des polysaccharides comme l'acétate de cellulose qui présente une particularité d'application (Figure 2.18), avec un anhydride d'acide dicarboxylique, tel que l'anhydride phtalique dans la pyridine (milieu de suspension basique) [145]. Comme donnée pratique, il est à noter que l'utilisation d'un excès de base diminue les valeurs du DS, et l'outil pour augmenter la réactivité de ce système d'acylation, est l'addition du 4-diméthylaminopyridine (DMAP), un catalyseur nucléophile utile pour amorcer le processus [146, 147].

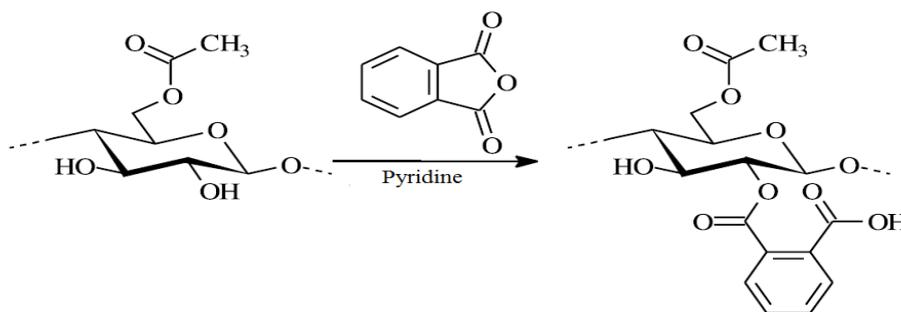


Figure 2.18 : Fonctionnalisation de l'acétate de cellulose par l'anhydride phtalique

Une des méthodes d'estérification avec un énorme potentiel pour la fonctionnalisation des polysaccharides avec les acides carboxyliques, est celle catalysée par CDI (N, N-carbonyldiimidazol). D'une part, les sous-produits formés sont uniquement du CO₂ et de l'imidazole qui est facilement soluble dans une large variété de solvants comprenant l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et la Pyridine, et qui peut être facilement isolé du réacteur, et d'autre part, les réactifs et les sous-produits formés sont non toxiques. En outre, le pH n'est pas fortement modifié au cours de la réaction. Ainsi, la dégradation de la chaîne polysaccharidique est moindre. Par ailleurs, l'application de la CDI est beaucoup plus

efficace, et permet d'éviter dans la plupart des cas les réactions secondaires, et son avantage c'est l'utilisation de DMSO (bon solvant pour la plupart des acides carboxyliques complexes) comme solvant, et comme conséquences bénéfiques du procédé, c'est qu'il n'aura pratiquement pas d'oxydation observée durant la réaction, et aucune décomposition du DMSO produite. Cependant, la fonctionnalisation est généralement effectuée en une seule phase en deux mécanismes différents (A et B) comme le montre la Figure 2.19 [148]. Le mécanisme (A), peut induire parfois des sous-produits réactionnels indésirables, par réticulation des chaînes macromoléculaires, comme dans le cas de la réticulation de l'amidon (Figure 2.19 (C)) [149].

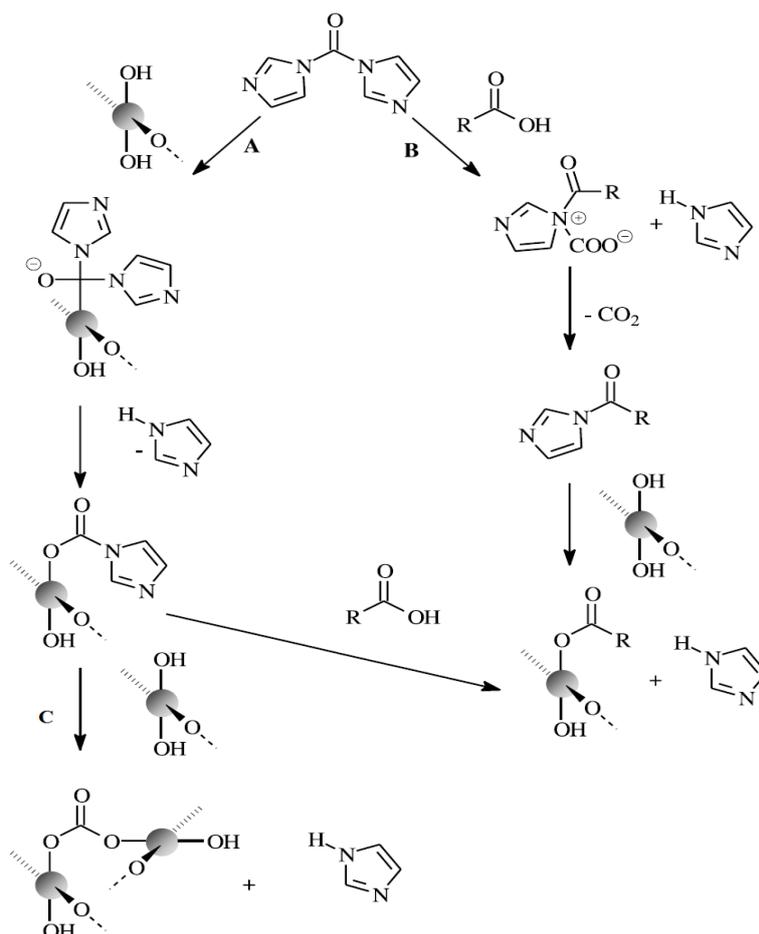


Figure 2.19 : Catalyse par CDI d'une estérification d'un polysaccharide par un acide carboxylique (A et B) ; réticulation du polysaccharide (C) [149].

Les premières tentatives d'estérification des polysaccharides catalysés par CDI ont visé l'introduction des acides aminés dans le dextrane comme : la glycine, la L-leucine, la L-phénylalanine, L-histidine et L-alanyl-L-histidine. En outre, le CDI peut également être

utilisée pour l'introduction de substituants contenant des esters par couplage de groupements OH de la fraction ester avec les groupements OH du polysaccharide par l'intermédiaire d'une fonction carbonate. Au moyen de ce procédé, on prépare une nouvelle classe de polysaccharides, notamment les dextrans en particulier avec des groupements hydrolysables [150]. Il est à noter, que les résultats relatifs au potentiel d'activation in situ avec le CDI, l'introduction d'entités insaturées sur la chaîne macromoléculaire du polysaccharide est aussi accessible, comme dans le cas de l'amidon, les esters d'acides acryliques sont obtenus dans le DMAc / LiCl et du DMSO. Ainsi, les avantages de ce procédé se résument spécifiquement par un degré d'avancement important de la réaction d'une part, et d'autre part, la formation d'un milieu totalement homogène. Cependant, il existe d'autres procédés d'obtention d'esters, dans le cas où l'on utilise les acides inorganiques pour l'obtention des : nitrates, nitrites, sulfates, sulfonates et de phosphates. Dans ce contexte, les chlorures d'acide sulfonique (*p*-toluènesulfonique) sont parmi les activateurs des acides carboxyliques les plus employés (comme dans le cas de la cellulose (Figure 2.20) [151].) lors de la réaction pour obtenir des esters de sulfonates avec des rendements significatifs. La formation d'esters d'acide sulfonique est effectuée en phase hétérogène, ou complètement homogène dans un solvant tel que le DMAc/LiCl. L'inconvénient majeur des procédés hétérogènes, est que des durées réactionnelles longues, et un excès de réactifs élevés, principalement du chlorure d'acide sulfonique, sont nécessaires pour une conversion significative. Les esters d'acide sulfonique formés peuvent aussi réagir avec des groupements OH non modifiés in situ, ce qui peut donner des liens de réticulation. Dans la fonctionnalisation en phase homogène, les esters d'acides sulfoniques obtenus sont solubles [134]. Cependant, ce procédé a été utilisé dans l'insertion de composés fluorés dans le but d'augmenter l'hydrophobicité des polysaccharides, où des chaînes à 3 ou 5 atomes de carbone (tri et octa-fluorés) ont été greffées à la chaîne cellulosique (tresylate) [152], ainsi que des entités contenant des groupements oxocarboniques. Par ailleurs, une large gamme de substituants d'ester d'acide sulfonique ont été réalisés à partir de ce procédé comme : 4-méthylbenzène acide *p*-toluènesulfonique (tosylate) [153] et le 5-*N,N*-diméthylaminophtalène acide sulfonique (dansyl) [154].

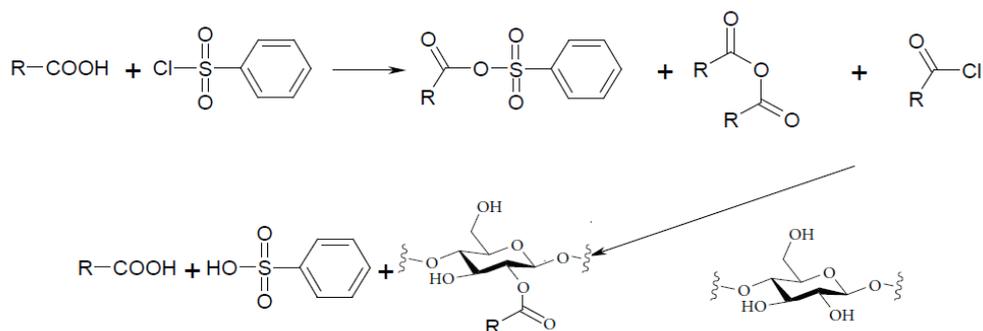


Figure 2.20 : Estérification de la cellulose par un acide carboxylique activé par le chlorure *p*-toluènesulfonique

2.8. Réactions sur l'oxygène saccharidique comme cible électrophile

Parmi les procédés les plus connus dans la chimie des biopolymères, notamment les polysaccharides du point de vue modifications chimiques, sont ceux qui concernent les modifications du squelette polysaccharidique, dans lesquelles on remplace l'oxygène saccharidique d'une ou plusieurs fonctions alcool, par un hétéroatome dans une substitution nucléophile. Cependant, à l'échelle expérimentale, deux étapes sont nécessaires généralement dans une réaction type (S_N2). En premier lieu, une activation du groupement hydroxyle, qui doit être transformée en un bon groupement partant. Cette étape est basée essentiellement sur la présence d'un dérivé halogéné, ce qui conduit alors à l'atome de carbone fixé au groupement hydroxyle activé et devenu sensible à une attaque nucléophile. En second lieu, l'étape déterminante est un traitement avec un groupement nucléophile, conduisant ainsi à l'attaque de l'atome de carbone électrophile du polysaccharide et le déplacement du groupe partant. En effet, les cibles électrophiles des polysaccharides sont beaucoup moins réactives à l'égard de leurs homologues nucléophiles, ce type de réaction dans des conditions opératoires imposées expérimentalement peut être classé en catégories primaire et secondaire, où le carbone anomérique n'est pas inclus. Où, les groupements usuels susceptibles à la substitution, et qui sont classés en première catégorie suivant leurs réactivités sont généralement : les chlorures, les bromures et les iodures. Les sulfonates et les ions phosphonium générés pendant l'activation sont beaucoup moins réactifs. Par ailleurs, les groupements qui se classent en seconde catégorie englobent les triflates (trifluoromethanesulfonate) et des époxydes [155]. Expérimentalement, les polysaccharides peuvent également être halogénés directement et de façon régiosélective dans des conditions faisant intervenir les

phosphines, ou en incluant des agents d'halogénéation classiques tels que SOCl_2 . Le cas de la cellulose halogénée en premier lieu en C-6, C-3 peut également être halogéné sous certaines conditions, mais le C-2 reste inactif [156]. Dans la chitine, C-6 peut être halogéné, alors que C-3 reste intouchable, ainsi, la chitine peut être transformée en un polysaccharide contenant trois groupes fonctionnels différents : halogène, alcool, amide ; et cela en une seule étape [155]. Dans ce contexte, l'introduction de différents types de groupes contenant des dérivés sulfurés ou azotés (Figures 2.21) via un déplacement nucléophile, comme le cas des azotures, où le caractère monovalent d'un agent nucléophile peut avoir l'avantage d'éviter la substitution multiple et qui conduirait à une réticulation et des mélanges de produits plus complexes [157].

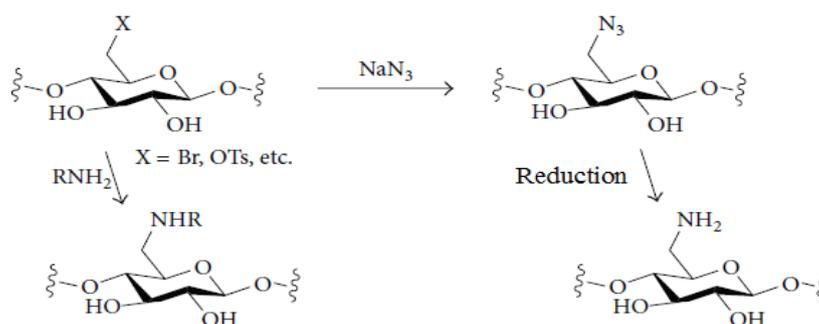


Figure 2.21 : substitution de l'oxygène saccharidique par des fonctions azotées

Un exemple type de ce procédé est appliqué à l'amylose ou du pullulane traités avec PPh_3 / CBr_4 dans du DMF / LiN_3 en phase homogène à température ambiante pour convertir facilement les C-6 en azotures, et aucune substitution en C-2 ou C-3 ne pourrait être réalisée. Cette procédure offre un itinéraire simple en une seule étape, a été étendue aux amidons, en remplacement de LiN_3 par le NaN_3 dans du DMF en aboutissant à des DS beaucoup plus meilleurs [158].

2.9. Réactions d'oxydation sur les polysaccharides

Les polysaccharides peuvent être oxydés de différentes façons pour produire différents types de structures, de conformation et de configurations variées. Les agents oxydants les plus connus sont les oxydes d'azote ($\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$). Cependant, l'utilisation du NO_2 gazeux s'est toutefois révélée délicate conduisant notamment à des hétérogénéités d'oxydation. Différents procédés d'oxydation en milieu solvant organique ont été proposés par plusieurs auteurs, où les méthodes chimiques et enzymatiques ont été utilisées à la fois pour l'oxydation de l'alcool primaire des polysaccharides. Avec ces différents modes

d'oxydation possibles, lors de la réalisation d'une dérivation, la question de sélectivité ou de régiosélectivité reste comme une problématique à soulever, en évitant l'oxydation des alcools secondaires non protégés. Pour une application ciblée, le choix du solvant est une étape impérative, ainsi, l'utilisation de solvants halogénés représente cependant un risque pour l'environnement. En outre, pour les nombreuses applications, et notamment dans le domaine médical, il s'impose de disposer de produits oxydés de manière homogène. Parmi les procédés catalytiques d'oxydation en phase hétérogène conduisant à l'acide uronique, un traitement du polysaccharide avec de l'oxygène sur une surface métallique en platine en tant que catalyseur hétérogène, il s'agit d'une méthode attractive et facile du point de vue expérimental, étant donné que l'oxygène moléculaire est utilisé comme agent oxydant, l'eau est le seul sous-produit, où le catalyseur hétérogène peut être facilement récupéré et réutilisé. Cependant, ce procédé présente un inconvénient important qui se résume au degré d'oxydation très faible [159, 160]. Et enfin, pour soulever le problème de la régiosélectivité ainsi qu'un DS beaucoup plus meilleur Nooya et al [161] ont constaté qu'un catalyseur homogène TEMPO (2, 2, 6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl) pourrait être utilisé pour une oxydation régiosélective des alcools primaires des polysaccharides pour donner les acides poly-uroniques correspondant à une conversion pratiquement complète avec les alcools secondaires. Les polysaccharides qui ont été oxydés avec succès en utilisant le TEMPO : l'amidon, l'inuline, l'amylose, l'amylopéctine, l'amyloextrine, l'inuline, la chitine et la cellulose [161, 162].

2.10. Analyse structurale des polysaccharides

L'analyse structurale des polysaccharides est une tâche complexe et exigeante qui nécessite des techniques spécialisées, et qui diffèrent sensiblement de celles utilisées pour les petites molécules et d'autres biopolymères. Cependant, l'analyse des polysaccharides fonctionnalisés requière une bonne stratégie expérimentale pour une résolution fondée sur les données expérimentales. Dans la plus part des cas, les polysaccharides fonctionnalisés peuvent être caractérisés uniquement par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et/ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ces deux méthodes complémentaires nous informent de façon précise sur la fonction introduite lors de la modification chimique. Une condition préalable et essentielle, l'analyse des polysaccharides natifs aussi complète que possible, et de surveiller par la suite, tous types de changements résultant de la fonctionnalisation de la chaîne macromoléculaire du dérivé,

par une analyse approfondie des spectres obtenus, ou par couplage de méthodes physiques beaucoup plus poussées comme la diffusion de neutrons.

2.11. Application des polysaccharides fonctionnalisés

Avec le développement de la chimie verte, différents procédés de modifications ont été mis au point pour augmenter leurs potentialités en tant que molécules bioactives, biocompatibles et biodégradables. Un développement important des applications de polysaccharides peut être prévu pour les prochaines années par rapport à leurs propriétés intrinsèques. En outre, ils sont facilement traités en différentes formes telles que des films, des perles, des fibres et des capsules allant de l'échelle micrométrique au nanomètre. D'un point de vue général, les polysaccharides sont particulièrement importants dans le domaine des polymères solubles dans l'eau, où ils jouent un rôle important comme épaississants, gélifiants, émulsifiants, hydratants et polymères de suspension, et certains d'entre eux sont également reconnus pour leurs activités biologiques. Dans la littérature, plusieurs macromolécules polysaccharidiques ont été fonctionnalisées pour des applications variées allant de l'agroalimentaire à la nanotechnologie. Sur le Tableau 2.2, sont résumés quelques dérivés actuellement utilisés dans les domaines biomédical et pharmaceutique.

Tableau 2.2 : Dérivés polysaccharidiques comme biomatériaux

Polysaccharides fonctionnalisés	Applications biomédicales	Références
Alginate	Encapsulation de principe actif pour le traitement des tissus muqueux	[163]
Chitosane	administration orale de l'insuline	[164]
Gomme guar	formulation de systèmes thérapeutiques transdermiques	[165]
Gomme xanthane	matrice à libération contrôlée des médicaments anti hypertenseurs	[166]
Pectine	Encapsulation de vaccin antibactérien	[167]
Dextrane	Agents émulsifiants et de texture	[168]
Pullulane	solubilise les principes actifs hydrophobes	[169]
Acide hyaluronique	reconstruction de tissu de l'os, du cartilage et reconstitution de la peau	[170]

Chapitre 3: LES SUSPENSIONS COLLOIDALES

3. LES SUSPENSIONS COLLOIDALES

3.1. Définition

Le terme dispersion, c'est en effet la répartition uniforme de petites particules (phase dispersée ; solide, liquide ou gaz) de tailles comprises entre quelques nanomètres à quelques micromètres, dans un milieu souvent un liquide ou gaz (phase dispersante). Il existe plusieurs types de systèmes dispersés, en raison de la nature à la fois de la fragmentation et les phases continues, qui se résument en quatre catégories :

- dispersion de particules solides dans un gaz “les fumées”.
- dispersion de gouttelettes de liquide dans un gaz “les nuages”.
- dispersion de bulles de gaz dans un liquide “les mousses”.
- dispersion de gouttelettes de liquide dans un autre liquide “les émulsions”.
- dispersion de particules solides dans un liquide “ les suspensions”.

En général, les particules dispersées sont significativement plus grandes que les molécules de la phase dispersante, mais suffisamment petites pour avoir une dynamique Brownienne signifiante. Cependant, les systèmes dispersés sont métastables et leurs caractères varient avec différents facteurs, notamment avec la nature et la proportion des deux phases et des adjuvants et avec la taille et la forme des particules dispersées. Généralement, leur forme est très proche de la géométrie sphérique ou polyhédrique, dans le cas des particules dispersées à l'état liquide ou gaz qui se déforment par des interactions mutuelles ou par le choc induit par le mouvement Brownien, ce qui n'est pas le cas pour les particules solides qui décrivent une grande variété de formes dépendant de la morphologie structurale des particules individualisées, où les études physico-chimiques permettent la caractérisation de leurs propriétés intrinsèques .

3.2. Phénoménologie des interactions des suspensions colloïdales

L'un des problèmes les plus importants dans le domaine de la matière condensée, qui apparaît comme un paramètre clé pour la mise en forme de nombreux produits industriels notamment les formulations, est celui de l'état thermodynamique instable des suspensions colloïdales, qui se réfère particulièrement à la stabilité cinétique des particules dans la phase dispersante, ou la capacité des particules à rester individualisées sur une échelle de temps pertinente. En effet, l'état de dispersion de particules colloïdales en suspension est

très variable et dépendant d'une part des paramètres opérationnels tel que : le pH, la force ionique, la température, la réactivité chimique et la viscosité, et d'autre part, les interactions qui ont lieu dans la suspension entre les différentes particules, notamment les interactions inter-particulaires et ceux particules-solvant, menant ainsi à des collisions dont les causes peuvent être diverses selon les conditions dans lesquelles est placée la suspension. De ce fait, il est important de connaître certaines propriétés de ces systèmes ainsi que la nature des forces pouvant être mises en jeu. L'évolution cinétique et les propriétés physico-chimiques des suspensions sont fortement dépendantes des propriétés des interfaces, et parmi les interactions ou les forces qui sont responsables de l'agglomération des particules sont communément appelées forces de van der Waals (interactions dipolaires de faible intensité), les forces électrostatiques, les interactions stériques, le mouvement Brownien, etc...

3.3. Origine des interactions des suspensions colloïdales

Les suspensions colloïdales ont pour caractéristique commune de contenir de la matière solide finement individualisée, et sont en mouvement permanent dans la phase dispersante. A cet effet, les interactions entre particules qui régissent leur tendance à s'agréger ou non sont donc déterminantes pour la stabilité des suspensions. Les origines de ces forces d'interactions sont multiples mais peuvent, de façon simplifiée, être apparentées où l'on peut ranger les forces d'interactions (de natures répulsives ou attractives) en deux grandes catégories: hydrodynamiques et thermodynamiques [171]. Les interactions hydrodynamiques sont générées par le mouvement relatif des particules et du fluide, qui sont de ce fait étroitement liées à l'hydrodynamique de la phase dispersée, où l'on regroupe les forces de dissipation visqueuse dans le fluide suspendant et les forces d'origine convective, qui influencent fortement le comportement de la dispersion colloïdale en engendrant un mouvement relatif des particules. Par ailleurs, les interactions thermodynamiques sont générées par les forces de van der Waals, les forces électrostatiques ou stériques, et elles ne dépendent que de la distance séparant les particules dispersées et persistent même lorsque les particules sont au repos, et elles sont de plus en plus intenses lorsque le film interfacial qui sépare les particules est très mince [172]. En effet, le système étant de plus en plus concentré, les collisions inter-particulaires peuvent être diverses selon les conditions dans lesquelles est placée la suspension ainsi que les conditions physico-chimiques, et sous l'effet de l'agitation thermique, les particules colloïdales en suspension subissent des chocs importants et sont animées d'un mouvement

aléatoire (mouvement Brownien), et soumises à des forces résultant de la présence des autres particules. D'un point de vue physique, le mouvement Brownien a pour effet d'augmenter les dissipations d'énergie de type hydrodynamique au sein d'une suspension, et il induit une diffusion des particules d'une couche de fluide à une autre et qui sont en mouvement relatif les unes par rapport aux autres, pour maintenir les particules individualisées dans la phase dispersante. Ce mouvement permet aux particules de pouvoir s'approcher les unes des autres. Ainsi, les interactions entre particules qui régissent leur tendance à s'agréger ou non sont donc déterminantes pour la stabilité du système. En outre, l'existence d'autres forces qui interviennent à l'échelle colloïdale peuvent être aussi d'origine électrostatique entre les charges permanentes portées superficiellement par les particules générées par la surconcentration en ions entre deux surfaces chargées qui se rapprochent. Les forces de volume exclu ou l'exclusion au recouvrement traduit le fait que les particules ne peuvent pas s'interpénétrer en raison du principe d'exclusion de Pauli. Les répulsions stériques qui existent lorsque la surface de la particule dispersée est recouverte par des chaînes macromoléculaires.

3.4. Approche théorique des interactions colloïdales (Théorie DLVO)

La première approche théorique pour décrire l'impact des interactions colloïdales des particules sphériques mono dispersés a été développée de manière quantitative par les théories de de Derjaguin et Landau (1941) [173], Verwey et Overbeek (1948) [174] d'où le nom donné à la théorie à partir des initiales de ses auteurs (DLVO). La stabilité colloïdale est interprétée en termes de variation d'énergie résultant des effets des forces colloïdales lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre, où la description des interactions se fait à l'aide d'un terme d'énergie potentielle d'interaction (l'énergie nécessaire à fournir pour amener une particule de l'infini à une distance 'd' de l'autre), Selon Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, l'énergie totale ' V_T ' (équation 3.1) est décrite comme étant la somme d'un terme d'énergie attractive à courte portée ' V_A ', résultant des forces de van der Waals et ne dépend que de la différence de polarisabilité entre les particules dispersées et la phase dispersante, et d'un terme d'énergie associée aux forces répulsives à plus longue portée mais sensible à la force ionique ' V_R ' [175], par le biais de la double couche électrique lorsque les particules ont des surfaces chargées, favorisant ainsi la dispersion. Cette théorie permet notamment d'apprécier la stabilité d'une suspension : une barrière de potentiel traduit des interactions répulsives qui stabilisent le système dispersé.

$$V_T = V_A + V_R \quad (3.1)$$

En représentant cette énergie totale en fonction de la distance inter-particulaire 'd', on obtient le profil d'énergie potentielle représenté sur la Figure 3.1 [176], décrivant le comportement de la suspension en fonction de la distance moyenne entre les particules.

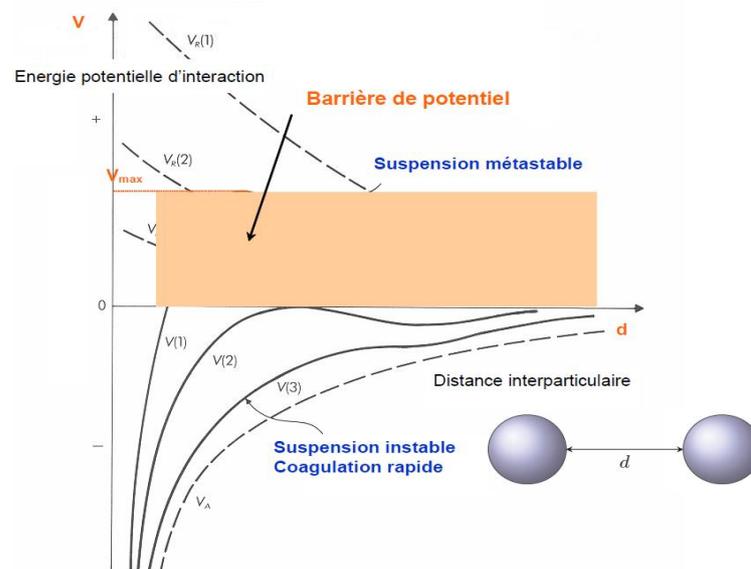


Figure 3.1: Profil du potentiel d'interaction en fonction de la distance inter-particulaire 'd' selon la théorie DLVO à différentes forces ioniques [176].

Cependant, la théorie DLVO repose sur des équations dont les domaines de validité sont relativement restreints, mais en première approche, elle permet une description de la plupart de l'état dispersé. Du point de vue pratique, la largeur de barrière du potentiel nous informe sur la stabilité de la suspension. En outre, il est à noter que l'approche DLVO est en réalité une simplification excessive, et ne prend pas en compte des interactions multiples inter-particules, et reste donc limitée à la description des milieux dilués. Par ailleurs, dans les milieux semi dilués ou concentrés, beaucoup plus de forces qui peuvent être importantes, et une théorie pour un véritable succès, serait d'intégrer toutes les forces agissant dans le milieu notamment les forces structurales induites par le solvant, ainsi que la modification du système par une intervention extérieure comme un changement de pH, de force ionique ou de température.

3.5. Mécanismes de stabilité des suspensions colloïdales

La stabilité d'une suspension se réfère ainsi à la résistance au changement dans l'état dispersé du système. A cet effet, Deux approches souvent utilisées, et qui consistent à

stabiliser les particules par un mécanisme électrostatique ou stérique (Figure 3.2) [177] ou une synergie entre les deux mécanismes.

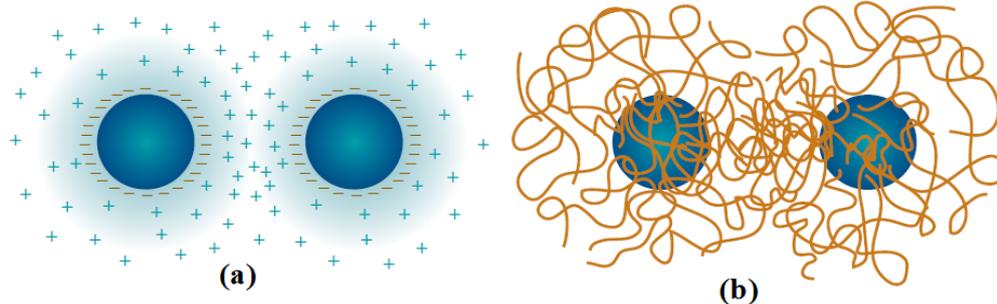


Figure 3.2 : Mécanismes de stabilisation des particules en suspension ; **(a)** : stabilisation électrostatique; **(b)** : stabilisation stérique.

En effet, la stabilisation électrostatique est générée principalement par de nombreuses charges à la surface des particules dans un milieu où règne une faible force ionique, induisant ainsi une répulsion électrostatique à longue portée. Et par conséquent, les particules vont se repousser mutuellement, qui est en effet, sur le plan énergétique, la large barrière d'énergie à franchir par les particules dispersées pour s'agréger. Par ailleurs, la stabilisation stérique consiste souvent à rajouter dans le milieu dispersant un polymère flexible ayant une bonne affinité avec les particules, et son adsorption sur la surface des particules crée un volume exclu par encombrement stérique, par effet et de la compression de la couche polymérique lorsque deux particules sont très proches l'une de l'autre, où ils doivent alors exclure le polymère pour atteindre la surface adsorbée. Le choix du polymère est une étape impérative, qui se base sur plusieurs paramètres, en particulier, l'affinité entre le polymère et la particule doit être supérieure à celle entre la particule et la phase dispersante, autrement, le polymère ne s'adsorbe pas et favorise même le rapprochement entre les particules qui favorise d'une manière remarquable la floculation communément appelée : la floculation par déplétion. Enfin, en fonction des propriétés du polymère utilisé et les interactions caractéristiques de la phase dispersante, on obtient des interactions répulsives inter-particulaires. Du point de vue pratique, dans de nombreux cas, la stabilisation est obtenue par combinaison des deux mécanismes mettant en œuvre les effets électrostatiques et stériques, où la composante électrostatique peut être due à la charge de

surface des particules et aux sites chargés sur le polymère adsorbé contribuant à la stabilité de la dispersion.

3.6. Physicochimie des suspensions colloïdales

La stabilité des suspensions colloïdales, qui sont caractérisées par la très grande quantité d'interface, est un paramètre critique dans de nombreux secteurs industriels. La décantation des particules est souvent provoquée par la protection de charges de surface sur les particules qui empêche la coagulation et la sédimentation subséquente, en particulier dans les systèmes de force ionique élevée, où de grandes quantités d'ions contribuent à améliorer la protection et la compression de la charge de la double couche électrique autour des particules. Du point de vue physico-chimique, ces systèmes sont thermodynamiquement instables et l'accroissement de la quantité d'interface entre les phases continue et dispersée s'accompagne d'un accroissement de l'énergie libre totale du système. Cette stabilité est relativement liée par des forces de surfaces, où ces interactions sont principalement contrôlées par les tensions interfaciales. Cependant, l'une des issues pour une meilleure stabilité est l'addition d'agents de stabilisation conventionnels, des agents de surface (surfactants) ou des polymères adsorbants, et dans certains cas la combinaison des deux espèces chimiques, dans la plus des cas un effet de synergie mutuelle.

3.7. Surfactants comme stabilisant des suspensions colloïdales

La stabilité d'une suspension est reliée en majorité au phénomène interfacial, qui est cependant primordial pour établir l'énergie nécessaire à une interface solide/liquide. La plupart des procédés industriels dans le domaine de formulation des suspensions, utilisent souvent des agents de surfaces. En effet, ce sont des substances chimiques synthétiques ou naturelles à poids moléculaire peu élevé, et qui peuvent être aussi à poids moléculaire très élevé notamment, les macromolécules amphiphiles, caractérisées par la présence d'une partie hydrophobe et une partie hydrophile. C'est cette particularité qui fait de ces molécules, des substances douées de propriétés particulières qui déterminent spécifiquement leur domaine d'application : l'adsorption aux interfaces, notamment à une interface solide/liquide, dû à l'existence de la partie hydrophile et la partie hydrophobe, et l'auto agrégation en solution à partir d'une certaine concentration (*CMC*: concentration micellaire critique) par formation de micelles.

En effet, la stabilité dans le temps d'une suspension colloïdale est régie par un équilibre entre les forces attractives de van der Waals et les forces électrostatiques répulsives, liées essentiellement à l'ionisation des groupements chimiques situés à la surface ainsi qu'à l'adsorption de surfactants ioniques. De ce fait, l'apparition d'une charge à la surface d'une particule affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et la phase dispersante, induisant ainsi une augmentation de la concentration en contre ions auprès de la surface, et comme conséquence, la formation d'une double couche électrique autour de chaque particule, et apparition d'un potentiel électrique : le potentiel zêta (Figure 3.4) [178]. Cependant, ce potentiel influe directement sur les paramètres de stabilité de la suspension, et qui est lui-même affecté par divers facteurs, en particulier, la nature des interactions mise en jeu entre les particules, les électrolytes présents dans la phase dispersante communément appelés la force ionique du milieu ainsi que la valence de ces derniers qui influe également sur l'épaisseur de la double couche, la nature de la phase dispersante, le pH qui peut avoir une incidence cruciale ainsi que les propriétés rhéologiques de la formulation.

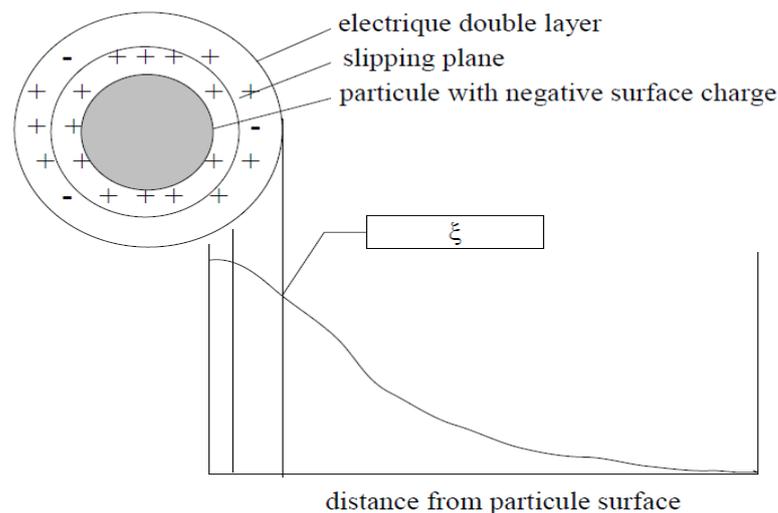


Figure 3.4 : Illustration schématique de la double couche électrique et du potentiel zêta (ξ) d'une particule colloïdale de charge négative.

Toutefois, dans la plupart des cas des suspensions colloïdales, il est souvent considéré que, plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus on se rapproche des conditions de stabilité des dispersions et inversement, plus le potentiel zêta est faible, plus on tend vers la déstabilisation et l'agrégation des particules, ce qui n'est pas souvent le cas pour les

nanotubes de carbone (NTCs) qui présentent une particularité de la matière solide à l'échelle nanométrique, où ils sont intrinsèquement solvophobiques, s'agglomèrent et sédimentent rapidement dans l'eau et la plupart des solvants organiques.

3.8. Propriétés des suspensions colloïdales

L'état de dispersion de particules colloïdales en suspension est très variable et dépend des propriétés intrinsèques de la phase continue, où les principaux paramètres qui régissent les propriétés de tous les systèmes dispersés sont : le type et la nature de la phase continue, la concentration et la forme des particules ainsi que leurs tailles. En outre, les paramètres physico chimiques influencent pleinement sur ces propriétés, où la force ionique, le pH la température, la viscosité semblent être parmi les facteurs essentiels et déterminants de ces propriétés. Cependant, la viscosité est la quantification de la friction intermoléculaire qui doit être surmontée pour faire circuler un liquide, ainsi donc, la viscosité d'une dispersion peut être influencée par la taille des particules, leur distribution granulométrique, la fraction volumique ou l'état d'agrégation, ce qui explique pourquoi dans la plus part des cas, les systèmes dispersés sont toujours plus visqueux que la phase continue pure, à cet effet, la viscosité est alors d'autant plus importante par rapport au particules dispersées.

Expérimentalement, on trouve de nombreux modèles empiriques qui sont tangibles à une quantification de ces systèmes afin d'établir une relation entre la viscosité et la concentration en particules en suspensions. Par ailleurs, à l'échelle nanométrique, la forme des particules en suspension et les espèces adsorbées, se traduit toujours par une distribution de tailles dans tout le système réel dispersé (la polydispersité) où les particules sont empilées de manière plus irrégulière, et la présence même de quelques grosses particules peut induire une déstabilisation du système. Dans la plupart des applications industrielles, les dispersions sont des formulations complexes de particules (parfois plusieurs types) dispersées dans une phase aqueuse ou organique, avec des agents chimiques ajoutés à promouvoir un comportement rhéologique ou une réaction souhaitée ou d'une interaction avec un substrat approprié.

Chapitre 4 : MATERIELS ET METHODES

4. MATERIELS ET METHODES

4.1. Introduction

Dans ce présent chapitre sont décrites toutes les procédures expérimentales de formulation des suspensions de NTCs en milieux aqueux moyennant des agents dispersants polymériques synthétisés à partir d'un polymère naturel ainsi que la mise en évidence des interactions mises en jeu et susceptibles de fournir des informations sur la stabilité et la structuration des nanotubes de carbone au sein de la phase continue et l'étude du comportement de ces systèmes du point de vue rhéologique et physico chimique. L'objectif principal de ce travail est d'aboutir à une corrélation entre la nanostructure des suspensions obtenues et l'aspect macroscopique. Le premier challenge de cette thèse est de trouver un matériau qui présente des propriétés spécifiques pour la mise au point de suspensions de NTCs stables en phase aqueuse. Ces propriétés sont fortement influencées par les conditions physico-chimiques du milieu dispersé et les conditions hydrodynamiques du système. Au regard de cette problématique, un biopolymère biodégradable et biocompatible (gomme xanthane) a été sélectionné. Une fonctionnalisation chimique sur ce type de macromolécules semble répondre aux critères adéquats, et avoir une bonne affinité pour individualiser les NTCs en phase aqueuse. Les dispositifs expérimentaux et les techniques mises au point pour la fonctionnalisation et la caractérisation des biopolymères issus de la gomme xanthane sont décrits. Le procédé de synthèse des NTCs, ainsi que la formulation des suspensions obtenues seront présentées dans ce chapitre. Enfin, les principaux résultats de cette recherche sont interprétés dans le but d'émettre de nombreuses perspectives, tant au niveau de l'amélioration des procédés de la formulation ainsi que les méthodes de caractérisation pour contribuer à une meilleure approche dans la compréhension du comportement de ces particules colloïdales.

4.2. Etat de l'art de la mise en suspension des NTCs

La mise en suspension des NTCs est un défi pour les scientifiques, dans le but d'exploiter leurs propriétés dans des domaines variés. L'incorporation des NTCs surtout à l'échelle industrielle présente de nombreuses contraintes et limitations qu'il est nécessaire d'identifier. En effet, la stabilisation de particules colloïdales dans un milieu nécessite la

connaissance des interactions qui interviennent entre ces particules, et souvent d'induire des interactions répulsives ou attractives entre ces dernières. En ce qui concerne la fonctionnalisation non covalente des NTCs en solution, plusieurs études ont été réalisées, en incluant spécifiquement les interactions entre les doublets π - π des NTCs par adsorption de substances adéquates ou d'autres interactions physiques dans le but de ne pas affecter la structure des NTCs. Cependant, la plupart des recherches effectuées se sont focalisées sur l'utilisation des surfactants [179, 180]. Par ailleurs, dans des rapports récents, certains auteurs proposent des surfactants ioniques avec une HLB élevée pour disperser les NTCs en phase aqueuse ou organique. Toutefois, dans des travaux antérieurs, aucune conclusion claire n'a été tirée concernant le choix des surfactants cationiques ou anioniques pour mieux disperser les NTCs [181, 182]. Cependant, Ausman et al [183] ont montré que les solvants polaires ont une bonne affinité avec les NTCs monoparois (SWCNTs). Islam et al [184] ont dispersé les NTCs en phase aqueuse avec le dodécyl (triméthyl) azaniumbromide. Dans le même contexte, les surfactants anioniques comme le SDS (dodécyl sulfate de sodium) [185-193] et le dodécyl-benzenesulfonate de sodium (NaDDBS) [194-196] ont largement été utilisés pour diminuer l'agrégation des NTCs. L'approche de base pour disperser les NTCs, semble être pour la plupart des auteurs l'étude des interactions entre les doublets π - π du noyau aromatique de l'agent dispersant et la surface des NTCs [197-199]. De ce fait, une variété de substances dispersantes a été utilisée pour réduire l'agrégation des NTCs, comme les composés aromatiques polycycliques possédant des groupements de pyrène [200-203]. Toutefois, l'utilisation des surfactants ayant des noyaux aromatiques n'est pas recommandée lors de l'utilisation des NTCs dans le domaine biomédical. De ce fait, les biopolymères comme la gomme arabique, la gélatine, le chitosane modifié ainsi que la cellulose et ses dérivés sont biocompatibilités et de bons candidats pour disperser les NTCs [204-208]. En outre, Dans les travaux d'Ishibashi et al [209], de nombreux bio-tensioactifs ont été étudiés. Il a été montré que les micelles aqueuses anioniques de cholate (dans le cas du sodium cholate, du sodium deoxycholate, du sodium taurocholate, du sodium taurodeoxycholate, du sodium glycocholate, du N, Nbis(3-d-gluconamidopropyl) cholamide, du N,N-bis(3-d-glucon- amidopropyl) et du deoxycholamide ayant tous un pouvoir de dispersion plus fort que les micelles non anioniques (comme le sucrose monocholate, le n-octyl-b-d-glucoside, le n-décyl-b-d-maltoside, et le n-décanoyl- N-méthylglucamide en phase aqueuse. Les polymères conjugués (l'ADN et les peptides) ont été signalés comme étant de bons agents dispersants par synergie [210]. Cependant, les peptides permettent de combiner dispersion et

fonctionnalisation de par la large série de peptides disponibles. Une certaine sélectivité vis-à-vis du diamètre des NTCs a été mise en évidence. De plus, la réticulation covalente des résidus cystéine entre les peptides améliore la stabilité des suspensions aqueuses des NTCs. Aussi, Les biopolymères, tels que les polysaccharides avec un bon profil toxicologique apportent à la fois une meilleure répulsion stérique et stabilisation (comme épaississants) et dans certain cas les deux mécanismes par synergie. En plus d'être des sources renouvelables, la structure unique des polysaccharides offre de nombreuses propriétés intéressantes : hydrophilie, biocompatibilité, biodégradabilité (au moins dans l'état d'origine), stéréorégularité, multichiralité et polyfonctionnalité, avec des groupements fonctionnels (principalement OH-, NH-, et COOH) qui peuvent être substitués par diverses réactions chimiques [134]. Par conséquent, dans le contexte général d'atteindre une individualisation ou une stabilisation des dispersions de nanotubes de carbone à double paroi en phase aqueuse, une fonctionnalisation chimique d'un hydrocolloïde par des groupements hydrophobes portant principalement un noyau aromatique a été réalisée. Nous proposons tout d'abord l'hypothèse que le cycle benzénique peut interagir fortement avec la surface des NTCs, il en résulte une dispersion homogène. Ainsi, parmi les biopolymères hydrosolubles, la gomme xanthane semble avoir les critères de choix du point de vue physico-chimique et chimique pour accomplir de manière adéquate la fonctionnalisation et la dispersion des DWCNTs en phase aqueuse. Cependant, notre approche est basée ici sur la modification non covalente de la surface des NTCs afin d'améliorer les interactions entre l'agent de dispersion, et dans ce cas, seule la paroi extérieure est concernée. Avec cette hypothèse, les conclusions tirées de cette étude devraient être très générales et pourraient être transposées à tout type de nanotube de carbone (à l'exclusion des nanotubes de carbone oxydés et autres fonctionnalisations de surface). Enfin, l'originalité de ce travail est aussi d'ouvrir un chemin à de nouvelles familles de macromolécules biocompatibles pour améliorer la dispersion des NTCs dans les milieux aqueux par le biais de la fonctionnalisation no-covalente, ce qui pourrait être très utile pour l'étude de leur toxicité dans les systèmes biologiques.

4.3. Solvants et réactifs

La gomme xanthane, un polysaccharide anionique naturel, produit par la bactérie *xanthomonas compestris*, se présente sous forme de poudre beige, composée de différents sucres comme le mannose, le glucose, et l'acide glucuronique. La distribution de son poids moléculaire varie de $2 \cdot 10^4$ à $20 \cdot 10^6$ Da (Rhodia).

L'eau utilisée dans les expériences, présente les propriétés physico-chimiques suivantes : (pH de 6.5 à 7, conductivité spécifique de 16.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et une viscosité dynamique de 0.892 mPa.s).

Le chlorure de sodium ; NaCl, est un sel qui se présente sous forme de cristaux blancs, très soluble dans l'eau. Le N,N-diméthylformamide (DMF), liquide incolore anhydre à 98,8 %, l'éthanol avec une pureté de l'ordre de 99.8%, l'acétone (99,9%), l'hydroxyde de sodium (NaOH) sous forme de pastilles très solubles dans l'eau, l'acide chlorhydrique (HCl) à 37%, l'épichlorhydrine liquide incolore (99%), le phénol sous forme de cristaux blanchâtres (99%), l'anhydride phtalique sous forme de poudre blanche (98%), le 2,3 diphényles maléique anhydride sous forme de poudre jaunâtre à 98% de pureté et le tétra fluoroborate de zinc ($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$). Tous ces produits ont été fournis par Sigma-Aldrich, et ont été utilisés sans aucune purification supplémentaire.

4.4. Caractérisations physico-chimiques

La détermination de la distribution des tailles des particules dans le milieu étudié ainsi que le potentiel zêta, ont été réalisés par la technique de la diffusion de la lumière (DLS) en utilisant un Zetasizer (Model ZEN 3691, Malvern Instruments). La technique de mesure nécessite l'analyse d'une dispersion très diluée pour acquérir une bonne qualité du signal. Le pH a été ajusté automatiquement par des solutions de NaOH (à 0,25M et 0,5M) et de HCl (0,25M et 0,5M).

Les spectres RMN (^1H) des biopolymères ont été réalisés à la concentration de 3 g/l dans du D_2O et enregistrés par un spectrographe RMN Bruker advance (400, et 500 MHz) équipé d'une sonde de 5 mm type TBO

Les analyses IR par un spectrophotomètre Shimadzu sont basées sur la technologie à transformée de Fourier (FTIR), où pour chaque échantillon 100 scans ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Un rhéomètre type (Physica AntonPaar, MCR 301) à mobiles tournants a permis la réalisation des tests rhéologiques. Toutes les mesures ont été réalisées à une température de 25 °C.

4.5. Synthèse des DWCNTs par CCVD

Les NTCs utilisés dans la partie pratique sont à double parois (DWCNTs) avec un diamètre extérieur de l'ordre de 1.2 à 3.2 nm. Ils sont présentés sous forme individuelle ou rassemblés en fagots de petit diamètre (10-30 nm) jusqu'à 100 μm de longueur. Ils ont été

synthétisés au *CIRIMAT*/Université Paul Sabatier Toulouse III par l'équipe NNC, dans un four tubulaire horizontal par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (*Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD)*) avec une poudre de catalyseur de composition élémentaire $\text{Mg}_{0,99}(\text{Co}_{3/4}\text{Mo}_{1/4})_{0,01}$ et à partir d'une source de carbone (^{12}C ou ^{13}C) (*i.e.* méthane (CH_4), éthanol (EtOH)). La préparation a eu lieu par combustion citrique [62] à partir des précurseurs suivants :

- Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ($(\text{NH})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$) ;
- Nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$) ;
- Nitrate de magnésium hexahydraté ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$).

Le protocole expérimental consiste à dissoudre à chaud (150°C) de l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) dans de l'eau désionisée, solution à laquelle est ajouté sous agitation magnétique, l'heptamolybdate d'ammonium. Le chauffage et l'agitation sont arrêtés lorsque la solution devient homogène et limpide. L'étape suivante, est la combustion citrique qui a lieu dans un four à moufle (550°C). De ce fait, 15 mn sont nécessaires pour que l'eau, puis les produits de la réaction (oxydes d'azote principalement) soient éliminés et que la réaction d'oxydoréduction auto-propageante et exothermique transforme cette solution portée à l'ébullition en un solide spongieux très friable et volumineux. Enfin, Le produit brut est broyé manuellement pour être réduit en poudre. L'étape finale est la calcination de la poudre de catalyseur, qui est une étape nécessaire à l'élimination des traces de carbone résiduel formées lors de la décomposition de l'acide citrique présent en excès. Elle est réalisée dans un four à moufle (450°C , 1h) sous flux d'air. Enfin, les catalyseurs sont placés dans une nacelle en alumine, au centre d'un four tubulaire en silice, en position horizontale pour la synthèse des DWCNTs à partir de CH_4 (Figure 4.1) [211]. L'approvisionnement du réacteur en hydrogène permet la réduction et donc l'activation des catalyseurs métalliques, sur lesquels croissent les DWCNTs à partir du carbone issu de la décomposition du méthane à haute température. Les débits de ces gaz (débit total de 15 l/h) sont réglés de façon à ce que le mélange de gaz soit composé de 18% de CH_4 [62].

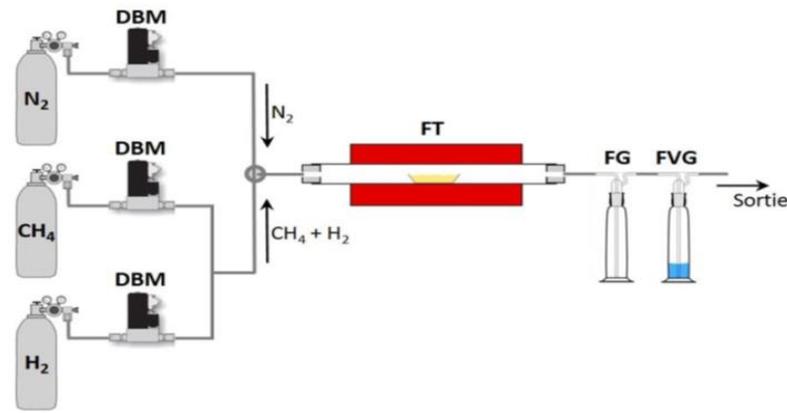


Figure 4.1. : Réacteur utilisé pour la synthèse des DWCNTs par CH_4 .

Four tubulaire (FT), Débitmètre massique (DBM).

Flacon laveur pour vérifier la circulation du gaz (FVG).

Flacon antiretour de l'eau dans le réacteur (FG).

4.6. Extraction des DWCNTs à partir de la poudre composite

L'extraction des DWCNTs à partir de la poudre composite consiste en la dissolution du support (magnésite, ou oxyde de magnésium) et des particules catalytiques résiduelles. Pour ce faire, on ajoute du HCl à 37% qui permet d'éliminer les particules métalliques qui n'ont pas réagi lors de la CCVD (qui n'ont pas servi à la croissance des DWCNTs) d'une part, et d'autre part, MgO est facilement éliminé par dissolution dans de l'acide chlorhydrique concentré, où un excès d'acide chlorhydrique (HCl, 37% ; 15 mL HCl/g poudre composite [62]) est utilisé pour réaliser l'attaque chimique de la poudre composite dans un erlenmeyer. Cette réaction est très exothermique, et la poudre composite étant très volatile, il convient de la mouiller légèrement à l'eau avant l'ajout progressif de HCl. Par ailleurs, une étape de filtration sous vide de la suspension permet de récupérer les DWCNTs mouillés qui ne traversent pas la membrane en nitrate de cellulose (Whatman, diamètre des pores de $0,45 \mu\text{m}$), mais également les sous-produits de synthèse non éliminés lors de l'extraction. Finalement, l'ensemble est rincé à l'aide de l'eau désionisée jusqu'à neutralité du pH. L'HCl n'ayant pas un caractère oxydant sur les NTCs, l'étape l'extraction n'entraîne pas de dommages au niveau de la structure des DWCNTs et surtout à la surface de ces derniers, et ne permet ni l'élimination des particules métalliques encapsulées dans du carbone ni celle des nano-fibres de carbone et du carbone désorganisé présent sous forme de voile de carbone [212].

4.7. Caractérisation des DWCNTs

4.7.1 Spectroscopie Raman

Une des méthodes d'analyse et de caractérisation des NTCs : la spectroscopie Raman, qui apporte beaucoup de renseignements sur la structure des NTCs. En effet, en spectroscopie Raman, les NTCs sont excités sur une gamme de longueurs d'onde légèrement plus large que pour la photoluminescence afin d'exciter les DWCNTs. Les avantages de cette méthode, d'une part, c'est une méthode non destructive et non invasive, et d'autre part, les informations obtenues par cette méthode sont assez rapides et facilement exploitables.

4.7.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les poudres à observer ont été dispersées dans de l'éthanol sous agitation dans une cuve à ultrasons, quelques gouttes de la suspension ont été déposées sur une grille porte-échantillon en cuivre comportant un film de carbone percé de trous (Lacey). Les DWCNTs sont observés au niveau des trous de manière à éviter toute interférence avec le film de carbone.

4.8. Fonctionnalisation chimique de la gomme xanthane

Cette étape de la thèse a été consacrée à la fonctionnalisation chimique de la gomme xanthane. Cette macromolécule de la famille des polysaccharides hydrosolubles présente d'une part, une polyfonctionnalité, et d'autre part, une réactivité moindre. Cependant, les sites visés pour la fonctionnalisation sont les groupements hydroxyles (OH) qui semblent être les sites les plus favorables et les plus réactifs au niveau macromoléculaire (Figure 2.1.4). A cet effet, une activation de ces sites est primordiale et impérative. De ce fait, la fonctionnalisation chimique a été effectuée selon deux méthodologies principales et dans deux phases différentes:

- En phase organique selon le protocole expérimental proposé par Hamcerencu et al [143].
- En phase aqueuse selon la méthodologie proposée par Fournier et al [136] et Rogovin et al [213].

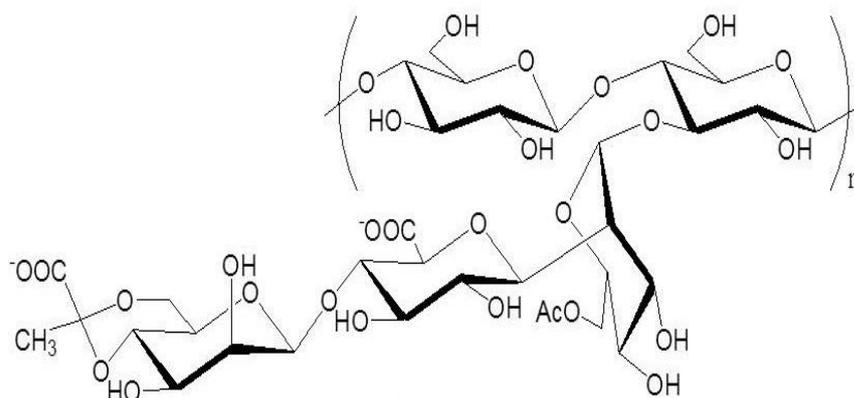


Figure 4.2 : Structure chimique de la gomme xanthane [85,86].

4.8.1. Fonctionnalisation de la gomme xanthane en phase organique (DMF)

Dans ce cas, la fonctionnalisation de la gomme xanthane (GX) est réalisée en phase organique par deux types d'anhydrides où le solvant utilisé dans ce cas est le DMF :

- l'anhydride phtalique;
- le 2,3 diphényles maléique anhydride.

Le protocole expérimental consiste à faire disperser 2 g de la gomme xanthane dans 30 ml de DMF, suivi d'une agitation à 25 °C pendant 12h. Cette étape est impérative car elle permet la dispersion de la gomme xanthane dans le DMF. L'étape suivante consiste à la dissolution d'une quantité nécessaire et suffisante équivalente de 11 moles d'anhydride /mole de xanthane (masse équivalente pour 2 g de xanthane) dissoutes dans 15 ml de DMF (il est nécessaire de rajouter un excès d'anhydride en raison de la faible réactivité de cette macromolécule). Avant d'entamer la réaction de fonctionnalisation, un chauffage du biopolymère dispersé dans le DMF à des températures entre 70 à 80 °C au maximum est nécessaire pour éviter une dégradation, ensuite on rajoute goutte à goutte les anhydrides solubilisés dans le DMF qui sont déjà portés à la même température du xanthane dispersé (70 à 80°C), une agitation pendant 48h. L'étape de précipitation consiste donc à un ajout progressif d'acétone (300 ml) dans le réacteur, où l'on laisse le précipité se former pendant 3 à 4h, suivi d'une filtration, puis le solide est dissout dans 300ml d'eau pour éliminer le reste des réactifs, une agitation pendant 6 h à 25 °C est recommandée. Une deuxième étape de précipitation est indispensable par ajout de 400 ml d'éthanol suivie d'une filtration sous vide [214]. Le schéma réactionnel est illustré sur la Figure 4.3.

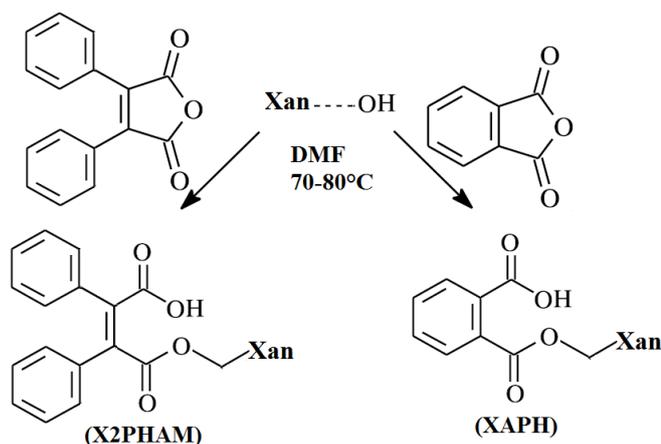


Figure 4.3 : Modification du xanthane en phase organique, le xanthane modifié par l'anhydride 2,3diphényles maléique : X2PHAM, et celui modifié par l'anhydride phtalique: XAPH.

4.8.2. Fonctionnalisation de la gomme xanthane en phase aqueuse

La modification chimique du xanthane en phase aqueuse se produit en 2 étapes :

- La première étape consiste en une réaction d'éthérisation par un dérivé organochloré (l'épichloridrine) en présence d'un catalyseur;
- et la deuxième étape en une substitution nucléophile en présence du phénol comme le montre le mécanisme de la Figure 4.4.

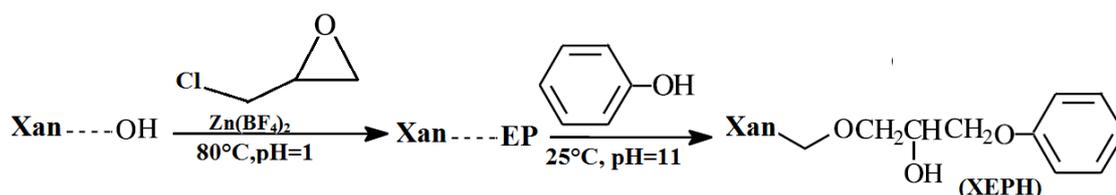


Figure 4.4 : Modification de la gomme xanthane en phase aqueuse, le xanthane modifié par l'épichloridrine/phénol : XEPH

Le protocole expérimental consiste à une dissolution de 2 g de xanthane dans 200 ml d'eau. Une agitation pendant 24h est nécessaire pour une hydratation complète du biopolymère. Une quantité équivalente de 11 moles d'épichloridrine /mole de xanthane est

rajoutée (11 groupements hydroxyles/ unité de xanthane), le tétrafluoro borate de zinc ($Zn(BF_4)_2$) à 50% (% massique) est introduit comme catalyseur à une quantité équivalente de 1ml/ g de xanthane. La réaction se déroule par chauffage à 80 °C pendant 24 h à pH 1 [214]. L'étape de précipitation est réalisée par ajout de 300ml d'acétone dans le réacteur, suivie d'un lavage avec 300 ml d'éthanol, une filtration sous vide, ensuite une dissolution du filtrat dans 300 ml d'eau sous agitation pendant 6 h, où le produit dissous est traité avec du phénol à pH 11 et à 25 °C pendant 24h. Enfin, une précipitation est réalisée deux fois à l'éthanol (400ml) et le reste traité avec une solution de NaOH (1M) pour éliminer tous les groupements chlorés qui n'ont pas réagi, et s'ensuit une filtration sous vide pour une élimination maximale d'eau [214].

4.9. Caractérisation des biopolymères obtenus

Pour une meilleure résolution des analyses spectrométriques des trois dérivés du xanthane obtenus, les échantillons à analyser (XAPH, X2PHAM et XEPH) sont portés dans un réfrigérateur pendant 48 h pour une complète cristallisation. Ainsi, les échantillons à analyser nécessitent que ces derniers soient complètement secs, et une élimination de l'eau est nécessaire pour une meilleure caractérisation structurale. De ce fait, la lyophilisation est un outil de choix pour cette tâche, les échantillons cristallisés ont été portés dans un lyophilisateur (Alpha 2-4 10 Plus, Martin Christ) à 0,12 mbar pendant 48h pour éliminer complètement l'eau résiduelle issue de la précipitation. A noter, que cette étape de lyophilisation peut être prolongée si l'on remarque que les échantillons à analyser ne sont pas complètement secs.

4.9.1. Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)

La spectroscopie RMN est une des techniques d'analyse les plus puissantes qui est souvent utilisée pour étudier la structure des biopolymères. C'est une technique non destructrice, et permet de fournir des informations structurales relatives. L'information détaillée sur la structure obtenue par RMN n'est souvent pas disponible par le biais d'autres techniques d'analyse, notamment pour les polysaccharides, elle donne des informations sur la nature des monosaccharides constitutifs de la chaîne polysaccharidique, le mode de lien anomérique (α ou β), leur séquence ainsi que la position des liaisons glycosidiques et la présence de substituants, où les spectres RMN peuvent être acquis à partir des solutions de biopolymères dans le d_6 -DMSO, dans D_2O ou dans d'autres solvants deutérés. Toutefois, l'inconvénient de cette méthode, dans le cas des polysaccharides à haut poids moléculaire,

est leurs viscosités importantes, ce qui cause un élargissement important des signaux. A cet effet, des températures plus élevées et des champs magnétiques plus élevés sont utiles pour la mise en œuvre et la production de spectres mieux résolus. En outre, il existe cependant des méthodes RMN bidimensionnelle (2D) et celles en trois dimensions (3D) couramment utilisées pour l'analyse complexe des polysaccharides naturels ou modifiés avec des fonctions complexes. Bien que chaque polysaccharide a ses propres caractéristiques spectrales en RMN et doit être étudié individuellement, quelques observations générales ont été faites concernant les tendances dans les déplacements chimiques des spectres RMN, et la modélisation moléculaire peut également être utile dans des situations appropriées afin de mettre en évidence toutes les permutations moléculaires possibles pour interpréter les spectres [215, 216]. En outre, les modes de biosynthèses des chaînes saccharidiques conduisent souvent à des mélanges très complexes qui comportent une grande variété de modèles de substitution et des longueurs de chaînes importantes, et les spectres RMN doivent donc être interprétés comme une représentation d'un kaléidoscope de la diversité chimique et biologique. En pratique, les spectres de RMN ^1H ont tendance à avoir des lignes qui se chevauchent dans la région de 3,0 à 4,5 ppm, et peuvent également présenter un élargissement des raies (en particulier pour les polysaccharides de haut poids moléculaire comme le xanthane), et les informations de couplage peuvent ne pas toujours être disponibles, bien que les méthodes multidimensionnelles peuvent être très utiles dans ces cas. Par ailleurs, les spectres du ^{13}C présentent une dispersion de déplacement chimique plus grande et peuvent souvent fournir des informations complémentaires, permettant de surmonter les problèmes associés au chevauchement dans les spectres de proton notamment, pour identifier le type, le nombre et les proportions des différents résidus de sucre dans un polysaccharide, ainsi que les configurations de liaison et des positions différentes dans la macromolécule saccharidique [215, 217, 218]. Comme exemple type des polysaccharides modifiés, la fonctionnalisation de la gomme xanthane qui a été mise en évidence par RMN ^1H liquide, où l'on illustre sur la Figure 4.5 les spectres enregistrés de la gomme xanthane estérifiée par un chlorure d'acide insaturé (le chlorure de l'acide acrylique) avec un DS de l'ordre de 0,3% [143].

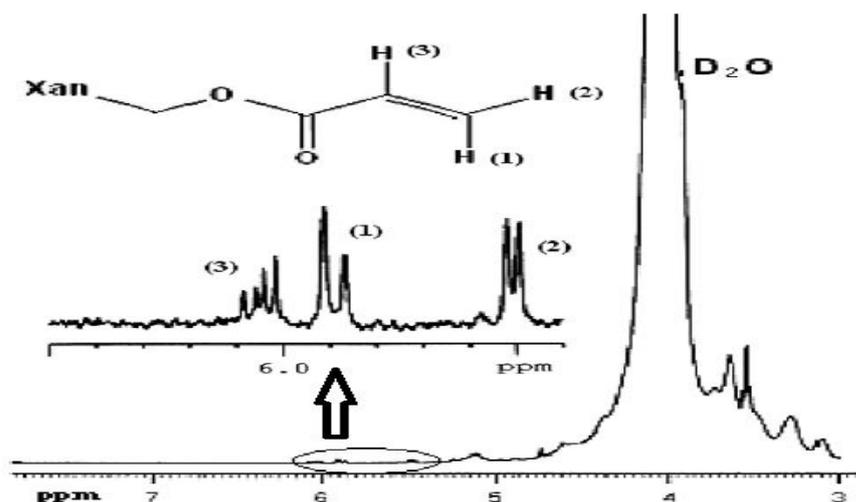


Figure 4.5 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz enregistré dans D_2O à 85°C de la gomme xanthane fonctionnalisée par le chlorure de l'acide acrylique [143]

4.9.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) peut être utilisée pour déterminer les caractéristiques structurales des polysaccharides natifs et de surveiller facilement les changements lors d'une dérivation. Un outil rapide dans la mise œuvre, polyvalent et sensible pour détecter les groupements qui apparaissent, par une simple analyse spectrale. Cependant, les polysaccharides présentent des absorbances élevées dans la région de $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, c'est à l'intérieur de la région que l'on appelle l'empreinte digitale, où la position et l'intensité des bandes sont spécifiques pour chaque polysaccharide, ce qui permet son identification [219]. A l'échelle expérimentale, la façon la plus commune pour la mise en œuvre, est la préparation des pastilles de KBr, et pour obtenir des spectres bien résolus, il est nécessaire d'appliquer un broyeur à billes pour garantir un mélange homogène de KBr et de la macromolécule à analyser, généralement, les échantillons contenant environ 1 à 2% (% massique) [134]. Dans la littérature, une des alternatives de caractérisation par FTIR des polysaccharides modifiés, c'est celle mise en évidence par Mendes et al [220] dans le cas du xanthane et ces dérivés carboxyméthylés. Sur la Figure 4.6, des spectres enregistrés de la gomme xanthane native avec ces deux dérivés carboxyméthylés (CMX), avec des DS différents. En comparant les spectres du xanthane modifié, CMX2 présente des changements plus évidents que CMX1 par rapport au spectre du xanthane natif, ce qui indique le niveau plus élevé de la fonctionnalisation (DS plus important), où ce dernier a été déterminé par une méthode chimique (titration

acide/base). En outre, la bande d'absorption vers 1616 cm^{-1} attribuée au groupement carbonyle de pyruvate a été augmentée de façon significative après carboxyméthylation, tandis que le pic du carbonyle fourni par l'acétate à 1741 cm^{-1} du xanthane natif n'a pas été observé dans les spectres des dérivés (CMX). Cela peut indiquer que le groupe acétyle est hydrolysé au cours de la réaction et par conséquent converti en groupe carboxyméthyle.

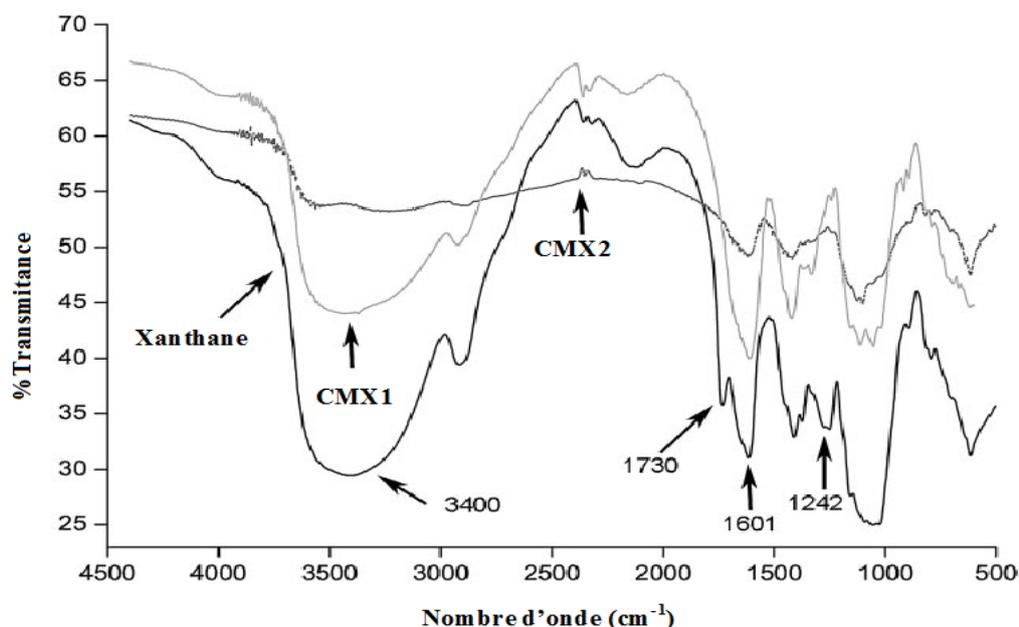


Figure 4.6 : Spectres FTIR enregistrés sur des pastilles de KBr avec une moyenne de 32 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} du xanthane natif et deux dérivés (carboxyméthyles xanthane (CMX)) à différents DS : CMX1, DS = 0,35 ; CMX2, DS = 4,38 [220]

4.10. Mise en suspension des NTCs

Le protocole expérimental pour la dispersion consiste à faire dissoudre dans une faible quantité d'eau (10 ml environ) les biopolymères modifiés (XEPH, XAPH, X2PHAM) à des concentrations de 0.5% (% massique) en présence de NTCs (concentration des NTCs initiale de 0.02%) sous agitation magnétique et chauffage entre 60 et 65 °C pendant 30 à 40 mn. Cette étape est essentielle pour hydrater le dispersant dans un minimum d'eau dans le but de favoriser les interactions hydrophobes entre la surface des NTCs et les groupements hydrophobes des biopolymères modifiés. La seconde étape, après ajout de

l'eau désionisée, une quantité nécessaire équivalente pour une concentration de 0.5% de l'agent dispersant a été mélangée à 0.02% de DWCNTs. Pour une meilleure homogénéisation du système, les dispersions ont été agitées aux ultrasons pendant 15 à 30 mn avec un pulse de 25%. Les suspensions ainsi obtenues ont été centrifugées à une vitesse de 16000 tr/mn pendant 30 mn dans une première étape, et sont laissées pendant 24 h au repos pour la sédimentation et centrifugées de nouveau à 16000 tr/mn pendant 1 h pour aboutir à un système complètement homogène. Il faudra noter que la deuxième étape de l'opération de centrifugation est indispensable pour la formulation d'une dispersion homogène.

Pour notre cas et dès la première étape de centrifugation, on a remarqué que pratiquement toutes les suspensions obtenues après passage aux ultrasons sont relativement stables, ce qui traduit la bonne affinité des agents dispersants issus de la fonctionnalisation de la gomme xanthane avec les DWCNTs en phase aqueuse.

4.11. Caractérisation des suspensions formulées

4.11.1. Potentiel zêta et courbes de distribution

Le potentiel zêta mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules, il donne une description de l'intensité des forces agissantes dans la dispersion et constitue un élément essentiel dans le contrôle de la stabilité. Les particules ont souvent une charge de surface liée à leur nature ionique ou dipolaire (NTCs). En effet, lorsqu'un champ électrique est appliqué entre deux électrodes plongées dans une suspension de telles particules, ces dernières sont attirées par l'électrode de polarité opposée, ce qui conduit à leur déplacement ainsi qu'à celui de la couche fixe et d'une partie de la couche diffuse. Le potentiel zêta est mesuré au niveau du plan de cisaillement qui apparaît lors de ce déplacement. En revanche, ce potentiel est très sensible au pH et à la force ionique. En pratique, toutes les mesures ont été effectuées avec des suspensions optiquement claires. Par conséquent, le potentiel zêta des échantillons ayant une concentration de 0,1 et 0,5% (m/m) des trois dérivés de biopolymères en fonction du pH ont été déterminées automatiquement à la fois dans des zones très acides ou basiques en ajoutant les quantités appropriées de HCl et NaOH. Il est à noter que les valeurs de pH ont été mesurées dans la plage de 1,5 à 10 afin d'obtenir une meilleure approximation et des informations sur la distribution de taille de DWCNTs dispersées.

4.11.2. Caractérisation rhéologique

Les propriétés fonctionnelles des hydrocolloïdes solubilisés en milieu aqueux dépendent fortement des formes macromoléculaires que vont adopter en solution, notamment, leur rigidité, leur flexibilité, les possibilités d'association entre elles, et le type d'enchevêtrement mis en jeu, où ces conséquences structurales sont en relation avec les espèces chimiques présentes dans la phase continue ainsi que les facteurs physico-chimiques qui vont influencer les interactions entre les fragments macromoléculaires dans le milieu, ce qui se traduit par une variation de la viscosité de la phase continue par augmentation ou une diminution, qui dépend fortement des intensités et de la nature des interactions induites au sein de la formulation. Du fait du caractère hydrophobe et leur charge nette de surface, les DWCNTs vont donc interagir avec le dispersant. Ces interactions sont fortement affectées par les paramètres qui modifient la densité de charge électrique et donc le pH, et la force ionique par écrantage des charges. En conséquence, le comportement rhéologique des dérivés issus de la fonctionnalisation de la gomme xanthane (XAPH, XEPH, X2PHAM) sera affecté et surtout à faible contrainte de déformation. De ce fait, nous avons donc élaboré les courbes d'écoulement des suspensions de DWCNTs à 0,02% (% massique) en phase aqueuse à 25 °C avec 0,5% (% massique) d'agent dispersant polymérique. Dans le même contexte, la présence des interactions a également été mise en évidence par le comportement viscoélastique des suspensions formulées, où l'effet de sel (NaCl) à des concentrations entre 1 à 3%, ainsi qu'un balayage de pH des zones acides, basiques et neutres, dans le but de mieux comprendre et pour une bonne évaluation des interactions, et les mécanismes d'action dans ces systèmes complexes.

Chapitre 5 : RESULTATS ET DISCUSSION

5. RESULTATS ET DISCUSSION

5.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons d'une part les résultats obtenues dans l'élaboration et la caractérisation des DWCNTs synthétisés par *CCVD*, et d'autre part, les dérivés issus de la fonctionnalisation chimique de la gomme xanthane pour la mise en suspensions des DWCNTs en phase aqueuse. Il est à noter que cette partie du travail est d'apporter une bonne compréhension des mécanismes, et explorer les interactions générées lors de la mise en suspension des DWCNTs en solution aqueuse par de tels dispersants macromoléculaires. Le comportement de tels systèmes nécessite une bonne maîtrise des paramètres opérationnels, où la stabilité de la formulation ne dépend plus seulement des propriétés physicochimiques mais aussi de la nature et de la force des interactions entre les deux constituants. Ces interactions affectent les propriétés structurales, rhéologiques, physicochimiques et la stabilité du système. L'objectif est de contribuer à la connaissance, la compréhension et la détermination des paramètres clefs influençant la stabilité des suspensions des DWCNTs à travers l'investigation de l'influence de différents paramètres, et la modulation des interactions entre particules par variation de la force ionique et du pH, où des interprétations ont été apportées pour chaque étape.

5.2. Spectres Raman des DWCNTs

Généralement, sur les spectres Raman, deux modes vibrationnels sont observés, ces deux modes spécifiques s'exploitent par deux bandes caractéristiques des NTCs : celle liée aux modes de vibration tangentielle d'une part, vers 1600 cm^{-1} (bande G), et celle liée au désordre est parfois visible vers 1350 cm^{-1} lors de la présence de défauts (bande D). Sur la Figure 5.1, est illustré le spectre Raman des DWCNTs synthétisés par *CCVD* au *CIRIMAT*. L'analyse du spectre montre clairement pour les cinq échantillons:

Deux bandes principales se situant entre 1300 et 1700 cm^{-1} .

- Une bande D, vers 1320 cm^{-1} (pour une longueur d'onde de laser de 633 nm), est due aux phonons induits par le désordre cristallin, où elle traduit la présence de défauts structuraux dans les DWCNTs.

- Une bande G, vers 1580 cm^{-1} , est caractéristique des doubles liaisons de carbone sp^2 .

Cependant, le rapport des intensités de ces deux bandes (I_D/I_G) permet d'apporter une information supplémentaire sur la qualité structurale des DWCNTs. Généralement, il est admis que la qualité des NTCs diminue lorsque le rapport I_D/I_G augmente [221]. Une autre bande vers 2700 cm^{-1} , la bande G'_{2D} qui correspond à une vibration du second ordre des DWCNTs.

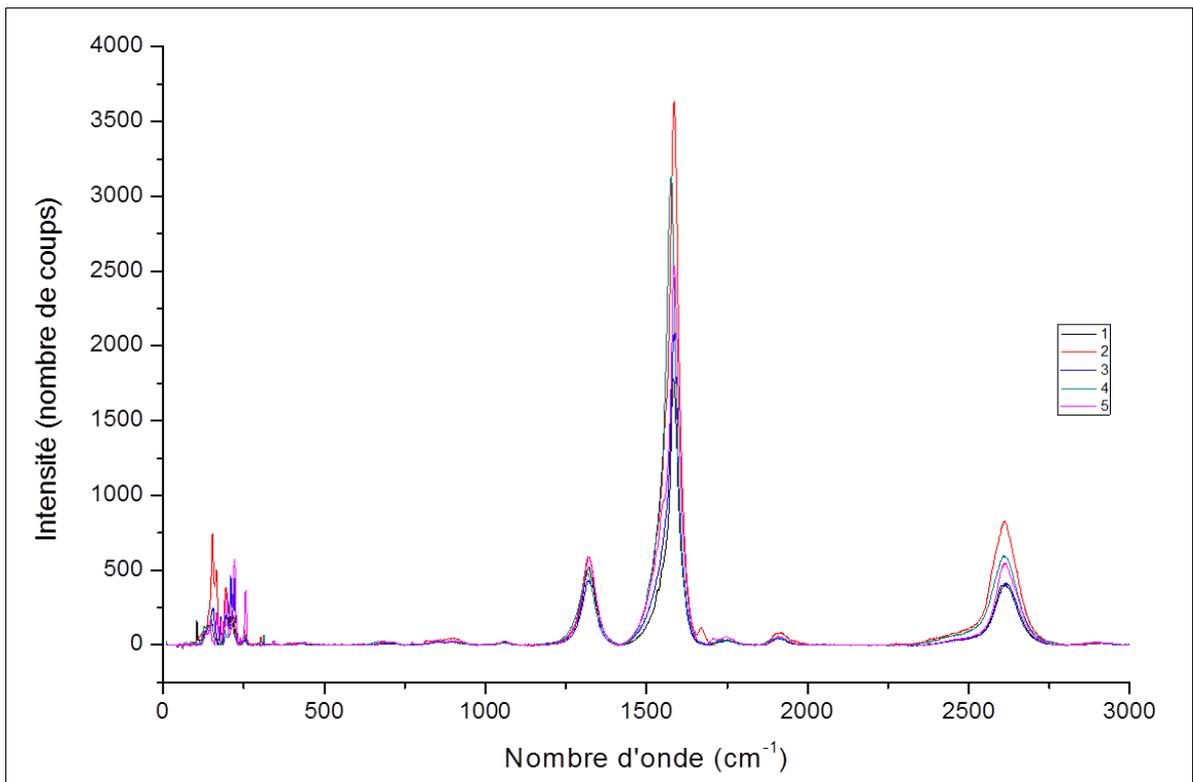


Figure 5.1 : Spectre Raman des DWCNTs synthétisés par CCVD

L'analyse quantitative des spectres de la Figure 5.1 est illustrée sur le Tableau 5.1, où l'on remarque clairement l'existence d'une Bande G (vers 1500 cm^{-1}), et la Bande D (vers 1300 cm^{-1}), ainsi que le rapport optimal des deux intensités (I_D/I_G) pour les cinq échantillons des DWCNTs bruts.

Tableau 5.1 : Analyse du spectre Raman

Echantillon	Bande D		Bande G		Rapport (I_D/I_G)
	Fréquence (cm^{-1})	Intensité	Fréquence (cm^{-1})	Intensité	
01	1321	520	1584	1780	0,29
02	1320	592	1586	3640	0,16
03	1321	429	1586	2074	0,21
04	1317	477	1577	3126	0,15
05	1322	584	1586	2527	0,23

La moyenne de $I_D/I_G = 0,21$.

Par ailleurs, la microanalyse élémentaire des DWCNTs bruts est illustrée sur le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Microanalyse élémentaire des DWCNTs bruts

C%	91,87	$\pm 0,50$
O%	2,16	$\pm 0,30$
Co%	3,67	± 2
Mo%	1,02	± 2

5.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Sur la Figure 5.2, sont présentées les images obtenues par le MET des échantillons de DWCNTs synthétisés par *CCVD*. On observe clairement l'existence des deux parois concentriques des DWCNTs, avec un diamètre externe entre 1,2 à 3,2.

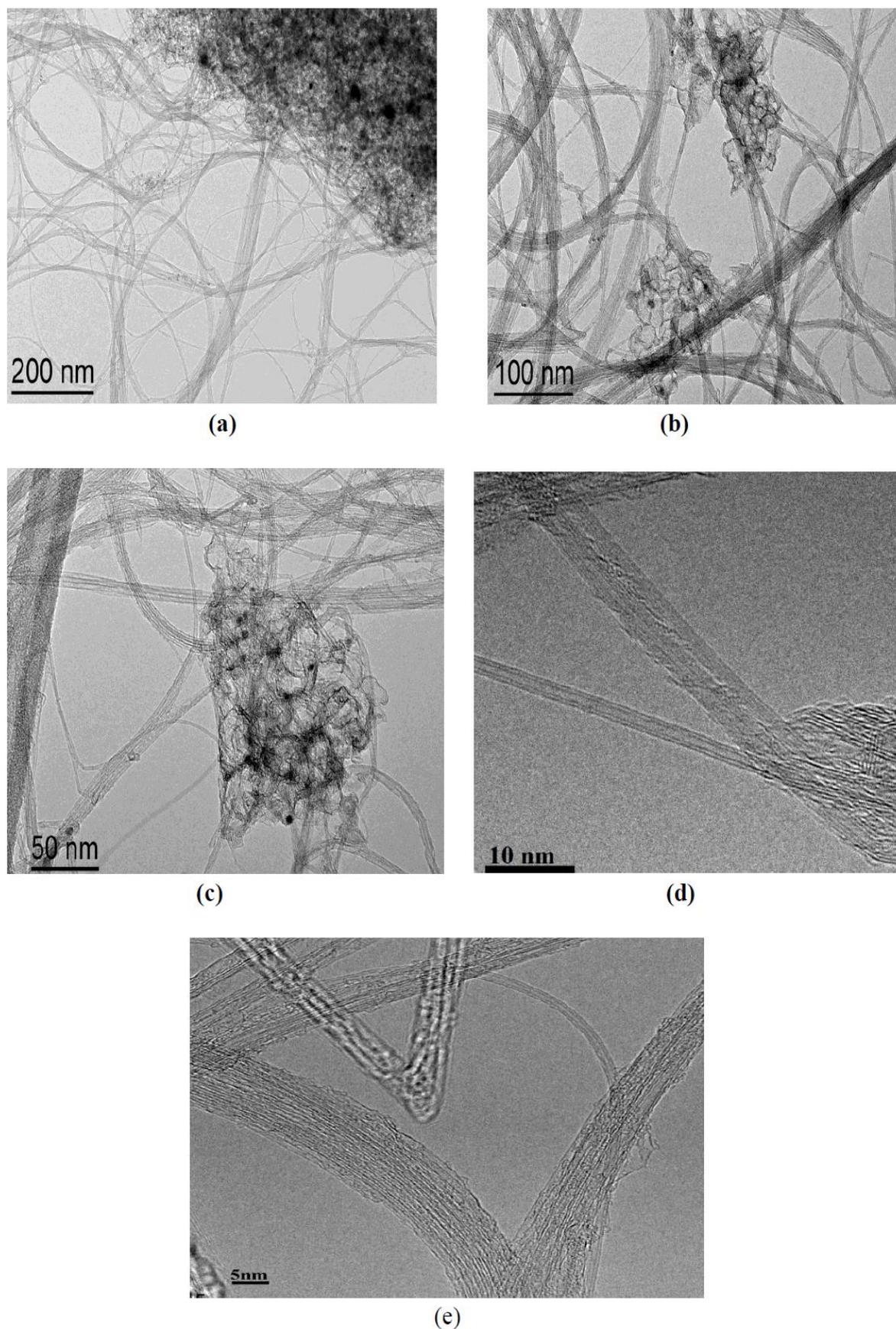


Figure 5.2 : Images de MET montrant les DWCNTs (*CIRIMAT*), à différents agrandissements

5.4. Spectres infrarouge des dérivés du xanthane fonctionnalisé

Dans le but de voir les fonctions introduites sur la macromolécule du xanthane, issues de fonctionnalisation, on présente sur les Figures 5.3 et 5.4, les spectres infrarouges de XAPH et X2PHAM. Pour chaque échantillon, 100 scans ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse des deux spectres montre l'existence d'un pic vers 1725 cm^{-1} qui caractérise le groupement carbonyle d'une fonction ester à une faible intensité, une bande vers 1713 cm^{-1} d'un groupement carbonyle d'un acide carboxylique issu des deux anhydrides (phtalique et 2,3 diphényles-maléique anhydride) où ces bandes sont inexistantes dans le xanthane natif. Il faudra noter que les spectres des deux biopolymères modifiés (XAPH et X2PHAM) comparés avec le spectre du xanthane natif semblent identiques avec une légère variation en raison du faible DS des dérivés obtenus et ne confirment pas avec exactitude si la fonctionnalisation a réellement eu lieu. Pour cette raison, on a eu recours à une autre technique de caractérisation beaucoup plus performante et sensible à tout changement dans les groupements fonctionnels issus d'une fonctionnalisation. De ce fait, la spectroscopie RMN (^1H) est un outil de choix pour nous donner des informations supplémentaires et avec une bonne résolution même à l'état de trace.

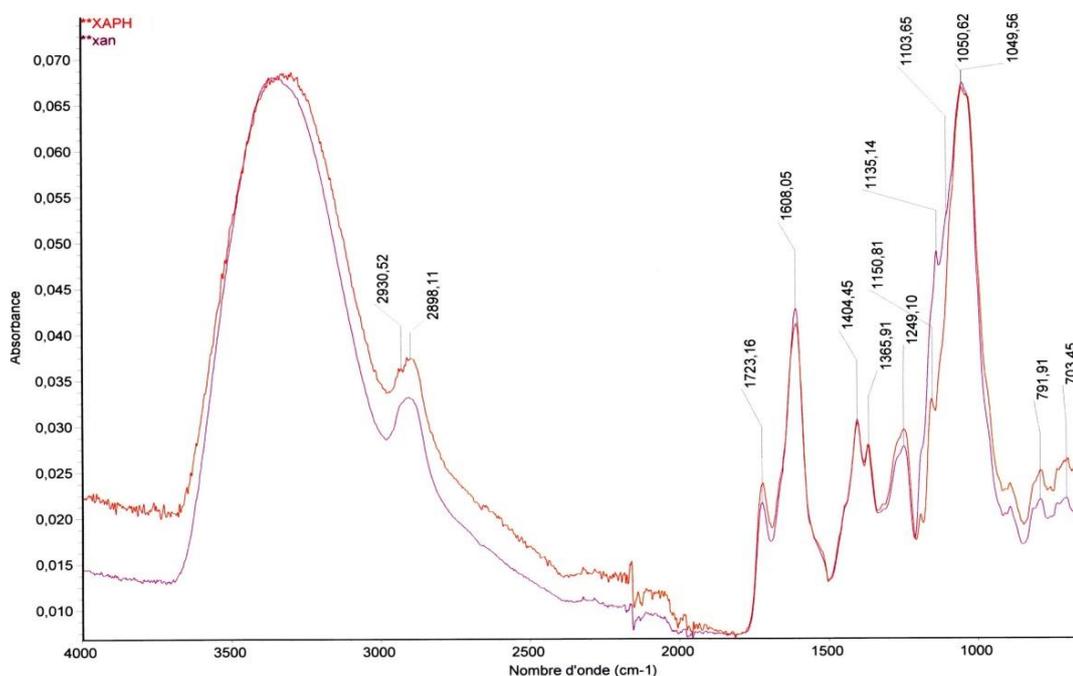


Figure 5.3 : Spectres FTIR de XAPH et du xanthane natif

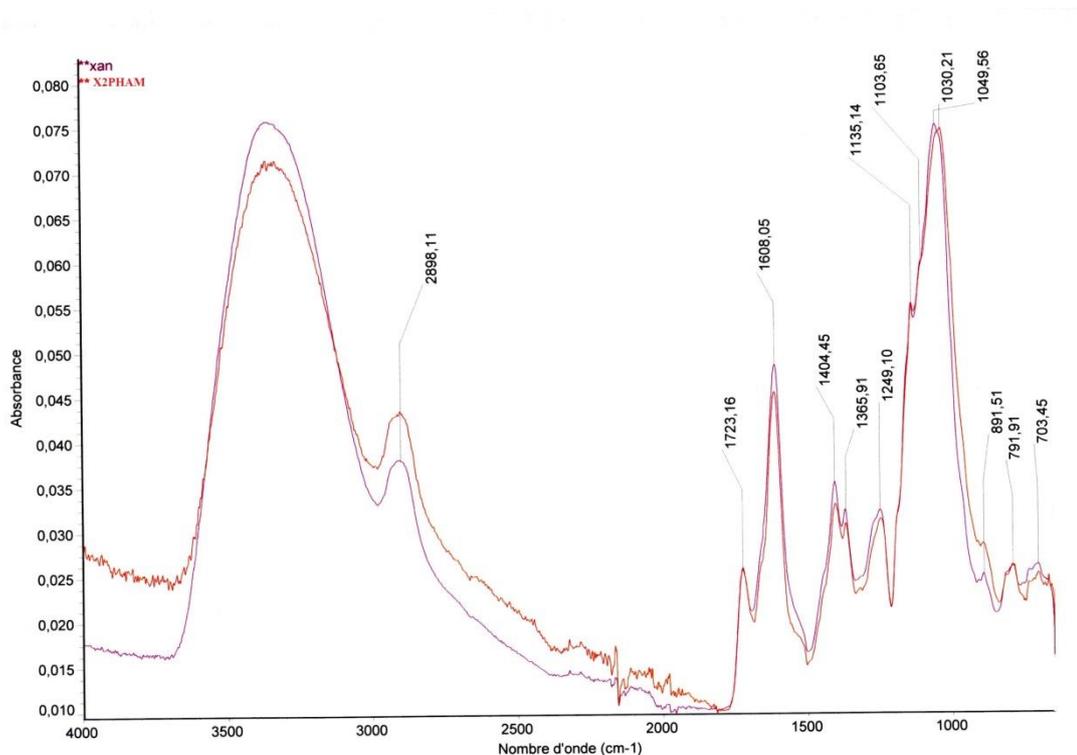


Figure 5.4 : Spectres FTIR de X2PHAM et du xanthane natif

Sur la Figure 5.5, on visualise bien les groupements fonctionnels résultant de la modification chimique du xanthane par l'épichloridrine/phénol et par comparaison au xanthane natif, une légère amplification des bandes est observée et peut être due à la réactivité du xanthane en présence du catalyseur ($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$). L'analyse du spectre montre la présence d'une bande très faible entre $1250 - 1310 \text{ cm}^{-1}$ qui caractérise le groupement C-O-C d'une fonction éther du groupement greffé sur la molécule de xanthane. En revanche, les deux spectres (xanthane natif et XEPH) semblent aussi identiques et une résolution avec la RMN (^1H) est impérative pour une mise en évidence du bon déroulement de la fonctionnalisation.

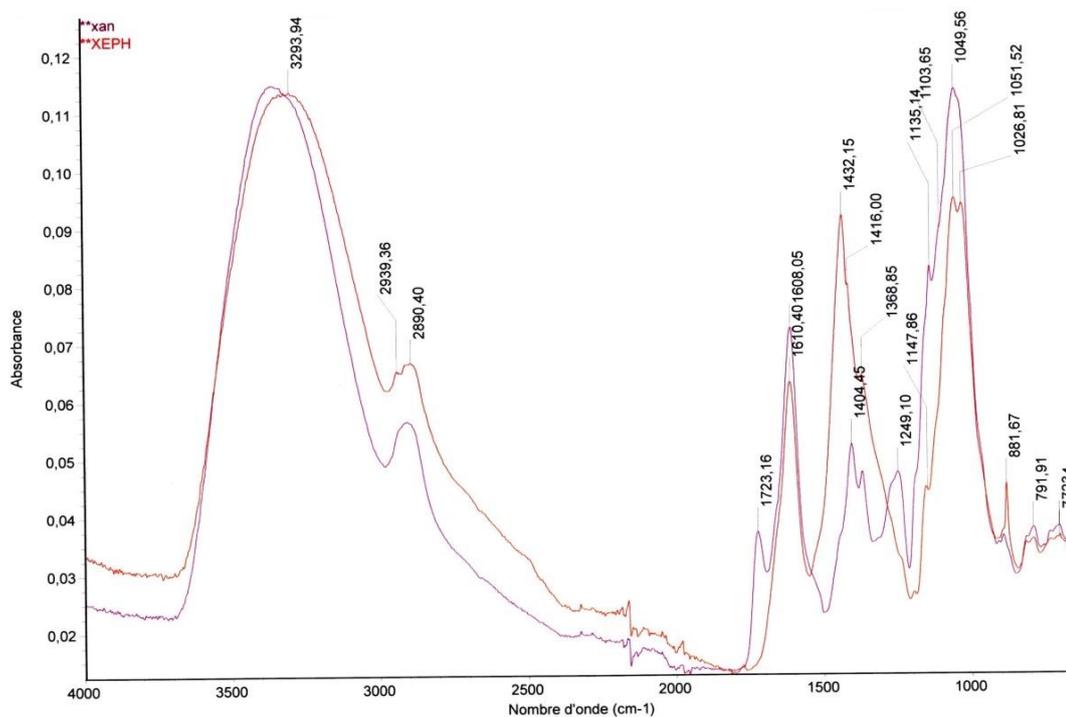


Figure 5.5 : Spectres FTIR de XEPH et le xanthane natif

L'analyse quantitative des spectres FTIR par corrélation des trois dérivés issus de la fonctionnalisation de la gomme xanthane, nous révèle les résultats suivants.

- XAPH/Xan une corrélation à 0,9104%.
- X2PHAM/Xan une corrélation à 0,9599%.
- XEPH/Xan une corrélation à 0,6506%.

Ainsi, les degrés de substitution (DS) pour les trois dérivés sont comme suit :

- XAPH : DS = 0,08%.
- X2PHAM : DS = 0,04%.
- XEPH : DS = 0,35%.

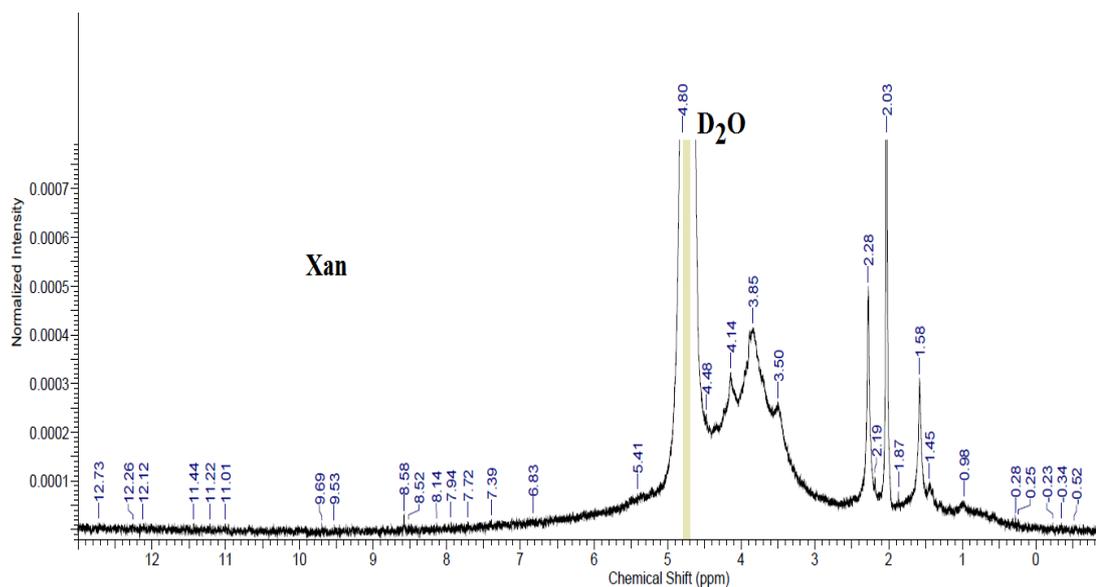
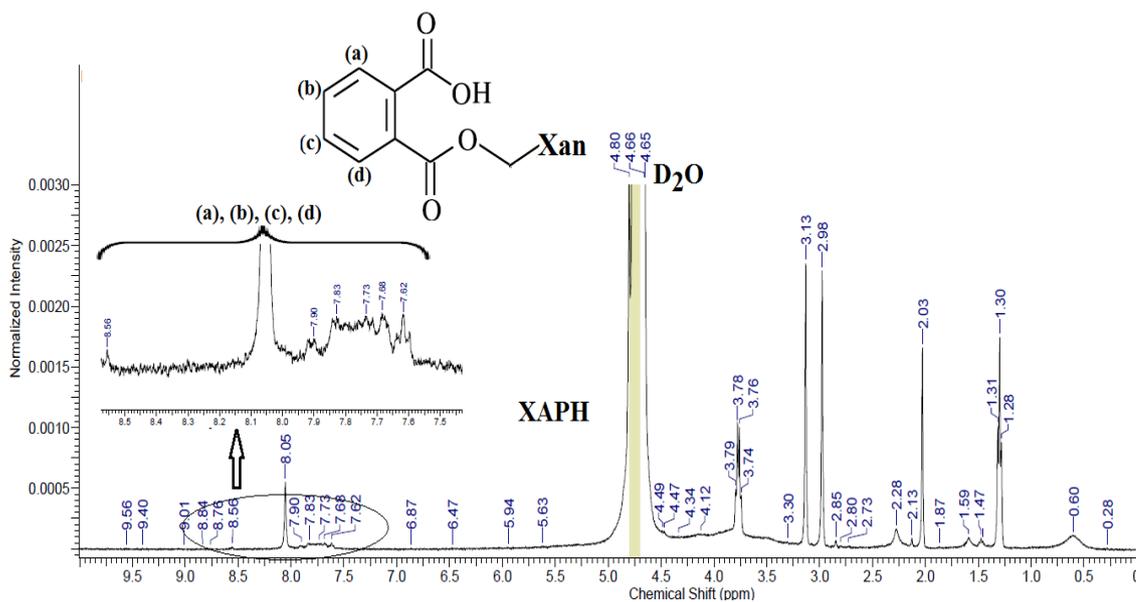
Ces résultats sont conformes à la littérature, du fait que le xanthane est peu réactif et très stable du point de vue réactivité chimique d'une part, d'autre part, on remarque que la réactivité est relativement significative en phase aqueuse comparée à celle réalisée en phase organique, où la présence du catalyseur semble être probablement responsable du bon amorçage de la réaction, ou le milieu réactionnel. Enfin, il faudra noter que la modification chimique de la gomme xanthane qu'elle soit en phase aqueuse ou organique,

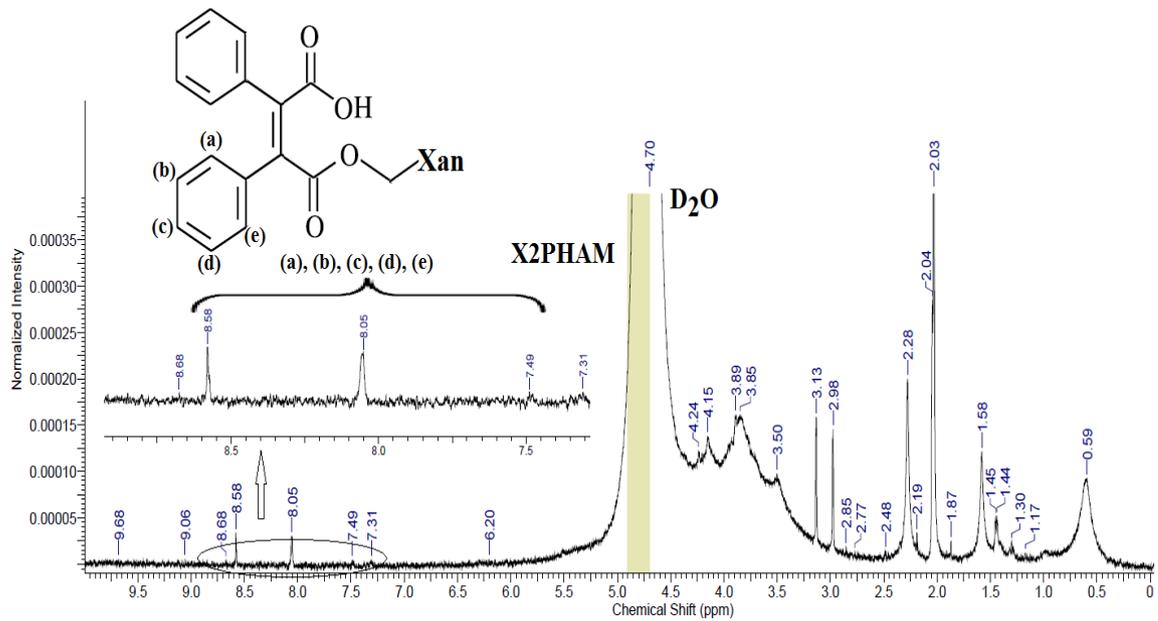
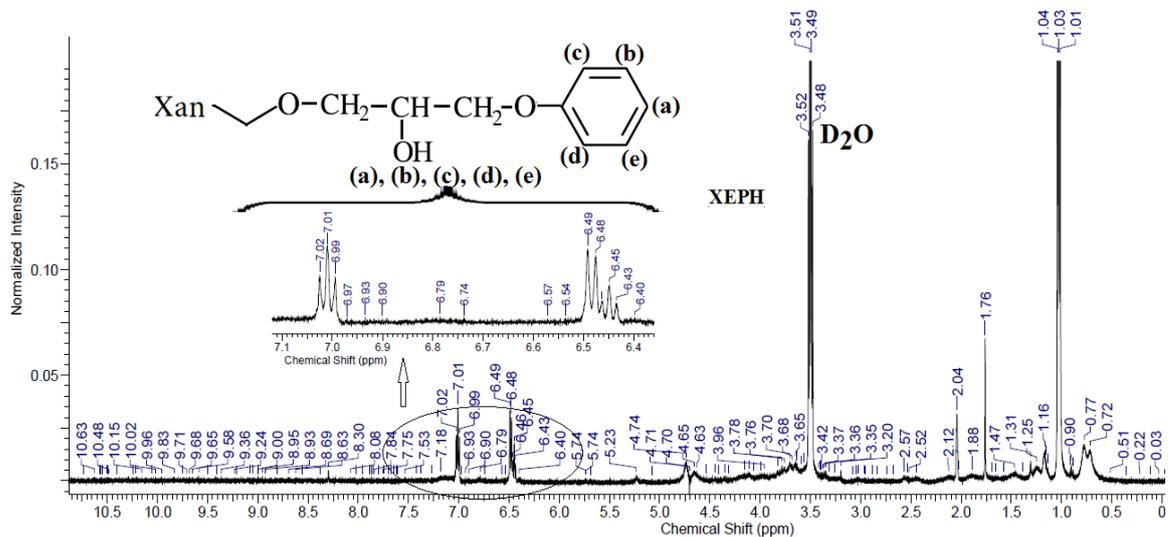
donne des dérivés de biopolymères avec un faible DS et des valeurs variant entre 0,04% et 0,35%. Ce résultat est extrêmement important du point de vue pratique et technologique pour la formulation des dispersions, où la fonctionnalisation chimique douce de la gomme xanthane évite la dégradation du biopolymère et sa réticulation, et sa solubilisation facile qui est un point très important dans les procédés de formulation.

5.5. Spectres RMN (^1H) des dérivés du xanthane fonctionnalisés

Les Spectre RMN ^1H du xanthane natif et les dérivés obtenus ont été enregistrés sur un équipement de marque Bruker advance (400-500 MHz), équipé d'une sonde de 5mm type TBO, en utilisant des solutions de D_2O ayant une concentration d'environ 3 g/l à des températures entre 35 et 85°C et une durée de 24 à 48h. De point de vue pratique, les échantillons préparés pour l'analyse ont été laissés pour une complète hydratation dans le D_2O pendant 24h et porté à une température de 40°C.

Les déplacements chimiques enregistrés par RMN (^1H) nous confirment l'existence des pics entre 6 et 8 ppm (Figures 5.7- 5.9) correspondant à la présence des H aromatiques des groupements hydrophobes greffés sur la chaîne latérale de la macromolécule de xanthane pour les trois dérivés obtenus. En revanche, sur le spectre du xanthane natif (Figure 5.6) on remarque l'absence totale des signaux des H aromatiques dans cette région. La faible intensité des déplacements chimiques (comme il a été déjà signalé concernant les spectres FTIR) est due principalement au faible degré de substitution de la dérivation sur la molécule de xanthane (0,04% et 0,35%) qui présente cependant une faible réactivité [143].

Figure 5.6 : Spectre RMN ^1H dans D_2O du xanthane natif (Xan)Figure 5.7 : Spectre RMN ^1H dans D_2O du XAPH

Figure 5.8 : Spectre RMN ^1H dans D_2O du X2PHAMFigure 5.9: Spectre RMN ^1H dans D_2O du XEPH

5.6. Profil du potentiel zêta et courbes de distribution

Sur la Figure 5.10, on a enregistré le profil des courbes du potentiel zêta des suspensions des DWCNTs obtenues avec les trois types de biopolymères modifiés en fonction du pH à 25°C .

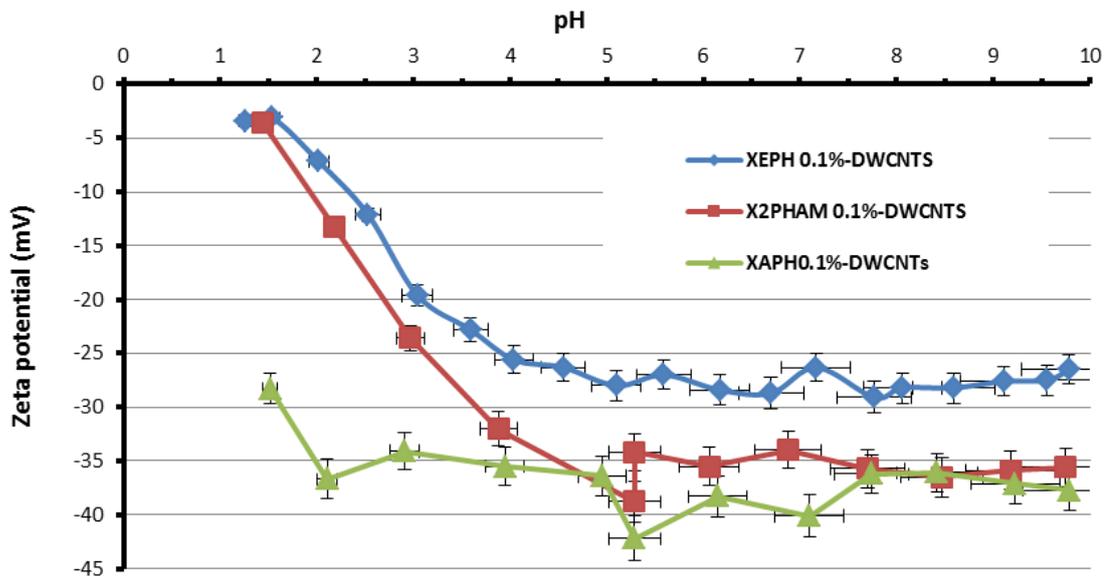


Figure 5.10 : Profil du potentiel zêta des dispersions à 0,1% (% massique) d'agent dispersant (XAPH, XEPH, X2PHAM) et une concentration initiale de DWCNTs à 0,02% (% massique).

La Figure 5.10 illustre l'évolution du potentiel zêta des suspensions obtenues par les dérivés issus de la fonctionnalisation de la gomme xanthane. Il est évident de remarquer que le potentiel électrocinétique dépend fortement du pH sauf dans le cas de XAPH. Ainsi, l'analyse des courbes montre clairement que pour des $\text{pH} \geq 5$, et pour chaque agent dispersant, le potentiel tend à se stabiliser de manière asymptotique pour prendre des valeurs pratiquement constantes comprises entre -30 et -40mv dépendant de l'agent dispersant mis en jeu. En effet, on peut expliquer cet effet par les fortes interactions générées par le groupement hydrophobique (noyaux du benzène) avec la surface des DWCNTs qui semble être responsable de ce comportement, où le groupement hydrophobique contribue aux interactions répulsives ou par adsorption sur la surface des DWCNTs, et par conséquent une bonne individualisation dans la phase continue. Ce résultat est en accord avec les travaux de Liu et al [222], où ces derniers confirment que pour des valeurs importantes (valeurs absolues) de potentiel zêta, les particules dispersées en phase aqueuse ont tendance à être stabilisées par des interactions Coulombiennes. Par ailleurs, d'autres auteurs ont montré que les particules dispersées avec un potentiel supérieur à 15mv ou inférieurs à -15mv ont tendance à être stabilisées par des interactions électrostatiques répulsives [223]. Sur la Figure 5.11, sont illustrées des photos des différentes suspensions de DWCNTs obtenues avec les trois biopolymères fonctionnalisés à différents pH, dans des zones très acides et jusqu'aux zones de pH très basiques.

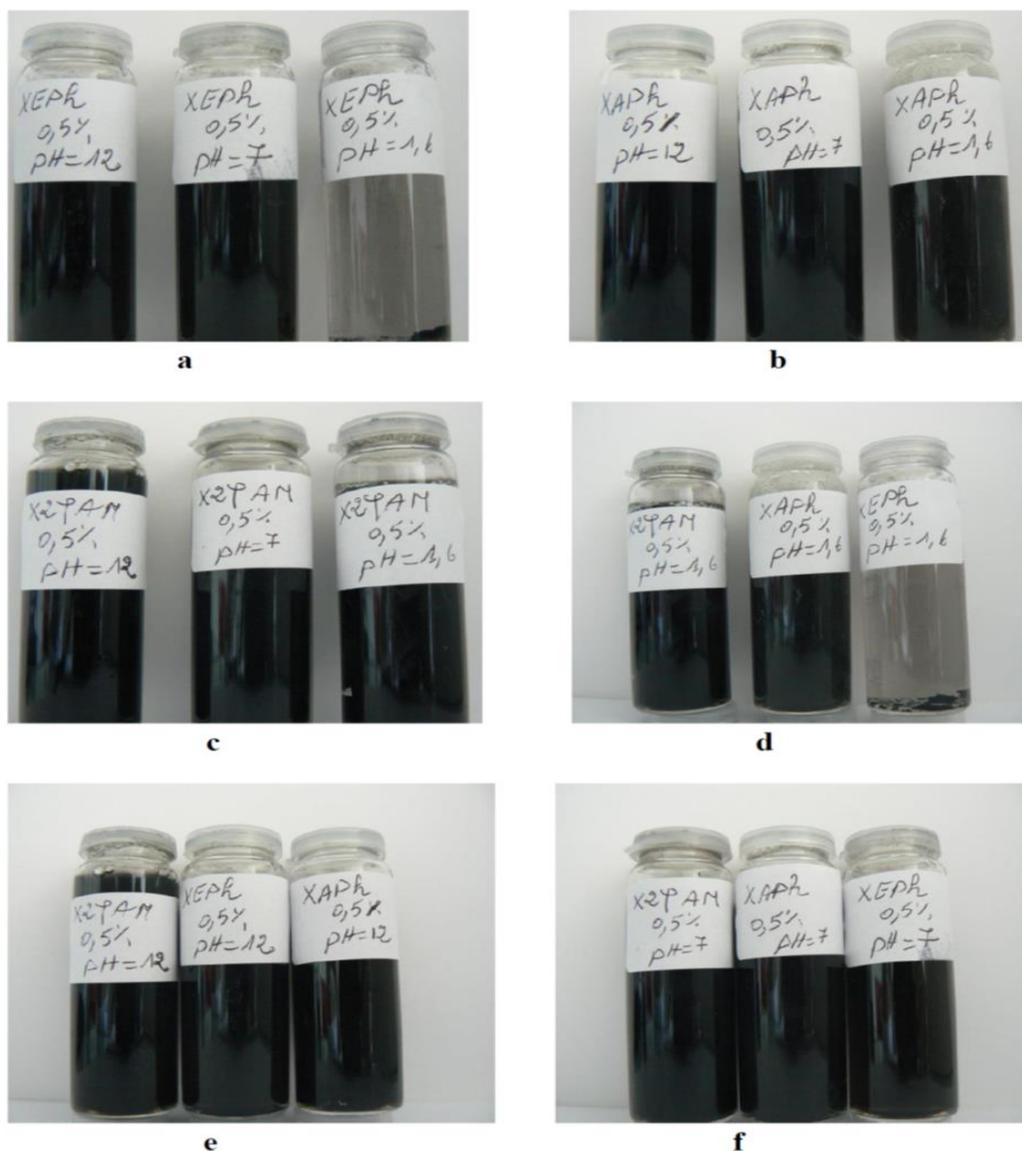


Figure 5.11 : Suspensions obtenues par XAPH, XEPH, X2PHAM à 0,5% (% massique) à différents pH, DWCNTs 0,02%, centrifugées à 16000 tr/mn pendant 1 h.

Comme le montre la Figure 5.11, on remarque que pour XAPH et X2PHAM, on a des suspensions très stables et dans des zones de pH du domaine le plus acide (pH 1,6) et pour des pH neutres ou très basiques (pH 12) (Figure 5.11 (b) et (c)). En revanche, dans le cas de XEPH, les meilleures suspensions ont été obtenues pour des pH neutres ou très basiques. Par contre, une légère sédimentation a été observée pour des valeurs de pH voisin de 1,6 (Figure 5.11 (d)). Cette différence peut être expliquée principalement par la différence de structure du groupement hydrophobique greffé sur la chaîne latérale de la molécule de xanthane. Cependant, dans le cas de XAPH et X2PHAM, les deux groupements greffés portent des fonctions hydroxyles dérivant des acides carboxyliques et

carbonyles qui peuvent subir une ionisation aussi bien dans la zone acide que basique. Par contre, le cas de XEPH où le groupement greffé sur la macromolécule de xanthane portant une fonction carbonyle d'un éther, et par conséquent, l'ionisation dans ce cas ne peut avoir lieu que dans la zone basique. Ce résultat est en accord avec la littérature sur les travaux réalisés, notamment avec les travaux de Clark et al. [224] qui ont montré que les suspensions des NTCs dans l'eau dépendent fortement du pH en raison de la structure chimique de l'agent dispersant qui peut subir une protonation de différentes façons en fonction du pH. En outre, l'analyse des courbes de distribution de tailles (Figure 5.12) pour des pH dans la zone neutre, met en évidence l'existence de particules colloïdales (entre 10 à 100 nm) avec des intensités entre 10 à 35%, ce qui confirme sans aucun doute le succès de la fonctionnalisation non covalente des DWCNTs avec les trois agents dispersants polymériques. La différence des intensités de distribution de taille se traduit par les différents groupements fonctionnels hydrophobes greffés qui engendrent ainsi des interactions et agissent différemment avec la surface des DWCNTs d'une part, et d'autre part, les interactions modulées par le solvant et le noyau aromatique. Par ailleurs, la gomme xanthane native demeure un mauvais dispersant des DWCNTs pour une large gamme de pH (Figure 5.13) [214].

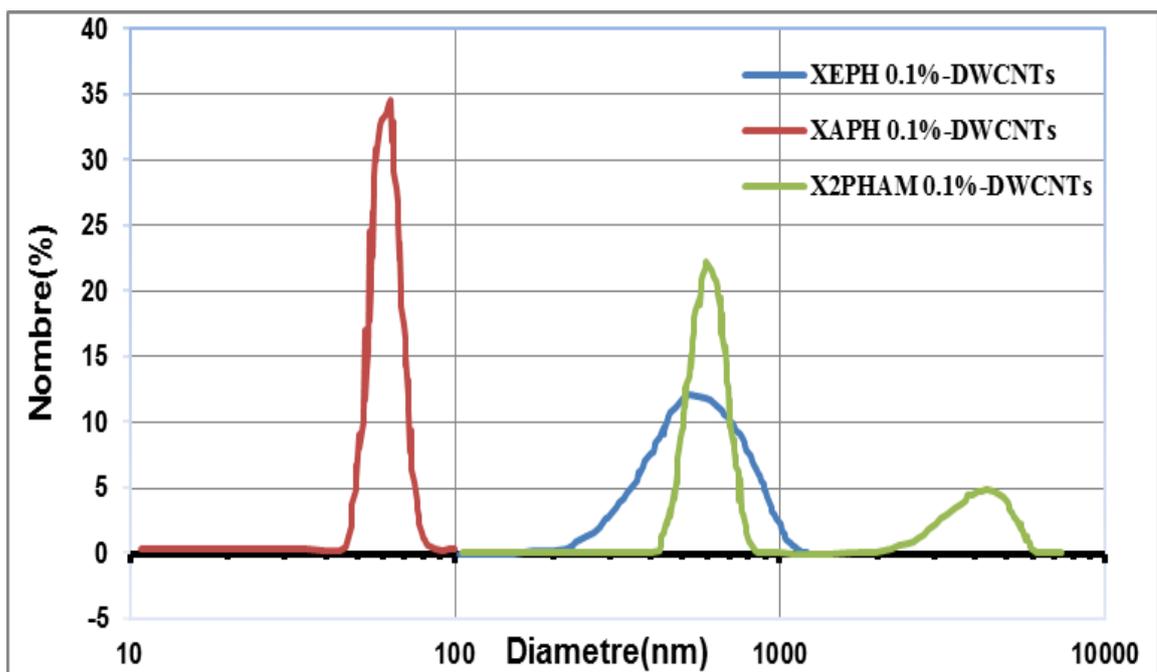


Figure 5.12 : Courbes de distribution de taille des DWCNTs dispersés par les trois biopolymères modifiés à pH neutre à 25 °C.

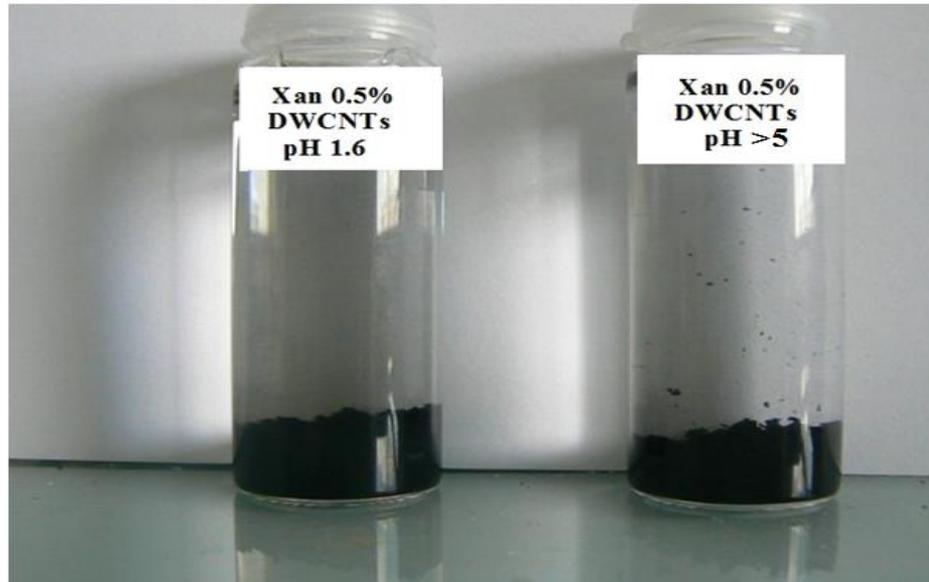


Figure 5.13 : Photos montrant la faible affinité de la gomme xanthane native envers les DWCNTs pour une large gamme de pH.

5.7. Evolution des courbes d'écoulements des suspensions de DWCNTs

De point de vue thermodynamique, en se basant sur le calcul des grandeurs de mélange, contrairement aux petites molécules, les solutions de biopolymères représentent une nette déviation par rapport à l'idéalité (loi de Raoult) d'autant plus que la masse molaire est élevée, comme notre cas la macromolécule de xanthane et ses dérivés. La loi de Raoult ne peut décrire les solutions de biopolymères que par l'utilisation de la fraction molaire comme variable de composition. Ainsi, les solutions de biopolymères s'écartent de l'idéalité pour deux raisons essentielles : premièrement les monomères ont des positions fixes et non aléatoires sur la chaîne macromoléculaire; et deuxièmement, les motifs moléculaires évitent de s'interpénétrer à cause de leurs chaînes plus ou moins flexibles. Et par conséquent la viscosité de la phase continue est affectée en raison de l'existence d'interactions (électrostatiques, hydrophobiques ou stériques) plus ou moins à longue distance qui sont modulées par les conditions physicochimiques et la nature du milieu. De ce fait, dans le but de mettre en évidence les interactions mises en jeu entre les biopolymères dispersant et les NTCs (caractère hydrophobe), nous avons donc évalué l'effet des DWCNTs sur la viscosité apparente des suspensions, cette étude rhéologique a été réalisée pour des concentrations de 0,5% des dérivés macromoléculaire, et une concentration initiale de DWCNTs à 0,02%. Sur la Figure 5.14, sont enregistrées les courbes d'écoulements à 25°C des suspensions obtenues par les trois agents dispersants (XEPH, XAPH et X2PHAM).

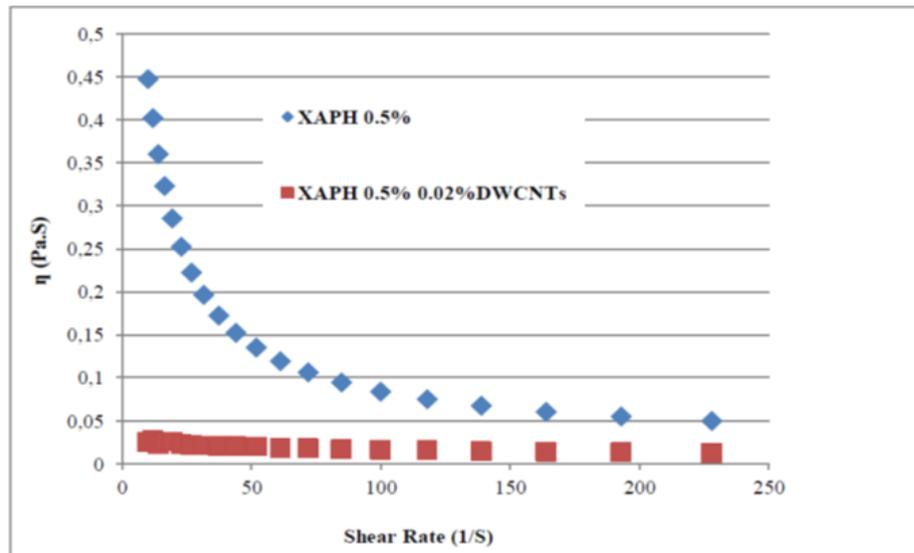
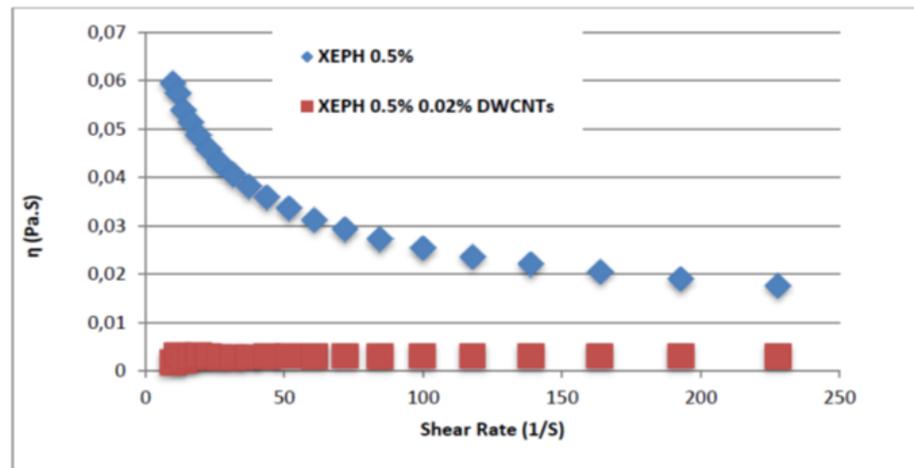
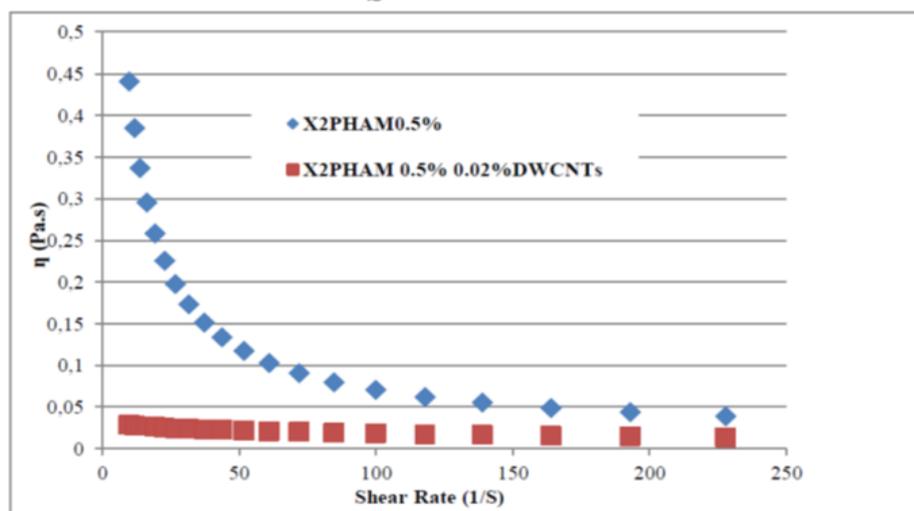
**a****b****c**

Figure 5.14: Courbes d'écoulements des dispersions de DWCNTs à 25°C à pH 7:

XAPH(a) ; XEPH(b) ; X2PHAM (c)

L'analyse des courbes de la Figure 5.14, montre clairement le caractère rhéofuidifiant des trois biopolymères modifiés, où la viscosité apparente diminue par augmentation du taux de cisaillement. En effet, la présence des DWCNTs semble avoir une influence en présence des biopolymères fonctionnalisés, où une légère variation est observée au faibles taux de cisaillement en comparaison avec celle des biopolymères seuls en solution. Cet effet peut être expliqué par le fait que les DWCNTs, de par leur caractère très hydrophobe et la charge nette à la surface (charge négative), les interactions probablement hydrophobiques générées par le groupement hydrophobe greffé sur la chaîne latérale macromoléculaire et la surface des DWCNTs, influencent principalement les interactions intermoléculaires, éventuellement l'enchevêtrement, l'auto-assemblage et la structuration des macromolécules (XAPH, XEPH et X2PHAM) entre elles, et par conséquent, le système devient moins visqueux, ce qui explique cette diminution de la viscosité apparente au taux de cisaillement faibles. Ces interactions sont donc à prendre en compte pour la compréhension de ces systèmes en particulier. Cette notion importante sera détaillée ultérieurement pour la mise en évidence de la nature des interactions prédominantes dans ces systèmes complexes.

Les DWCNTs semblent être stabilisés d'une part, par des interactions stériques modulées par la présence de biopolymères adsorbants, et d'autre part des interactions hydrophobiques ou électrostatiques induites par le groupement hydrophobe présent sur la chaîne macromoléculaire et la surface des particules de NTCs dispersées. L'affinité entre les biopolymères fonctionnalisés et les DWCNTs, semble efficace pour assurer une individualisation de ces derniers en phase aqueuse par le biais d'une fonctionnalisation non covalente, et formuler un système homogène. Sur la Figure 5.16, sont illustrées les suspensions de DWCNTs obtenues par les biopolymères modifiés. Les dispersions sont restées homogènes et stables pendant 15 mois à pH 7.



Figure 5.15: Suspension obtenues par XAPH, XEPH, X2PHAM (0,5%); DWCNTs (0,02%); pH 7 (stabilité pendant 15 mois)

Dans le but d'améliorer et d'identifier les mécanismes mis en jeu et l'action de ces macromolécules avec les DWCNTs, et évaluer de manière qualitative l'intensité des interactions permettant l'obtention de suspensions uniformes, aussi empêcher l'agglomération de ces nanoparticules, il a été question dans une autre étape de minimiser les interactions entre l'agent dispersant et le solvant (eau) par le biais d'une lyophilisation des suspensions obtenues avec les trois agents dispersants (XAPH, XEPH et X2PHAM) suivant le protocole expérimental décrit dans le paragraphe (4.9). Les produits ainsi obtenus ont été dissous en phase aqueuse. Sur la Figure 5.16, sont illustrées les suspensions homogènes obtenues après une simple agitation mécanique pour améliorer l'homogénéité des suspensions, ce qui traduit l'affinité potentielle des dérivés macromoléculaires de la gomme xanthane vis à vis des NTCs en phase aqueuse en particulier les DWCNTs, où le moteur qui semble générer ces interactions est le groupement hydrophobe (noyau aromatique) greffé sur la chaîne latérale de la macromolécule.



Figure 5.16 : Suspensions de DWCNTs obtenues après lyophilisation

5.8. Effet de sel et de pH sur le potentiel zêta des particules dispersées

Dans le but de mieux visualiser l'évolution du potentiel électrocinétique (potentiel zêta) des particules dispersées, il était nécessaire dans cette étape de cette présente étude de suivre ces variations en fonction de la salinité (NaCl), et l'effet du pH pour les trois types de biopolymères dispersants à 25°C. Il paraît intéressant de préciser que les particules dispersées (DWCNTs), de par leur finesse marquée par l'importance des propriétés de surface par rapport à leur masse, ne sont pas des particules inertes, mais présentent une charge nette. Ainsi, en agissant sur le milieu liquide par variation des concentrations ioniques obtenues par addition d'électrolyte, on peut modifier la valeur (et le signe) du potentiel zêta dans un sens ou dans l'autre, et influencer la distribution ionique du liquide autour de la particule et l'agent dispersant. Sur les Figures 5.17-5.19, sont présentés les profils des courbes du potentiel généré par ajout de sel (NaCl : 1%, 2% et 3% (% massique)) sur l'évolution du potentiel zêta des DWCNTs dispersés respectivement par le XAPH, XEPH et X2PHAM en fonction du pH.

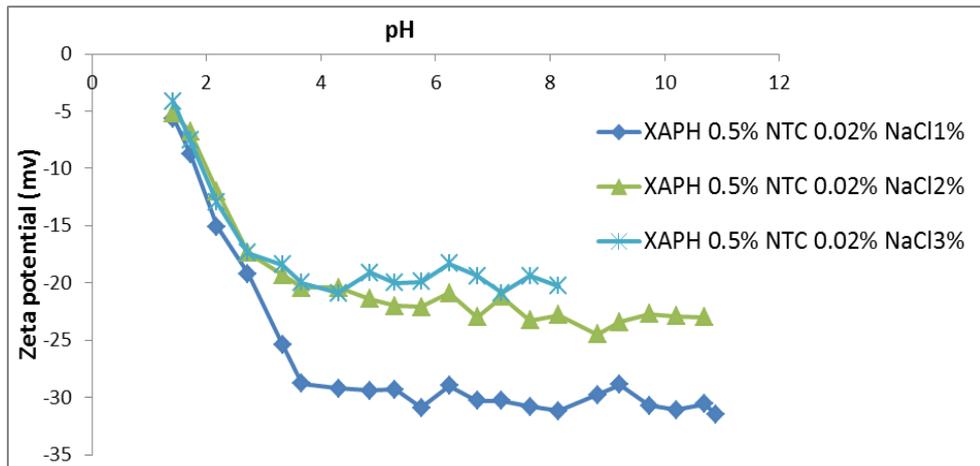


Figure 5.17: Effet de sel sur le potentiel zêta des suspensions obtenues par XAPH en fonction du pH

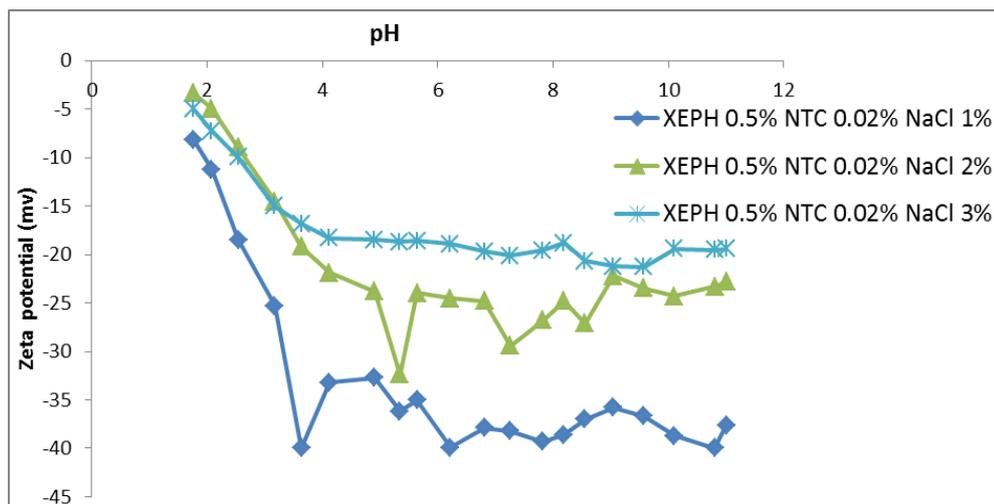


Figure 5.18: Effet sel sur le potentiel zêta des suspensions obtenues par XEPH en fonction du pH.

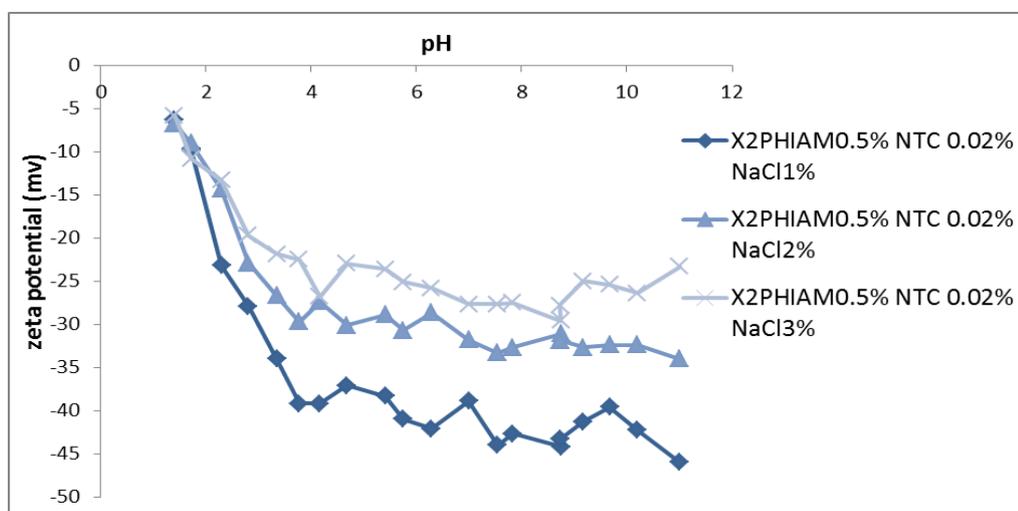


Figure 5.19: Effet de sel sur potentiel zêta des suspensions obtenues par X2PHAM en fonction du pH.

Comme le montrent les Figures 5.17-5.19, il apparaît clairement que le sel a peu d'influence sur le potentiel zêta. On remarque qu'avec l'augmentation de la salinité de 1 à 3% (% massique), et pour des $\text{pH} > 5$, le potentiel zêta diminue en valeur absolue pour les dispersions obtenues par les trois biopolymères fonctionnalisés, où cette diminution est une résultante complexe d'un échange d'ions au niveau de la double couche et d'une augmentation des concentrations ioniques du milieu. En effet, l'augmentation de la force ionique fait diminuer l'épaisseur de cette double couche, et suite à cela, de nouveaux équilibres ioniques s'établissent dans le milieu entre les particules dispersées, le dispersant et l'eau en présence de charges. En d'autres termes, l'augmentation de la concentration d'un électrolyte de charge opposée à la charge de surface des particules dispersées a pour effet de comprimer cette double couche électrique, réduisant l'intensité et la portée des forces répulsives électrostatiques, et par conséquent lorsque la force ionique augmente, la dispersion passe d'un état stable à un état instable ou métastable. Concernant notre cas, il est évident de constater que d'une part, pour des concentrations de sel de 1 à 3% respectivement, le potentiel zêta passe de -35 à -20 mv dans le cas de XAPH, et de -40mv à -20mv pour XEPH, et de -45 à -25 mv pour le X2PHAM, et d'autre part, on remarque aussi le même aspect pour des concentrations de sel de 3% et pour les trois types de dispersants, le potentiel tend vers un même ordre de grandeur de l'ordre de -20 à -25 mv. Cependant, la présence du sel dans le milieu semble déstabiliser les suspensions en diminuant les interactions électrostatiques, où l'augmentation de la concentration de sel induit une diminution du potentiel électrocinétique en valeur absolue, ce qui provoque une déstabilisation du système. Il est connu que plus ce potentiel tend vers une valeur élevée (en valeur absolue), plus les forces de répulsions entre les particules dispersées dans le milieu seront importantes, ce qui amène en pratique à une formulation homogène des particules. Au contraire, lorsque le potentiel s'approche de la neutralité, les forces d'attraction seront prédominantes par rapport aux forces de répulsion, c'est ce qui produit alors à une agrégation suivie d'une floculation. En outre, les suspensions de DWCNTs ont été mises en œuvre par des dérivés macromoléculaires avec une structure de longues séquences qui se comportent comme des polyélectrolytes contenant des groupements ionisables (ex : les groupes acide carboxylique, et la fonction éther) qui peuvent induire une stabilisation électrosterique (combinaison entre les effets électrostatiques et stériques pour éviter la réagglomération des particules en solution), où le comportement structural macromoléculaire semble avoir un effet important modulé par ce qu'on appelle une

transition conformationnelle des macromolécules en solution et qui est influencée principalement par les paramètres du solvant, la force ionique ainsi que le pH.

Sur la Figure 5.20, on illustre l'aspect homogène des suspensions de DWCNTs formulées avec les dérivés de la gomme xanthane (XAPH, XEPH et X2PHAM) avec absence totale de sédimentation ou de floculation pour des $\text{pH} > 5$ avec une concentration de NaCl de 3%. Il est à noter que les suspensions obtenues ont gardé le même aspect pendant une durée de 6 à 7 mois. De ce fait, une telle constatation nous laisse dire, que les interactions mises en jeu pour individualiser les NTCs en phase aqueuse semblent être modulées par une synergie entre les interactions électrostatiques d'une part, et même dans le cas de présence d'électrolyte où le potentiel zêta est affecté par une tendance de diminution (en valeur absolue), et par les interactions hydrophobiques et stériques d'autre part.

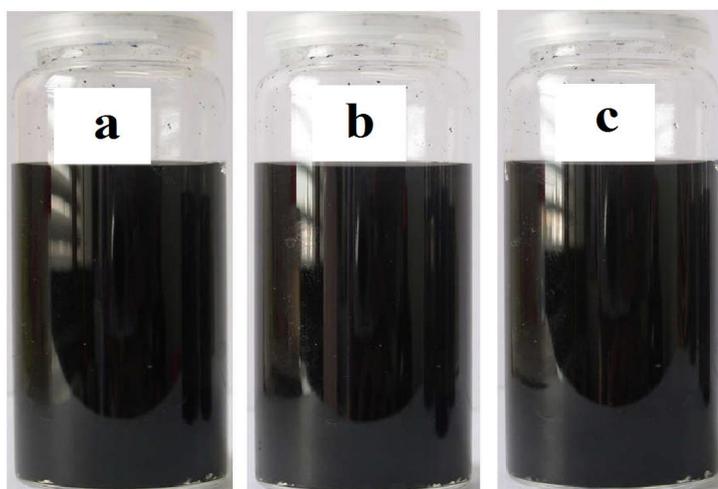


Figure 5.20 : Suspensions de DWCNTs (0.02%) à $\text{pH} > 5$ en présence de NaCl à 3% (a : XAPH ; b : XEPH, c : X2PHAM) aspect homogène pendant 6 à 7 mois.

5.9. Effet de sel et de pH sur la viscosité apparente des suspensions.

Dans le but d'évaluer les interactions mises en jeu entre les particules dispersées (DWCNTs) en milieu aqueux, et étant donné que le potentiel zêta n'apporte que peu d'informations sur les mécanismes d'individualisation, il était nécessaire de suivre le profil des viscosités des suspensions, et étudier l'effet de sel et de pH, ce qui permettra de mettre en évidence les mécanismes d'action de ces macromolécules avec les NTCs. Pour se faire, et afin d'établir une corrélation entre les interactions mises en jeu et expliquer

l'état de dispersion lorsque la viscosité est affectée. L'approche expérimentale consiste à manipuler dans des zones de pH très acides, très basiques et pour un pH neutre des dispersions des DWCNTs à 0.02% et pour des concentrations de dispersants à 0.5%, où la concentration de sel (NaCl) varie entre 1 et 3%. Les Figures 5.21- 5.29 illustrent le profil des courbes d'écoulement en fonction de la concentration en sel et du pH pour les trois agents dispersants (XAPH, XEPH et X2PHAM) à 25°C.

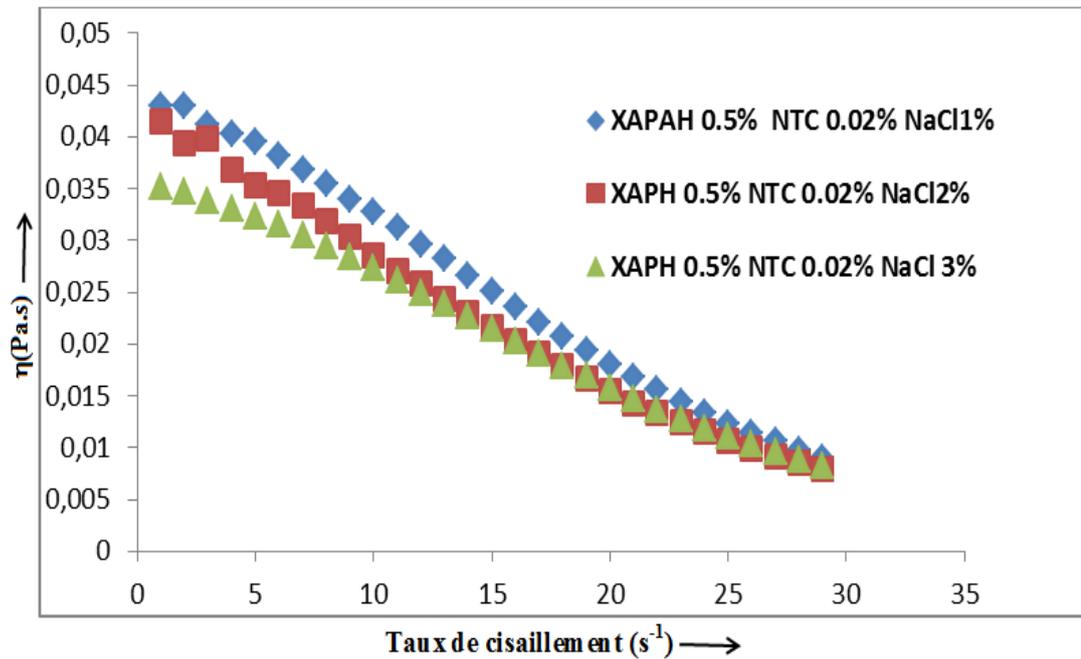


Figure 5.21 : Effet de sel sur la viscosité apparente de XAPH à 0,5% à pH 7

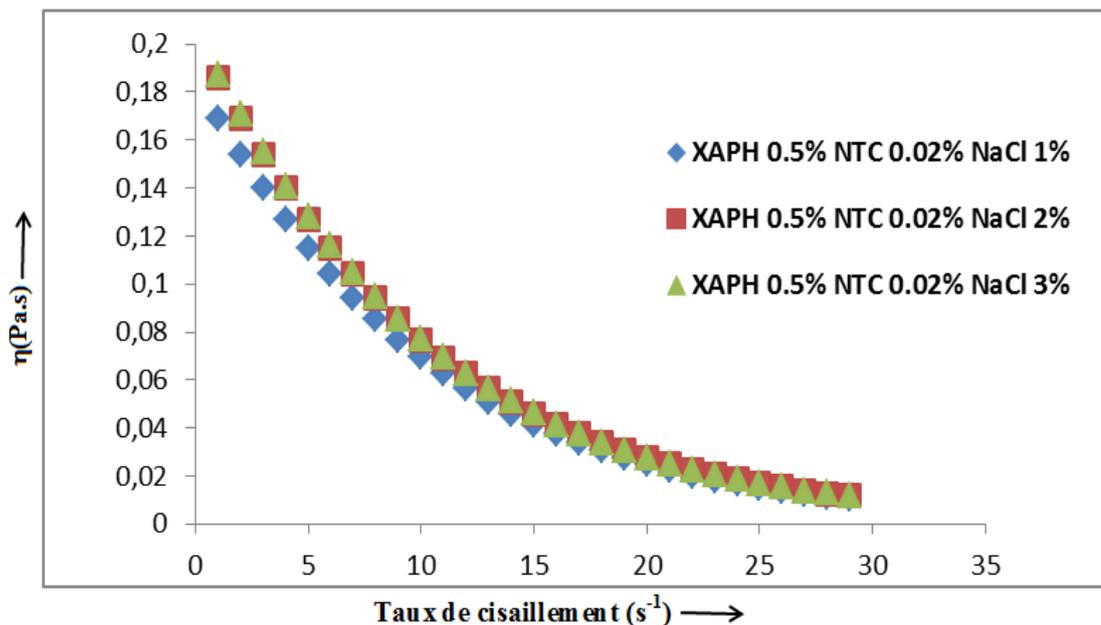


Figure 5.22 : Effet de sel sur la viscosité apparente de XAPH à 0,5% à pH 4

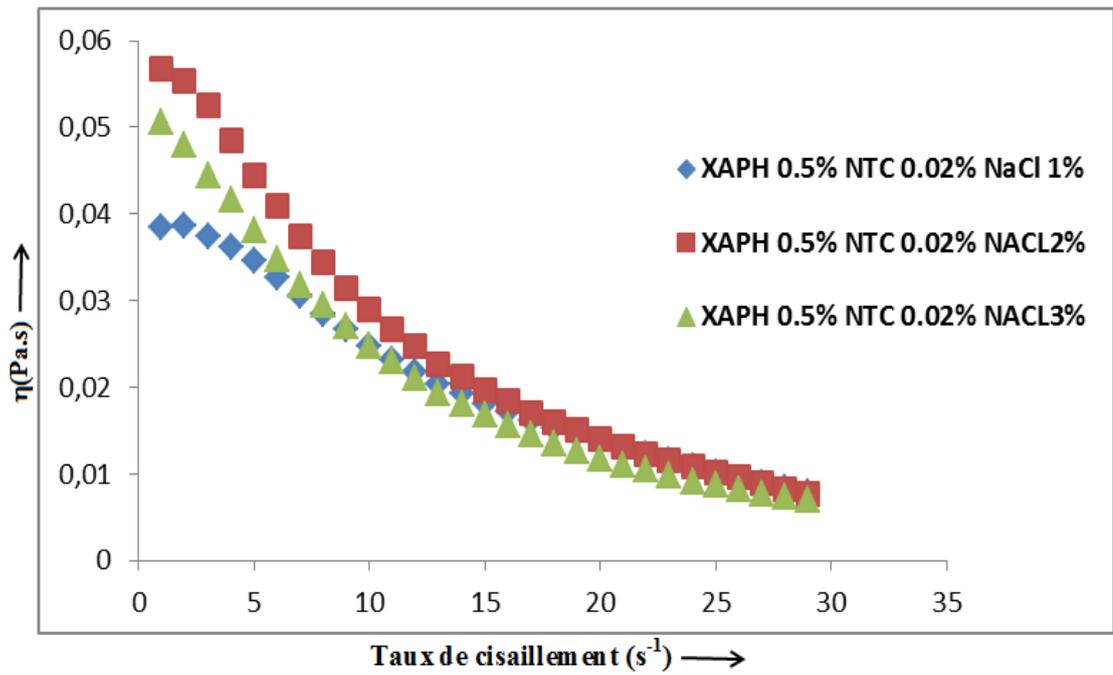


Figure 5.23 : Effet de sel sur la viscosité apparente de XAPH à 0,5% à pH 11

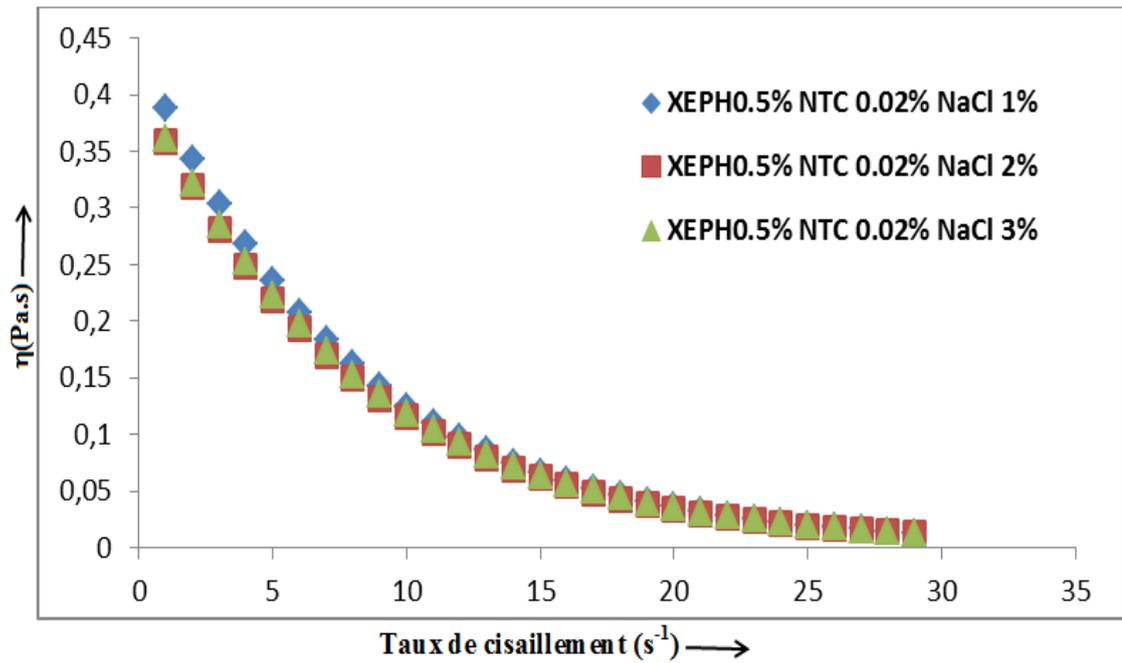


Figure 5.24 : Effet de sel sur la viscosité apparente de XEPH à 0,5% à pH 7

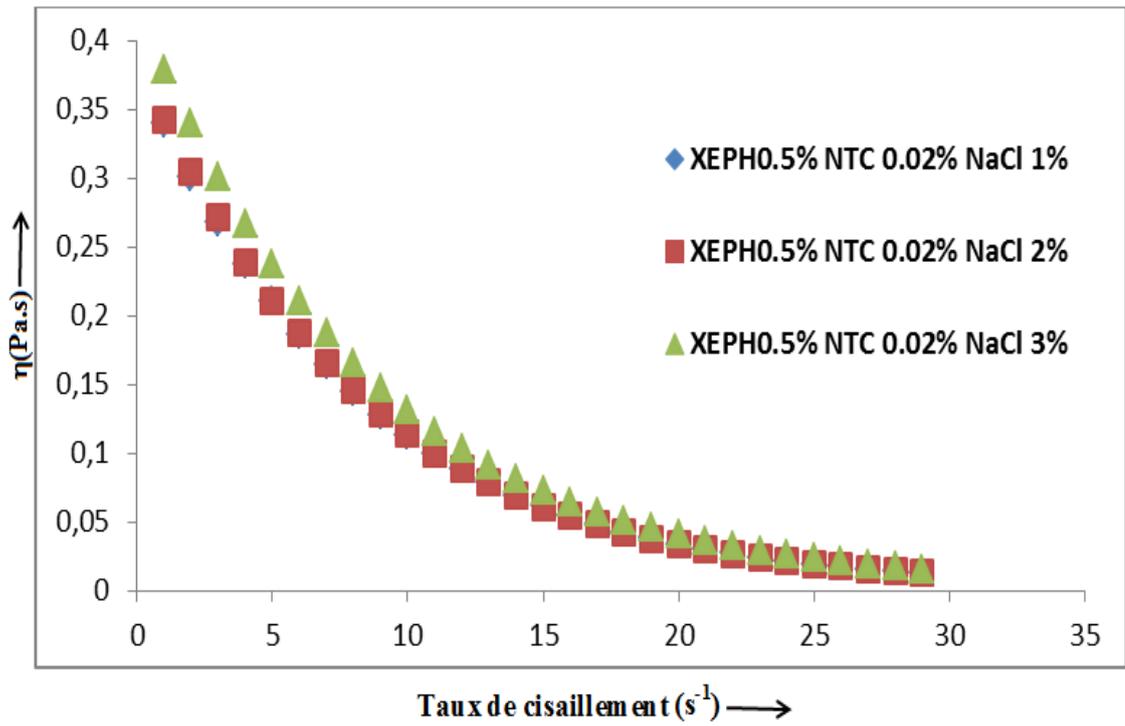


Figure 5.25 : Effet de sel sur la viscosité apparente de XEPH à 0,5% à pH 10

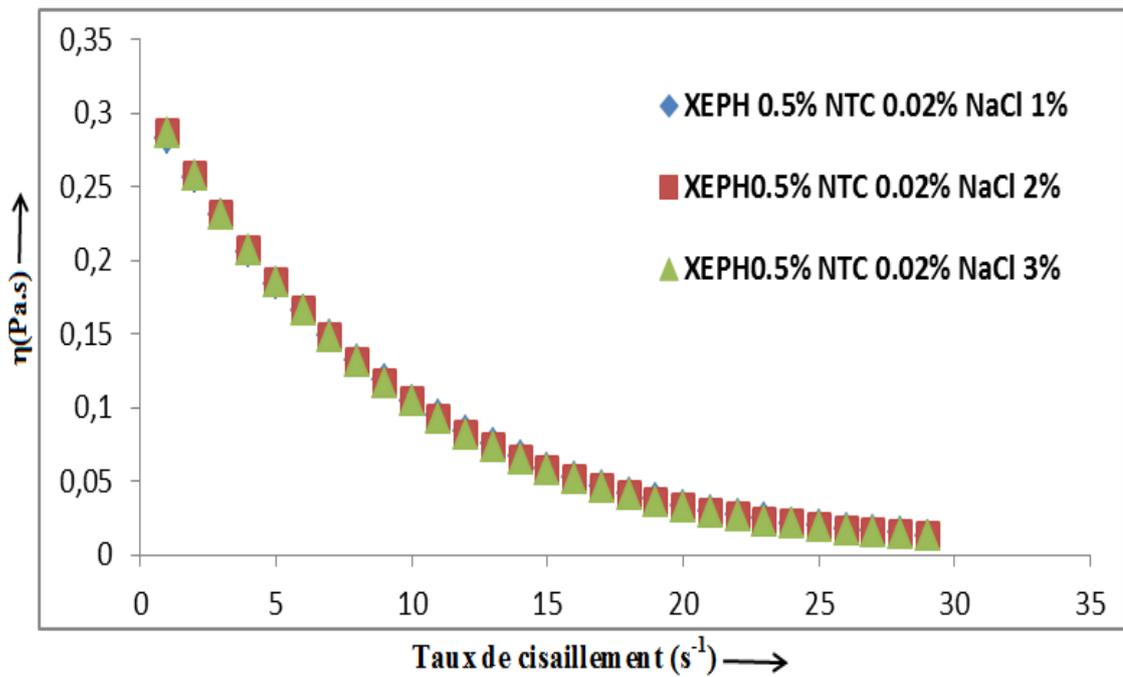


Figure 5.26 : Effet de sel sur la viscosité apparente de XEPH à 0,5% à pH 2

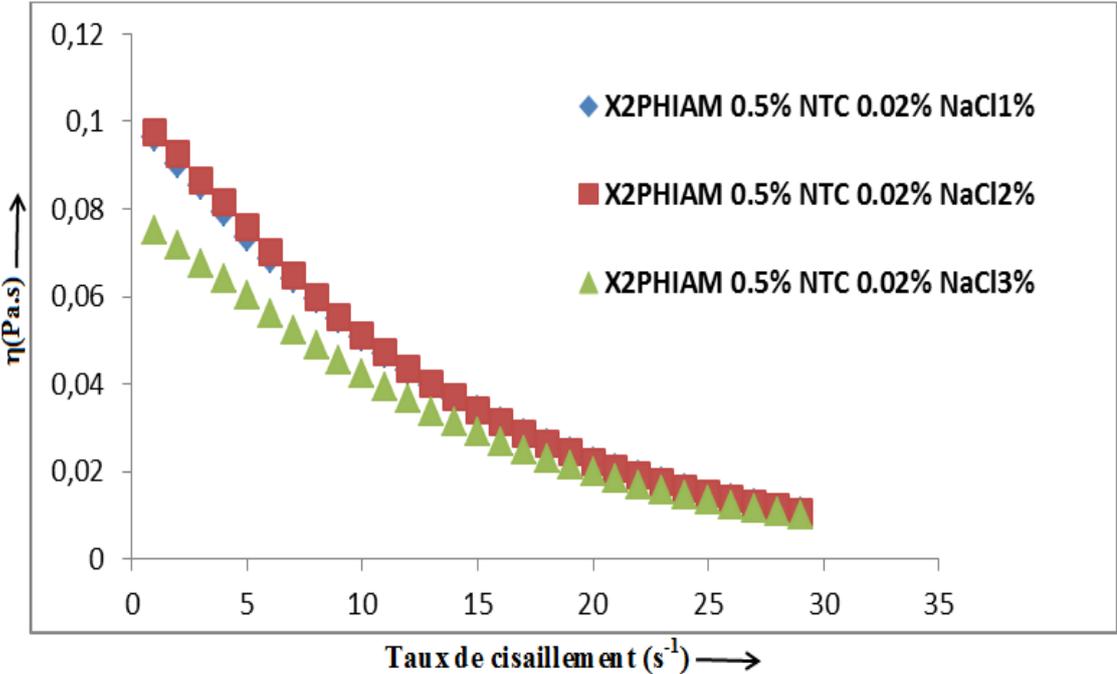


Figure 5.27 : Effet de sel sur la viscosité apparente de X2PHAM à 0,5% à pH 4

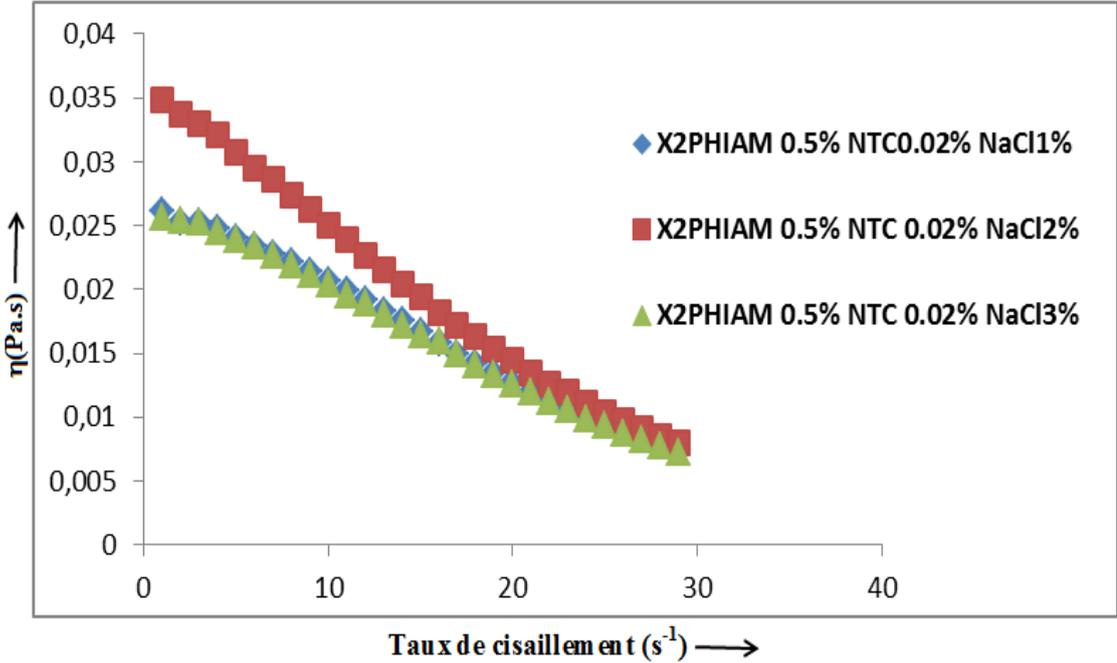


Figure 5.28 : Effet de sel sur la viscosité apparente de X2PHAM à 0,5% à pH 7

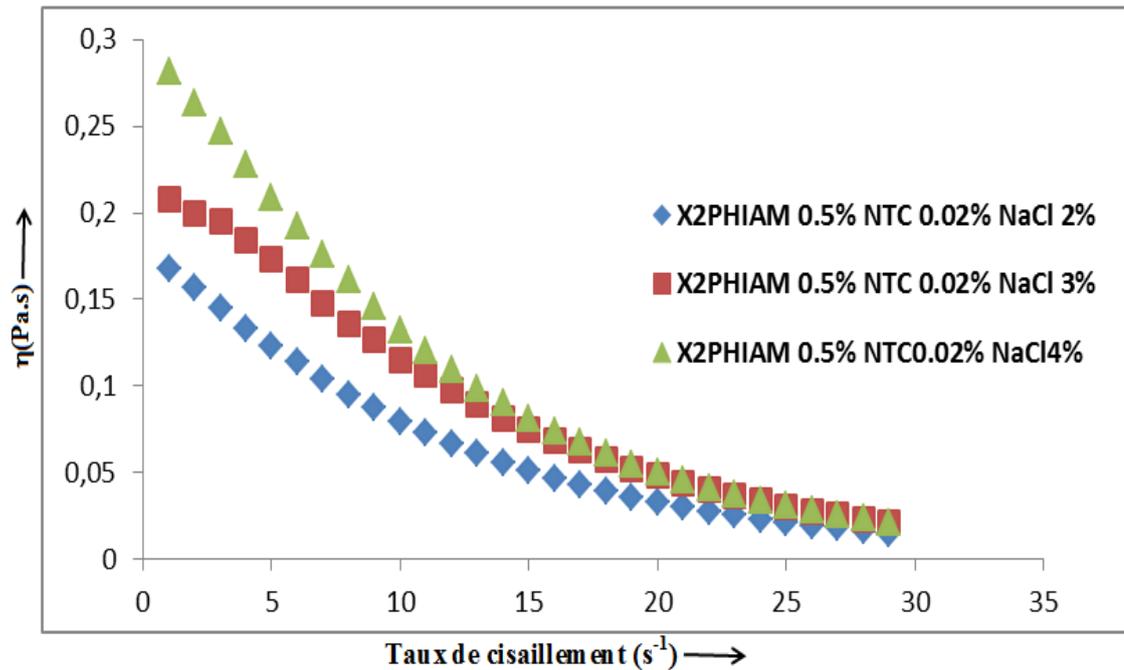


Figure 5.29: Effet de sel sur la viscosité apparente de X2PHAM à 0,5% à pH 11

En analysant les Figures 5.21-5.29, on remarque que les profils des courbes d'écoulement sont pratiquement identiques pour les trois agents dispersants : une viscosité apparente qui diminue en augmentant le taux de cisaillement, ce qui traduit le comportement rhéofluidifiant des suspensions. En effet, ces dérivés polysaccharidiques en solution sont faiblement affectés par le changement du pH et le sel à faible concentration n'a réellement pas d'effets sur la viscosité. Par contre, à des hautes concentrations en sel, les liaisons hydrogènes avec l'eau peuvent être supprimées au profit de celles avec le sel, il peut y avoir, en plus des effets écran des charges, une création des zones de jonction responsables des interactions inter et intra macromoléculaires. En effet, comme l'on remarque, pour les taux de cisaillements très faibles, une légère différence est observée dans le cas des systèmes XAPH/DWCNTs et X2PHAM/DWCNTs, probablement due à la fonction greffée sur la chaîne latérale de la molécule du xanthane qui est une fonction acide carboxylique et qui accentue les interactions électrostatiques dans le milieu en présence de sel, ce qui se traduit par une variation de la viscosité apparente du système. Par ailleurs, un léger effet est remarqué dans la zone de pH neutre ou acide, et qui est le même constat pour le système XEPH/DWCNTs dans les zones acide, basique ou neutre. On peut ainsi conclure en se basant sur ces résultats expérimentaux, que la viscosité des suspensions obtenues semble être peu affectée par un changement de gradient de sel ou de pH, où ce caractère est spécifique à la gomme xanthane, et persiste ainsi pour ses dérivés

macromoléculaires. Ce résultat semble être très encourageant du point de vue industriel, où l'on recherche cette particularité des agents dispersants qui résistent aux variations de pH et la force ionique, dans le but de formuler ainsi des dispersions stables, d'une part, et d'autre part, conserver la consistance du système, où le caractère épaississant du biopolymère dispersant n'est pas affecté avec une amélioration des propriétés d'adsorption et cela, par le biais des interactions hydrophobiques prédominantes générées principalement par le groupement greffé sur la chaîne polysaccharidique.

5.10. Effet de sel sur la taille des particules dispersées

Comme il a été mentionné précédemment, la stabilisation de ces systèmes colloïdaux semble être modulée principalement par des interactions hydrophobiques et/ou une combinaison avec d'autres mécanismes d'action. Cependant, la variation du pH ou de force ionique, peut influencer ces mécanismes dans un sens ou dans un autre, et peut amplifier cette stabilisation par combinaison à d'autres mécanismes en incluant la répulsion stérique et/ou les interactions électrostatiques. D'après les résultats présentés ci-dessus et suivant les courbes du potentiel zêta et le profil de variation de la viscosité en fonction du pH et l'ajout d'électrolyte, pour des pH >5, une légère variation est enregistrée pour ces deux paramètres physicochimiques. De ce fait, et dans le but d'étudier l'effet de sel (NaCl) sur l'évolution de la distribution des tailles des suspensions, les courbes présentées sur les Figures 5.30-5.33 illustrent les variations de la taille des particules dispersées en fonction de la teneur en sel pour un pH neutre. Il est à noter que le choix de ce pH n'était pas arbitraire mais découle des données précédentes s'accroissant principalement sur les variations du potentiel zêta. Cette approche paraît raisonnable en se basant sur les valeurs obtenues qui tendent vers une valeur pratiquement constante pour des pH supérieurs à 5, même en variant la force ionique dans les trois systèmes.

En analysant les courbes de distribution de tailles, il apparaît que le sel influence la distribution granulométrique en générant ainsi une polydispersité dans le milieu. Dans le cas du XEPH, l'ajout de NaCl dans le milieu favorise la dispersion des DWCNTs dans la phase continue, où l'on passe à une distribution de tailles inférieures à 100 nm.

En effet, pour un pourcentage de NaCl de 0% (Figure 5.30) où les interactions mises en jeu par le XEPH avec la surface des DWCNTs sont spécifiquement modulées par le groupement aromatique, semblent être amplifiées en augmentant la force ionique dans le milieu qui devient ainsi plus homogène. On constate de part et d'autre, que l'intensité des particules dispersées est voisine de 48% pour un pourcentage de NaCl de 3% avec une

taille proche de 20nm. Cet effet peut être expliqué par la structure du groupement greffé sur la molécule de xanthane qui comporte un seul noyau benzénique, avec une fonction hydroxyle et une fonction éther, de ce fait, les interactions électrostatiques, hydrophobiques et les forces de solvations peuvent être influencées par la force ionique, ce qui affecte par conséquent les interactions entre les NTCs dispersés et l'agent dispersant d'une part, ainsi que les interactions entre le dispersant et la phase continue qui est l'eau d'autre part. De point de vue thermodynamique, on assiste ainsi à des déplacements d'équilibre influencés essentiellement par une variation de gradient de force ionique. Le même résultat est observé dans le cas de X2PHAM (Figure 5.33), des tailles de particules dispersées observées sont beaucoup plus petites en présence d'électrolyte comparées à la distribution de taille avec le X2PHAM seul. Il a été aussi remarqué que le sel a peu d'effet sur la distribution des tailles des particules, qui varient entre 30 et 50 nm avec une intensité de l'ordre de 58%, ce résultat est en effet la conséquence des interactions mises en jeu entre la surface des NTCs et la tête hydrophobe greffée sur la molécule de xanthane qui porte deux noyaux benzéniques, où les interactions hydrophobiques entre les NTCs et les groupements aromatiques semblent être prédominantes dans le milieu même aux fortes concentrations en électrolyte, ce qui se traduit ainsi par cette faible variation de la distribution des tailles. Dans le cas du XAPH comme le montre la Figure 5.32 et 5.34, on remarque que le sel accentue la dispersion des NTCs. C'est ainsi qu'une distribution de tailles qui passe de 1800 nm pour une concentration de sel de 0% à une valeur de 500 nm avec une intensité de l'ordre 37% pour une concentration de 3% en NaCl. Comme on remarque aussi pour une concentration de 1% en NaCl, des particules plus grosses se forment dans le milieu avec un rayon hydrodynamique de l'ordre de 3600 nm et une intensité de 40%. Cet effet semble être modulé principalement par une transition de conformation de la macromolécule de XAPH dans la phase continue, où le passage d'une conformation à une autre affecte les interactions hydrophobiques entre la surface des NTCs et le groupement aromatique de la macromolécule, ce qui se traduit par un effet de relargage et donc obtention de particules beaucoup plus grosses dans le milieu. Pour des concentrations de sel de 2 ou 3%, on assiste à une diminution brusque du diamètre hydrodynamique des particules dispersées, dans ce cas, l'électrolyte favorise les interactions électrostatiques, entre la phase dispersante et les NTCs ainsi que la phase dispersante et le dispersant qui est le dérivé du XAPH, ce qui résulte en une bonne affinité du dispersant et les NTCs.

Enfin, si on analyse les courbes de la Figure 5.33, on peut conclure que les interactions prédominantes entre la surface des NTCs et les trois agents dispersants macromoléculaires sont de nature hydrophobique, modulées par les effets stériques qui sont induit par la transition de conformation en présence d'une force ionique variable. Par ailleurs, il est évident de constater que la distribution de taille dans le cas de X2PHAM, semble peut affecter par une variation de la force ionique. Un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 30 à 50 nm et une intensité entre 50 et 60% avec une variation de sel de 0 à 3%.

A la lumière de la Figure 5.33, on remarque que pour le cas de X2PHAM qui présente un faible DS (0,04%) par rapport à XEPH, avec une structure chimique du groupement hydrophobique semblable à celle de XAPH. La différence réside dans le nombre de noyaux aromatiques, qui est de deux noyaux dans le cas X2PHAM et un seul noyau pour XAPH. Ainsi, de fortes interactions hydrophobiques sont mises en jeu entre la surface des NTCs et les groupements aromatiques, ce qui donne une bonne individualisation en phase aqueuse avec une intensité de l'ordre de 60% avec un diamètre hydrodynamique de particules dispersées inférieures à 50 nm.

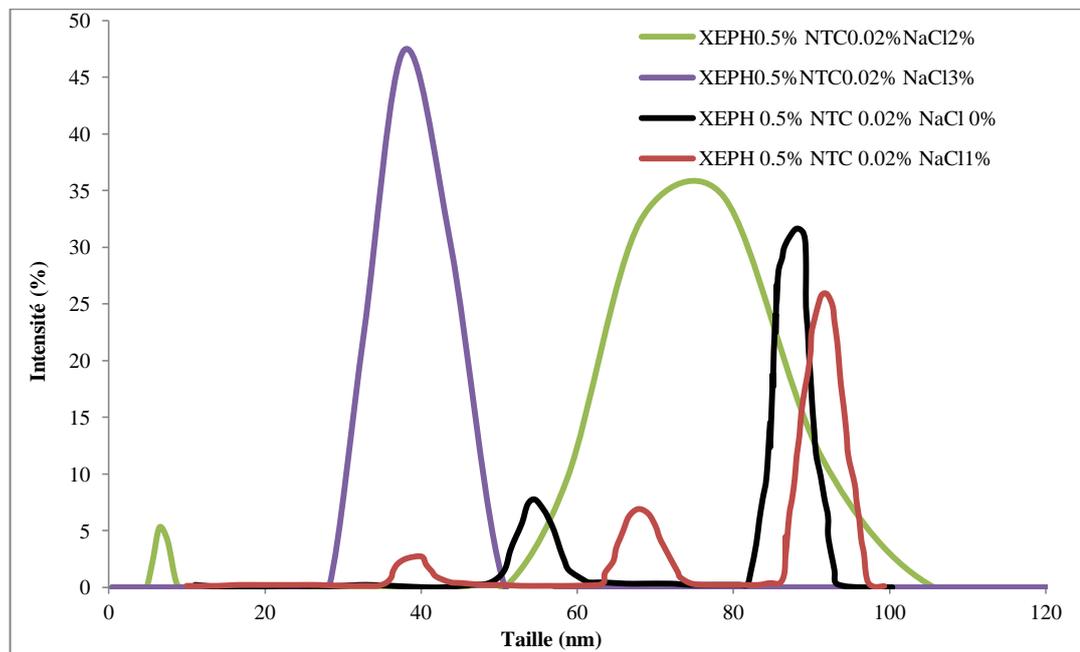


Figure 5.30: Effet de sel sur la distribution de taille pour XEPH à pH7

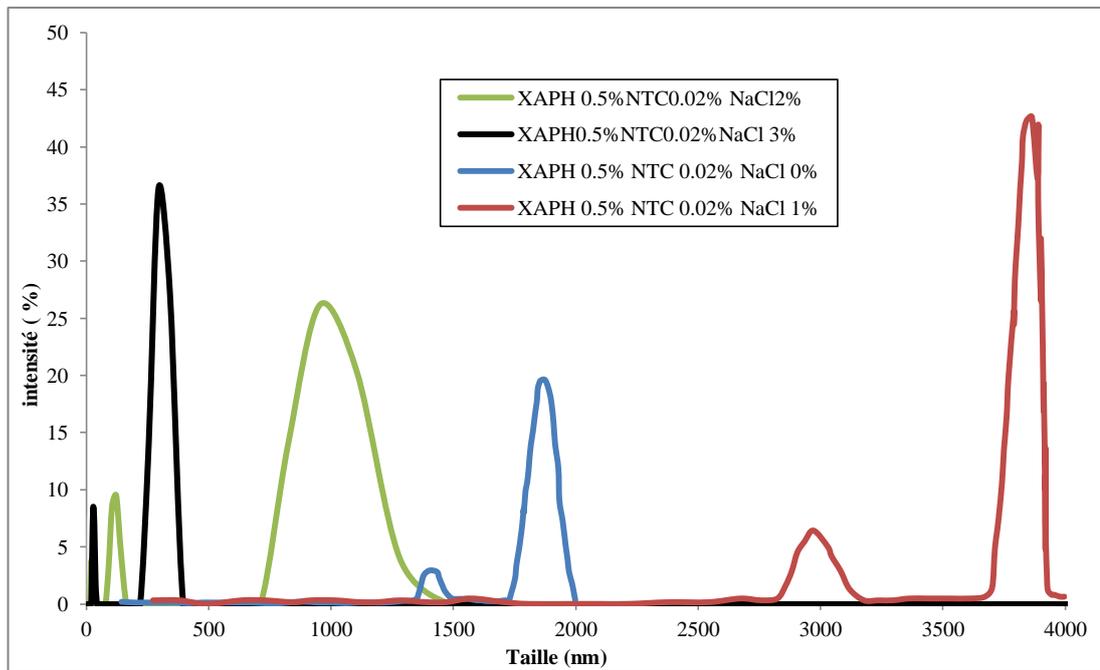


Figure 5.31: Effet de sel sur la distribution de taille pour XAPH à pH 7

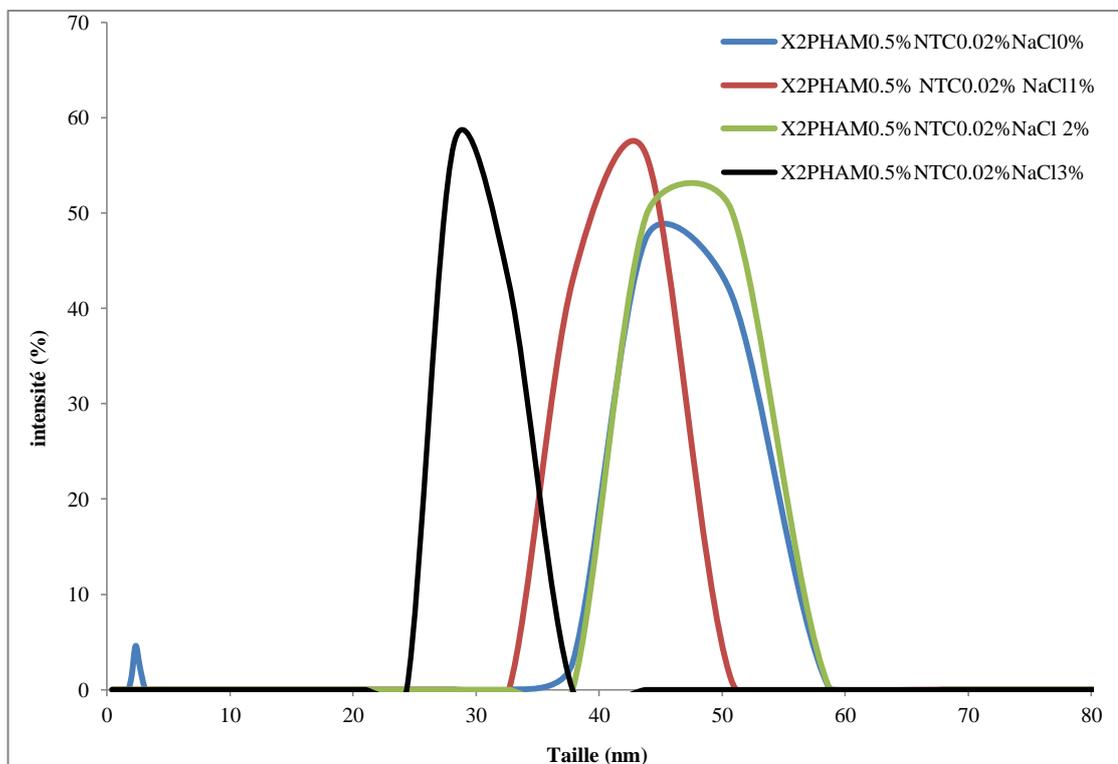


Figure 5.32: Effet de sel sur la distribution de taille pour X2PHAM à pH 7

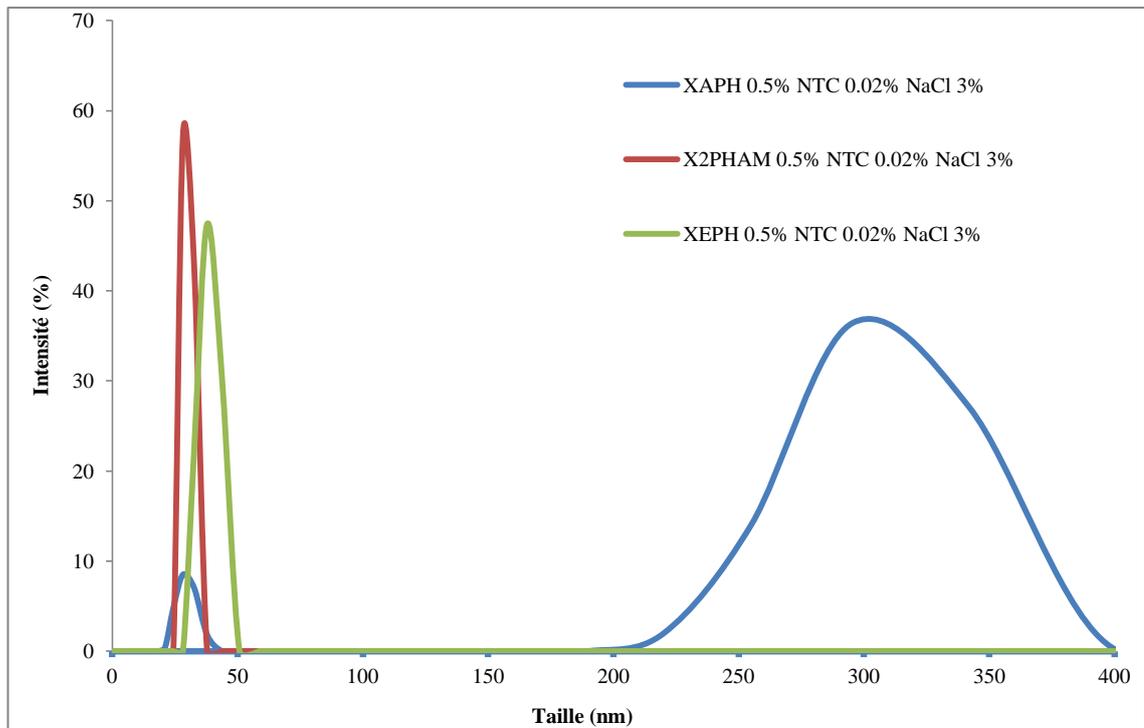


Figure 5.33: Distribution de taille pour à pH 7 et 3% de NaCl pour XAPH, XEPH et X2PHAM.

Sur la Figure 5.33, on remarque que la distribution de taille des DWCNTs mis en suspension par les trois biopolymères fonctionnalisés, à pH neutre et pour une concentration de sel de 3%, est inférieure à 50 nm et des intensités de l'ordre de 10% pour XAPH, 48% pour XEPH et une intensité plus importante proche de 60% pour le X2PHAM.

Une des manifestations à l'échelle environnementale des suspensions des DWCNTs en présence de sel est leur utilisation pour des études éco-toxicologiques notamment pour mettre en évidence leur impact environnemental sur le vivant [208]. Les NTCs doivent être mis en suspension, et individualisés au moins 24 h. Dans cette étape, des suspensions aqueuses dans de l'eau reconstituée (ER) présentant un pH proche du neutre en présence de sels de différentes valences. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.34

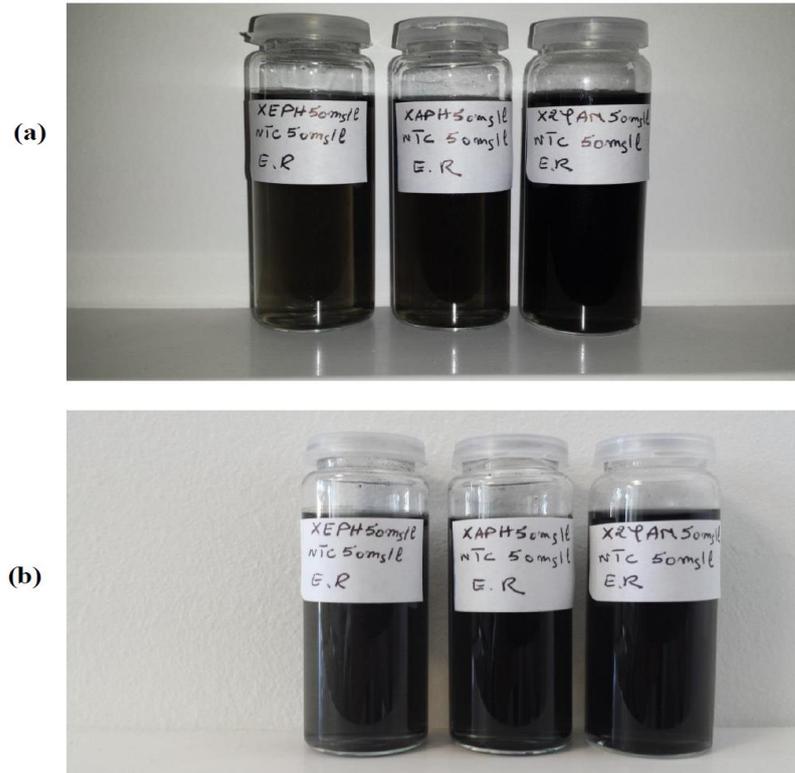


Figure 5.34 : Dispersion de DWCNTs à 50 mg/l obtenue par XAPH, XEPH, X2PHAM à 50 mg/l dans de l'eau reconstituée (ER), (a) t_0 ; (b) : après 24 h

5.11. Tests de viscoélasticité

Le comportement typique des suspensions de DWCNTs formulées avec les dérivés macromoléculaires, où l'évolution peut être considérée comme étant une compétition entre les effets de structuration résultant des interactions entre les particules dispersées qui construisent des agrégats sous l'effet du mouvement Brownien, ou de déstructuration due au cisaillement qui casse les agrégats constitués et l'agent dispersant. De ce fait, il s'agit de prendre en compte l'évolution complexe de la microstructure interne des suspensions de DWCNTs en fonction du temps et le gradient de cisaillement appliqué, où cet aspect est à différencier du caractère viscoélastique qui sépare l'aspect élastique et visqueux du système. Il est à noter que ce même comportement est pratiquement toujours valable si on réalise des essais sur des suspensions déstructurées à faible taux de cisaillement.

Pour compléter cette étude, Une approche avec les propriétés macroscopiques consiste à relier la thixotropie aux caractéristiques internes des suspensions des DWCNTs par mesure des modules d'élasticité G' et visqueux G'' des suspensions de DWCNTs. La démarche de l'étude s'est appuyée sur une hypothèse selon laquelle le pH, la nature et la concentration

en sel ainsi que leurs interactions influencent sur ces deux paramètres physicochimiques. Sur les Figures 5.35- 5.41 sont représentées les variations des modules G' et G'' mesurés en fonction du temps pour les trois types d'agents dispersants étudiés.

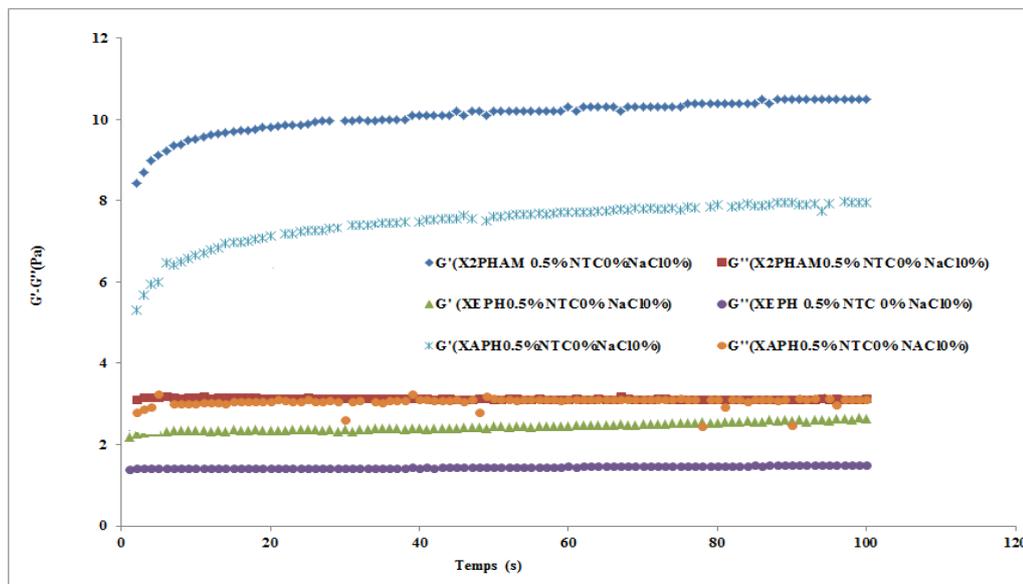


Figure 5.35 : Variation des modules G' et G'' en fonction du temps à pH 7 et 25 °C des solutions de XAPH, X2PHAM, XEPH à 0,5%

On remarque que pour les trois agents dispersants (XAPH, X2PHAM et XEPH) à 0.5%, le module G' est supérieur à celui de G'' , ce qui nous laisse dire que les trois systèmes en phase aqueuse se caractérisent par un comportement à dominance élastique. Par ailleurs, sur la même Figure (Figure 5.35), le module G' dans le cas de X2PHAM semble le plus important comparé à celui de XAPH en seconde position et enfin celui de XEPH qui est le plus faible, ce résultat peut être expliqué par les interactions hydrophobiques inter-macromolécules qui semblent être responsables de cet effet. Le dérivé X2PHAM porte des noyaux aromatiques, l'intensité des interactions est plus importante, ce qui génère ainsi la formation d'un réseau tridimensionnel macromoléculaire qui se traduit par une prédominance du module G' . Pour le cas du X2PHAM, le degré de substitution par le groupement hydrophobe étant le plus faible comparé à celui du XAPH, légèrement supérieur et enfin le XEPH qui présente un DS le plus important. Les mécanismes qui gouvernent les interactions sont spécifiques à la fonction du groupement hydrophobe greffé générant ainsi des interactions de type van der Waals, électrostatiques, par pont hydrogène, ou des interactions hydrophobiques, ces dernières semblent être les plus prédominantes et s'accroissent par augmentation du DS.

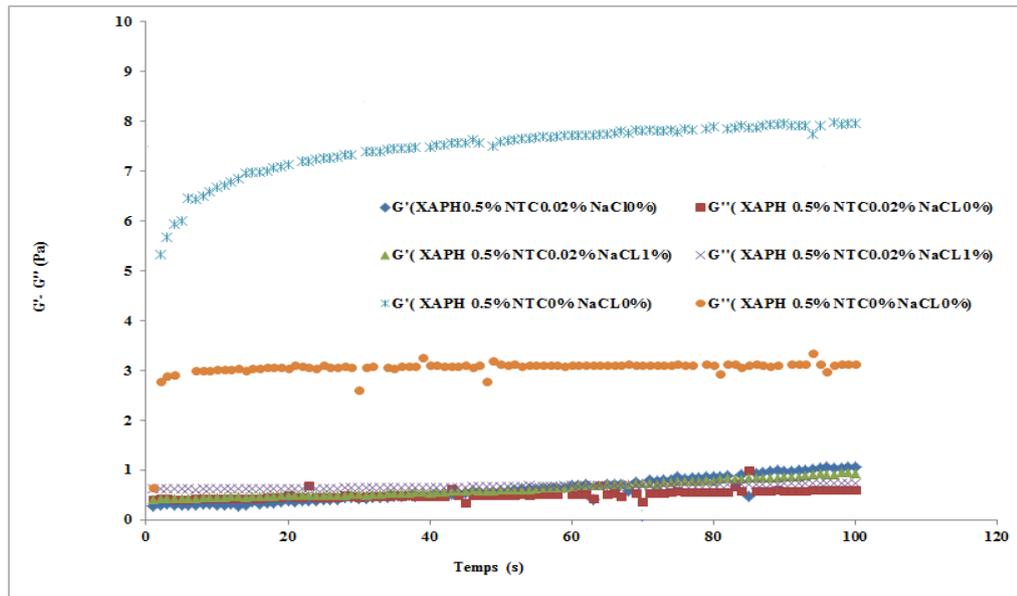


Figure 5.36 : Variation des modules G' et G'' des suspensions de XAPH 0,5% / NTCs en fonction du temps à pH 7 et à 25 °C

Sur la Figure 5.36, on remarque clairement que la présence des NTCs avec le XAPH fait diminuer G' et G'' , ce qui explique les fortes interactions générées entre l'agent de dispersion et les NTCs, qui semblent être de types hydrophobiques accentuées par le groupement hydrophobe sur le biopolymère fonctionnalisé et les DWCNTs. En revanche, l'ajout de sel dans le milieu semble avoir peu d'effet. Les modules élastique (G') et visqueux (G'') gardent pratiquement des valeurs très proches et légèrement différentes, où l'on remarque le même profil des courbes et le même constat dans le cas du X2PAHM et XEPH représentés respectivement sur les Figures 5.37 et 5.38. Cette même remarque nous laisse conclure sans doute que les interactions prédominantes dans les dispersions des DWCNTs en phase aqueuse par le XAPH, X2PHAM et XEPH, sont de types hydrophobiques entre le groupement aromatique et la surface des DWCNTs auxquels l'ajout d'électrolyte influence légèrement le mécanisme d'interactions mis en jeu.

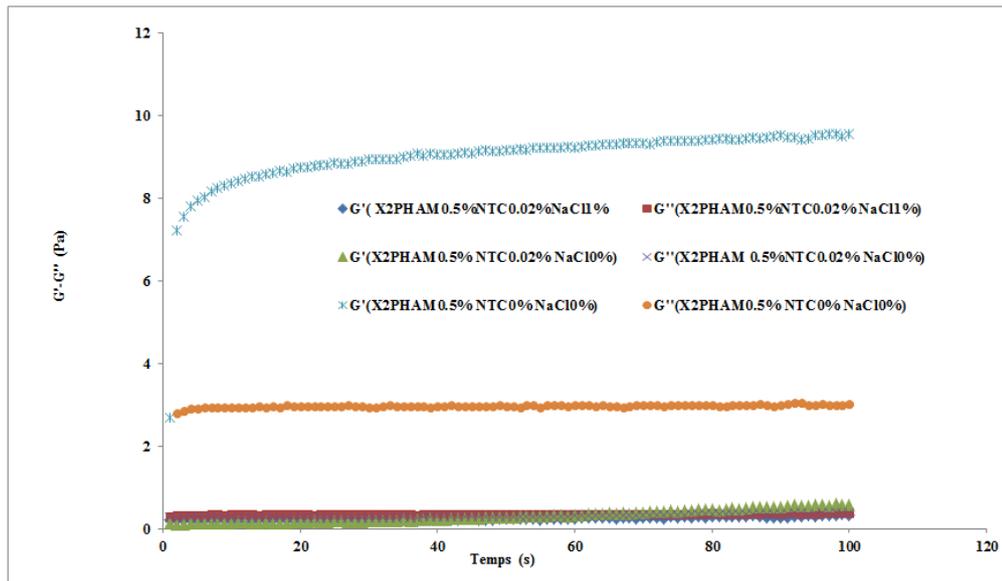


Figure 5.37 : Variation des modules G' et G'' des suspensions de X2PHAM 0,5%/ NTCs en fonction du temps à pH 7 et à 25 °C

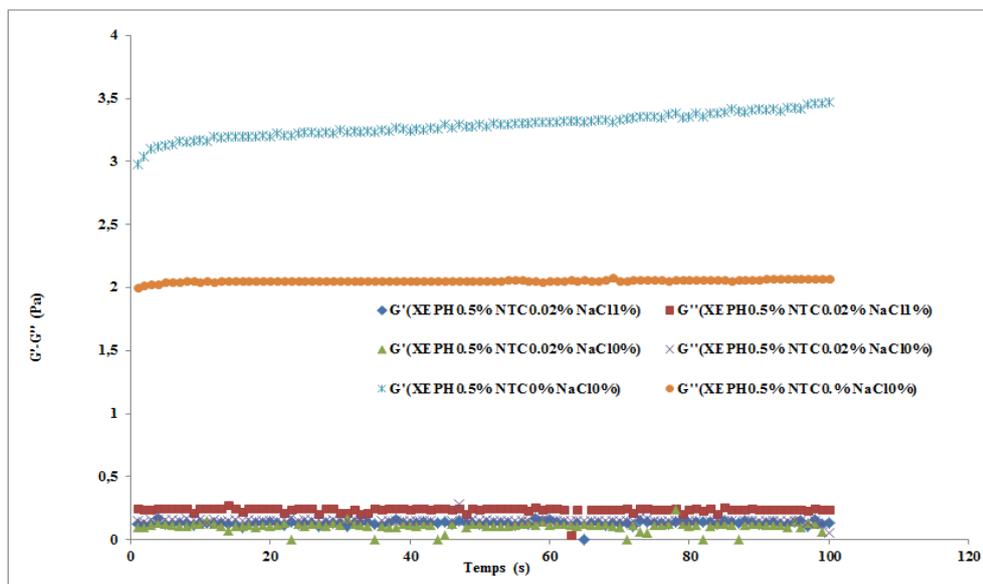


Figure 5.38 : Variation des modules G' et G'' des suspensions de XEPH 0,5%/ NTCs en fonction du temps à pH 7 et à 25 °C

La stabilité des dispersions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existant à l'interface entre la particule et le milieu liquide, à la différence d'autres particules en suspension qui adoptent soit un état aggloméré soit un état dispersé, les particules de NTCs présentent un comportement plus complexe et il n'existe actuellement aucune théorie reliant les interactions inter-particulaires à la structure de la suspension. Ces paramètres sont la concentration des particules qui est dans notre cas fixe (0.02%), la salinité du milieu et le pH. Dans le but de visualiser l'évolution du profil des modules G' et G'' des

dispersions de DWCNTs avec les trois agents dispersants dérivés, il était question dans cette dernière phase de l'étude d'étudier l'effet de sel et du pH spécifiquement pour des pH très acides de l'ordre de 1,6 dans l'objectif d'extrapoler et de comparer les résultats ainsi trouvés avec les mesures des potentiels zêta où l'on remarque que dans le cas du XEPH, les dispersions sont moins homogènes par rapport au X2PHAM et XAPH dans cette zone de pH. Sur les Figures 5.39.-5.41, sont présentés les profils des module G' et G'' pour les échantillons en présence de sel ainsi que les DWCNTs à pH 1,6.

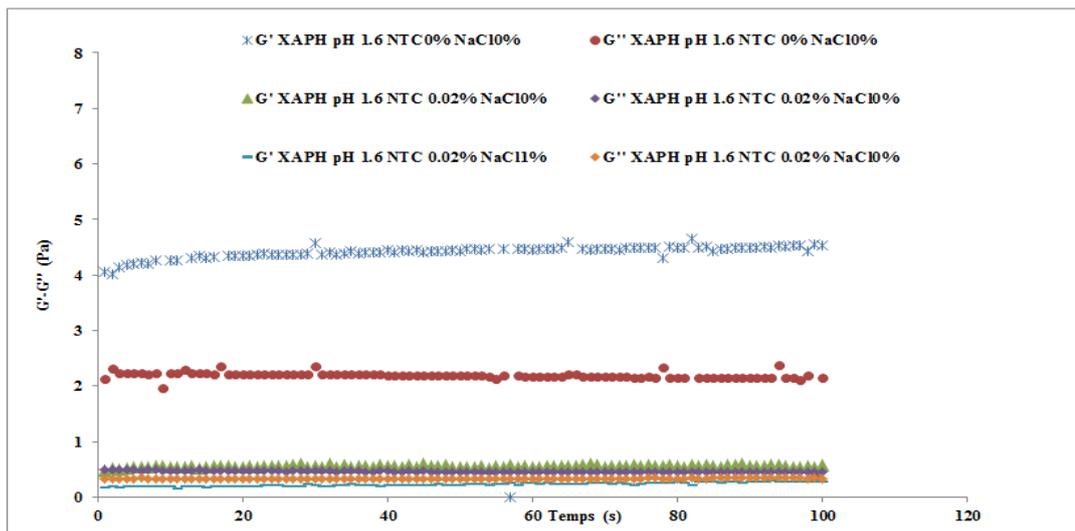


Figure 5.39 : Variation des modules G' et G'' des suspensions de XAPH0.5%/ NTCs en fonction du temps à pH 1,6 et à 25°C

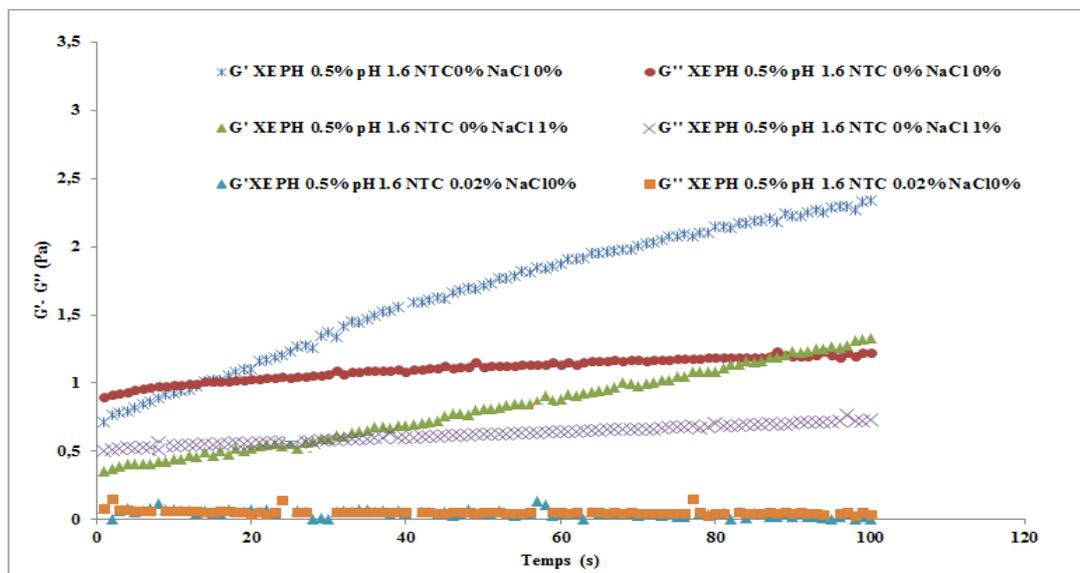


Figure 5.40 : Variation des modules G' et G'' des suspensions de XEPH0.5%/ NTCs en fonction du temps à pH 1,6 et à 25°C

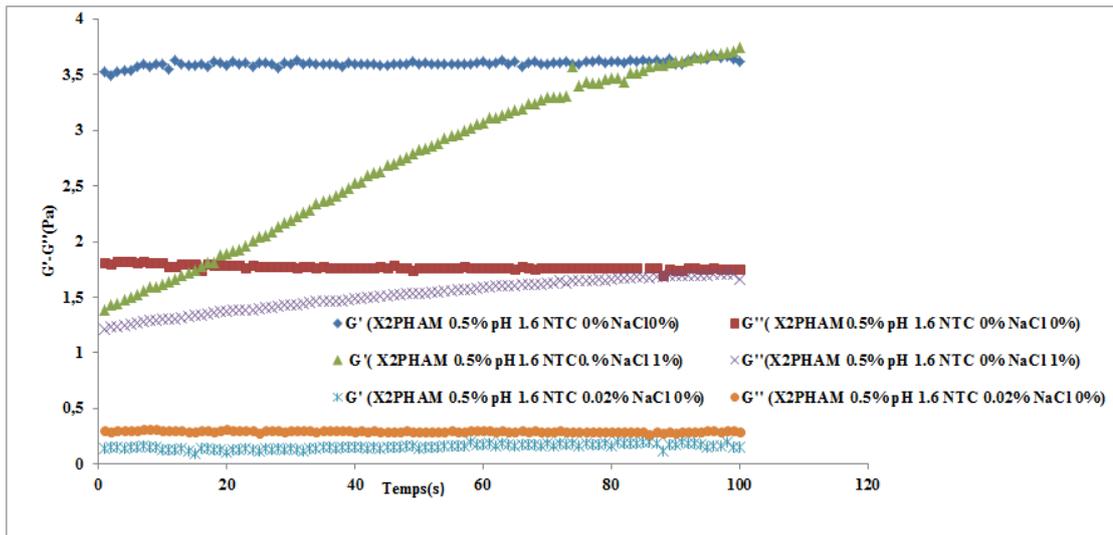


Figure 5.41 : Variation des modules G' et G'' des suspensions de X2PHAM 0.5% NTCs en fonction du temps à pH 1,6 et à 25°C

A la lumière des Figures 5.39-5.41, il apparaît que le comportement des agents dispersants en absence de sel et de NTCs et pour des pH très acides (pH 1,6) est toujours à prédominance élastique (G' supérieur à G''). L'ajout de sel dans le milieu semble influencer les suspensions par diminution des modules G' et G'' , où l'on remarque clairement les profils des courbes de G' et G'' qui se situent au-dessous des agents dispersants seuls dans la phase continue. En exploitant le cas du XEPH (Figure 5.40), l'ajout de sel (1%) dans le milieu et en absence de NTCs, on constate que les modules élastiques tendent pratiquement vers une même valeur qui fluctue entre 0.3 et 1Pa. Ce résultat peut être relié à la structure du groupement hydrophobe où les interactions prédominantes dans ce cas semblent être de natures électrostatiques et hydrophobiques entre les groupements aromatiques greffés sur la macromolécule et même des forces de Van der Waals entre les chaînes polymériques, et l'existence des charges supplémentaires dans le milieu par addition d'électrolyte qui influence la structuration des macromolécules en générant des interactions supplémentaires, et par conséquent une transition de conformation macromoléculaire au sein de la phase continue. Il est évident de noter que l'ajout des NTCs dans le milieu est plus marqué sur G' et G'' avec de très faibles valeurs, ce qui explique les fortes interactions induites par le groupement hydrophobe du dispersant et la surface des DWCNTs, et par conséquent les interactions intermoléculaires entre les chaînes macromoléculaires du dispersant qui diminuent par augmentation des interactions hydrophobiques entre le biopolymère modifié et les DWCNTs, il en résulte un

milieu faiblement enchevêtré par les macromolécules. Le même résultat est observé dans le cas du X2PHAM (Figure 5.41), où l'on remarque le même profil de G' et G'' , cet effet est probablement la conséquence du faible DS du X2PHAM d'une part, et d'autre part aux interactions entre la phase continue et le groupement hydrophobe portant deux cycle aromatiques sur la chaîne latérale de la macromolécule. Avec le même constat, l'ajout des NTCs dans le milieu dans le cas du XAPH et X2PHAM provoque un léger écart entre G' et G'' , où le G'' devient supérieur à G' , ce qui se traduit par le passage d'un comportement élastique à un comportement à prédominance visqueuse. Ceci correspond nettement en termes d'aptitude des interactions hydrophobiques très prononcées entre la surface des DWCNTs et le cycle aromatique des biopolymères modifiés par l'anhydride phtalique et l'anhydride 2,3diphényles maléique, où la structure de la fonction greffée qui porte une fonction acide peut subir une protonation aussi bien dans une zone à pH acide et une zone basique ou neutre, et par conséquent une synergie entre les interactions prédominantes de type hydrophobiques et électrostatiques et la surface des NTCs, ce qui traduit cette bonne affinité de ces agents dispersants de nature macromoléculaire envers les NTCs en phase aqueuse.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail de thèse portait sur la formulation de suspensions stables de nanotubes de carbone à doubles parois (DWCNTs) en milieu aqueux, et la compréhension des mécanismes d'action pour individualiser ces nanomatériaux dans l'eau. Sur le plan scientifique, les systèmes étudiés soulèvent de nombreuses inquiétudes de par leurs interactions avec les milieux biologiques constituant ainsi une perspective évidente. Les agents dispersants mis en jeu sont des biopolymères fonctionnalisés, dérivés d'un polysaccharide microbien; la gomme xanthane. L'étude s'est déroulée essentiellement en trois grandes parties : dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'extraction des nanotubes de carbone à double parois (DWCNTs) synthétisés par le procédé *CCVD* dans des conditions opératoires optimisées. En deuxième partie, nous avons effectué une fonctionnalisation chimique du polysaccharide par trois réactifs ayant des groupements hydrophobiques et des fonctions différentes pour une bonne optimisation des mécanismes d'actions et pour permettre l'individualisation des NTCs en phase aqueuse, où la pièce maitresse était le noyau aromatique supposé principalement un groupement modèle pour interagir fortement avec la surface des NTCs. En effet, ce choix a été mûri après de nombreux essais expérimentaux. Enfin, la mise en suspension des DWCNTs en milieu aqueux par ces macromolécules et interprétations des résultats, où ces interactions ont été évaluées par une étude physicochimique et rhéologique des paramètres opérationnels influençant les interactions responsables et les approches conduisant à la stabilité et le comportement de ces suspensions.

Dans la première partie concernant la synthèse des DWCNTs, nous avons tout d'abord montré qu'en optimisant les conditions de synthèse par *CCVD*, l'équipe NNC, nous avons pu atteindre une très bonne qualité de DWCNTs, et l'exploitation des méthodes de caractérisation incluant les analyses par spectroscopie Raman et microscopie électronique à transmission (MET) ont confirmé le succès de la mise au point du procédé de synthèse des nanotube de carbone à double parois avec un diamètre extérieur de l'ordre de 1,2 à 3,2 nm, et une longueur de l'ordre de 100µm. Ainsi, comme nous l'avons déjà présenté précédemment, cette catégorie de nanotubes présente un état intermédiaire et spécifique entre les SWCNTs les MWCNTs et la mise en œuvre nécessite une maîtrise exceptionnelle des coordonnées réactionnelles. Les étapes essentielles de la

fonctionnalisation de la gomme xanthane, dans deux milieux réactionnels différents, en phase organique et en phase aqueuse avec un faible degré de substitution ont été décrits en deuxième partie. Les deux techniques choisies dans cette étude, reflètent une application des méthodes de synthèse conventionnelles, où le choix du biopolymère à grande taille moléculaire à l'instar de la gomme xanthane qui témoigne d'un potentiel de valorisation dans un large champ d'applications technologiques, est une des premières tentatives de fonctionnalisation, où les méthodes de caractérisations spectroscopiques, telles que le FTIR et la RMN (^1H), ont confirmé la substitution du groupement hydroxyle de la chaîne latérale de la macromolécule par le groupement hydrophobe avec des fonctions différentes. Toutefois, le faible degré de substitution est éventuellement dû aux effets stériques de la molécule de xanthane ainsi qu'à la transition conformationnelle qui semble freiner le processus. Par ailleurs, les NTCs ont été mis en suspension en phase aqueuse avec les trois biopolymères issus de la fonctionnalisation de la gomme xanthane (XEPH, XAPH, X2PHAM) avec succès. Les résultats expérimentaux ont montré un potentiel zêta de l'ordre de -30 à -40mV pour une large gamme de pH. Cependant, la force ionique a un effet un peu prononcé sur le potentiel électrocinétique des dispersions obtenues par les trois biopolymères modifiées, où une diminution est remarquée (en valeur absolue) en augmentant la concentration de sel pour des $\text{pH} > 5$ à des valeurs de l'ordre de -20 à -25mV pour une force ionique plus importante d'une part, d'autre part une taille des particules dispersées de l'ordre nanométrique (colloïdes). Toutefois, l'ajout d'électrolyte et la variation de pH influencent peu la stabilité des formulations, et la distribution de taille des particules étant un des paramètres clé de l'élaboration de nanoparticules, et l'évolution des courbes de distribution témoignent sur l'aspect colloïdal des suspensions persistant, qui est dû aux interactions de types électrostatiques et hydrophobiques majoritaires dans le milieu favorisant ainsi la stabilisation des NTCs pour une large gamme de pH et une variation de la force ionique. En effet, le cas du X2PHAM ayant ainsi deux noyaux aromatiques, où les interactions hydrophobiques sont très accentuées portent preuve sur le mécanisme prédominant, où les courbes de distribution de taille sont peu influencées par la variation de la salinité.

Par les tests de rhéologie, il a été démontré que les suspensions sont relativement stables par des interactions modulées par les groupements aromatiques spécifiquement des biopolymères modifiés et la surface des NTCs. Les variations de viscosité apparente semblent peu influencées en présence de sel, un même profil est remarqué pour les zones de pH acide, basique ou neutre, et pour des variations de concentrations en sel de 1 à 3%,

ce qui justifie les fortes interactions modulées par les groupements hydrophobes et la surface des NTCs. A notre connaissance, le comportement des gommés notamment le xanthane natif, varie en fonction de la nature du sel et une variation de pH, ce qui génère une transition de conformation, qui se traduit par un changement du comportement rhéologique en solution. Cependant la présence des NTCs dans le milieu, où des interactions de types hydrophobiques prédominent dans le système, et l'ajout de sel aux formulations à peu d'influence, ceci est traduit par une très faible variation de la viscosité. Par ailleurs, l'interprétation des courbes de viscoélasticité révèle que la présence des NTCs dans le milieu influence le module d'élasticité et visqueux, conséquence des interactions hydrophobiques entre les groupements hydrophobes des biopolymères modifiés et la surfaces des NTCs. Enfin, il est alors clairement apparu que toutes les techniques présentées dans ce travail permettaient de répondre clairement à la mise en œuvre de ces perspectives et de mieux ouvrir les opportunités des suspensions de nanotube de carbone, et de nombreux paramètres restent à explorer et plusieurs points pourraient être modifiés dans la conception même du dispositif expérimental, et l'influence des paramètres physicochimiques dans les formulations notamment la valence des sels.

Enfin, notre travail semble ouvrir une nouvelle voie de recherche, la phase dispersante est issue d'une source naturelle biocompatible, et utilisable dans des formulations variables, notamment, dans le domaine alimentaire et médicale. A cet effet, une étude d'écotoxicité et exhaustive est à envisager pour cibler leurs applications dans le bio. Notamment, la vectorisation des médicaments qui semblent affronter plusieurs contraintes. Ainsi, l'application des NTCs individualisés vont agir comme des agents à double fonction, d'une part s'affronter aux contraintes requises dans le milieu, et d'autre part transporter le principe actif à la cible considérée.

REFERENCES

1. Hughes, T.V., Chambers, C.R., "Manufacture of Carbon Filaments", US Patent. (June 1889), 405, 480.
2. Radushkevich, L.V., Lukyanovich, V.M., "About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate", *Journal of Physical Chemistry*, V.26, (1952).
3. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, V. 318, (November 1985), 162-163.
4. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, V. 354 (November 1991), 56-58.
5. Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T-W, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites Science and Technology*, V. 61, n°13, (October 2001), 1899-1912.
6. Breuer, O., Sundararaj, U., "Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites", *Polymer Composites*, V.25, n°6, (December 2004), 630-345.
7. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., "Physics of carbon nanotubes", *Carbon*, V.33, n° 7, (February 1995), 883-891.
8. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C., "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Academic Press, New York (1996).
9. Belin, T., Epron, F., "Characterization methods of carbon nanotubes: a review" *Material Science and Engineering:B*, V.119, n°2, (May 2005), 105-118.
10. Sammalkorpi, M., Krashennnikov, A., Kuronen, A., Nordlund, K., Kaski, K., "Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects" *Physical Review: B*, V.70, n° 24, (December 2004), 245416-8.
11. Hirsch, A., "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Angewandte Chemie International Edition*, V.4, n°11, (June 2002), 1853-1859.
12. Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., Wong, S.S., "Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Advanced Materials*, V.17, n°1, (January 2005), 17-29.

13. Lambin, Ph., Fonseca, A., Vigneron, J.P., Nagy, J.B., Lucas, A.A., "Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, V.245, n°1, (October 1995), 85-89.
14. Monthieux, M., Smith, B.W., Burteaux, B., Claye, A., Fischer, J.E., Luzzi, D.E., "Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation", *Carbon*, V.39, n°8, (July 2001), 1251-1272.
15. Amelinckx, S., Lucas, A., Lambin, P., "Electron diffraction and microscopy of nanotubes", *Reports on Progress in Physics*, V. 62, n° 11, (November 1999), 1471-1572.
16. Zhou, O., Fleming, R.M., Murphy, D.W., Chen, C.H., Haddon, R.C., Ramirez, A.P. Glarum, S.H, "Defects in Carbon Nanostructures", *Science*, V.263, n°5154, (March 1994), 1744-1747.
17. Amelinckx, S., Bernaerts, D., Zhang, X.B., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., "A Structure Model and Growth Mechanism for Multishell Carbon Nanotubes", *Science*, V.267, n° 5202, (March 1995), 1334-1338.
18. Ruland, W., Schaper, A.K., Hou, H., Greiner, A., "Multi-wall carbon nanotubes with uniform chirality: evidence for scroll structures", *Carbon*, V.41, n°3, (January 2003), 423-427.
19. Yakobson, B.I., Brabec, C.J., Bernholc, J., "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response", *Physical Review Letters*, V. 76, n°14, (April 1996), 2511-2514.
20. Lu, J.P., "Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes", *Physical Review Letters*, V. 79, n° 7, (August 1997), 1297-1300.
21. Dereli, G., Özdogan, C., "Structural stability and energetics of single-walled carbon nanotubes under uniaxial strain", *Physical Review B*, V.67, n° 3, (January 2003), 5416-5422.
22. Yakobson, B.I., Campbell, M.P., Brabec, C.J., Bernholc, J., "High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes", *Computational Materials Science*, V.8, n° 4 (September 1997), 341-348.
23. Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A., Bernholc, J., "Structural flexibility of carbon nanotubes", *The Journal of Chemical Physics*, V.104, n° 5, (February 1996), 2089-2092.

24. Yu, M.F., Files, B.S., Arepalli, S., Ruoff, R.S., “Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties”, *Physical Review Letters*, V. 84, n° 24, (June 2000), 5552-5555.
25. Decossas S., “Nanotribologie par Microscopie à Force Atomique (AFM) sur des nanotubes de carbone”, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (Octobre 2001).
26. Avouris, P., Hertel, T., Martel, R., Schmidt, T., Shea, H.R., Walkup, R.E., “Carbon nanotubes: nanomechanics, manipulation, and electronic devices”, *Applied Surface Science*, V. 141, n°3-4, (March 1999), 201-209.
27. Falvo, M.R., Clary, G.J., Taylor, R.M., Chi, V., Brooks, F.P., Washburn, S., Superfine, R., “Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain”, *Nature*, V. 389, n° 6651, (October 1997), 582-584.
28. Hamada, N., Sawada, S., Oshiyama, A., “New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules”, *Physical Review Letters*, V. 68, n° 10, (March 1992) 1579-1581.
29. Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., “Electronic structure of chiral graphene tubules”, *Applied Physics Letters*, V. 60, n°18, (March 1992) 2204-2206.
30. Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z.L., Heer, W.A., “Carbon Nanotube Quantum Resistors”, *Science*, V. 280, n° 5370, (June 1998), 1744-1746.
31. Wei, B., Vajtai, R., Ajayan, P., “Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters*, V. 79, n°8, (August 2001), 1172-1174.
32. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., D. Tomaneč, D., Fischer, J.E., Smalley, R.E., “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science*, V.273, n° 5274, (July 1996), 483-487.
33. Fischer, J.E., Dai, H., Thess, A., Lee, R., Hanjani, N.M., Dehaas, D.L., Smalley, R.E., “Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, V. 55, n° 8, (February 1997), R4921–R4954.
34. Charlier, J.C., Ebbesen, T.W., Lambin, Ph., “Structural and electronic properties of pentagon–heptagon pair defects in carbon nanotubes”, *Physical Review B*, V. 53, n°16, (April 1996), 11108-11113.
35. Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E.P., Nika, D.L., Balandin, A.A., Bao, W., Miao, F., Lau, C.N., “Extremely high thermal conductivity of graphene:

- Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits”, *Applied Physics Letters*, V. 92, n°15, (June 2009), 1911-1914.
36. Berber, S., Kwon, Y-K., Tomanek, D., “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes”, *Physical Review Letters*, V. 84, n° 20, (May 2000), 4613-4616.
 37. Che, J., Çagin T., Goddard III, W.A., “Thermal conductivity of carbon nanotubes”, *Nanotechnology*, V. 11, n° 2, (March 2000), 65-69.
 38. Osman, M.A., Srivastava, D., “Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes”, *Nanotechnology*, V.12, n°1, (March 2001), 21-24.
 39. Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P.L., “Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes”, *Physical Review Letters*, V.87, n° 21, (October 2001), 215502.
 40. Pop, E., Mann, D., Cao, J., Wang, Q., Goodson, K., Dai, H., “Negative differential conductance and hot phonons in suspended nanotube molecular wires”, *Physical Review Letters*, V. 95, n° 15, (October 2005), 155505.
 41. Fujii, M., Zhang, X., Xie, H., Ago, H., Takahashi, K., Ikuta, T., Abe, H., Shimizu, T., “Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube”, *Physical Review Letters*, V. 95, n° 6, (August 2005), 065502.
 42. Zhong, H., Lukes, J.R., “Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling”, *Physical Review B*, V. 74, n°12,(September 2006), 125403.
 43. Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E., “Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide”, *Chemical Physics Letters*, V.260, n°3–4, (September1996), 471-475.
 44. Balasubramanian, K., Burghard, M., “Chemically Functionalized Carbon Nanotubes”, *Small*, V. 1, n° 2, (February 2005), 180-192.
 45. Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., Huffman, D.R., “Solid C60 : A new form of carbon”, *Nature*, V.347,n° 6291, (September 1990),354-358.
 46. Bethune, D.S., Klang, C.H., De Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, *Nature*, V. 363, n° 6430, (June 1993), 605–607.
 47. Journet, C., Maser, W.K., Bernier, P., Loiseau, A., De La Chapelle, M.L., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., Fischer, J.E., “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”, *Nature*, V. 388, n° 6644, (August 1997), 756–758.

48. Iijima, S., Ichihashi, T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, V. 363, n° 6430, (June 1993), 603–605.
49. Ajayan, P.M., Lambert, J., Bernier, P., Barbedette, L., Colliex, C., Planeix, J., "Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis", *Chemical Physics Letters*, V. 215, n° 5, (December 1993), 509-517.
50. Farhat, S., De La Chapelle, M.L., Loiseau, A., Scott, C., Lefrant, S., Journet, C., Bernier, P., "Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon–helium mixture gases", *Journal of Chemical Physics*, V.115, n° 14, (June 2001), 6752-6759.
51. Saito, Y., Nishikubo, K., Kawabata, K., Matsumoto, T., "Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge", *Journal of Applied Physics*, V. 80, n° 5, (May 1996), 3062-3067.
52. Zhao, X., Ohkohchi, M., Inoue, S., Suzuki, T., Kadoya, T., Ando, Y., "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge", *Diamond and Related Materials*, V.15, n°4–8, (April–August 2006), 1098-1102.
53. Ebbesen, T.W., P.M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*, V.358, n° 6383, (July 1992), 220-222.
54. Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E., *Chem. Phys. Lett.*, V.243, n°1–2, (September 1995), 49-54.
55. Yiming, Li., Mann, D., Rolandi, M., Kim, W., Ural, A., Hung, S., Javey, A., Cao, J., Wang, D., Yenilmez, E., Wang, Q., Gibbons, J.F., Nishi, Y., Dai, H., "Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method", *Nano Letters*, V. 4, n° 2 (January2004),317-321.
56. Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, C., Vuono, D., Nagy, J.B., "Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials", *Materials*, V. 3, n°5, (May 2010), 3092-3140.
57. Grüneis, A., Rümmeli, M.H., Kramberger, C., Barreiro, A., Pichler, T., Pfeiffer, R., Kuzmany, H., Gemming, T., Büchner, B., "High quality double wall carbon nanotubes with a defined diameter distribution by chemical vapor deposition from alcohol", *Carbon*, V. 44, n°15, (December 2006), 3177-3182.
58. Seo, J.W., Magrez, A., Milas, M., Lee, K., Lukovac, V., Forró, L., "Catalytically grown carbon nanotubes: from synthesis to toxicity", *Journal of Physics D: Applied Physics*, V.40, n°6, (March 2007), 109-120.
59. Hofmann, S., Ducati, C., Robertson, J., Kleinsorge, B., "Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, V. 83, n° 1,(July 2003),135-137.

60. Minea, T., Point, S., Granier, A., Touzeau, M., *Applied Physics Letters*, V. 85, n° 7, (August 2004),1244-1246.
61. Bondi, S.N., Lackey, W.J., Johnson, R.W., Wang, X., Wang, Z.L., “Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization”, *Carbon*, V.44, n° 8, (July2006), 1393-1403.
62. Flahaut, E., Bacsá, R., Peigney, A., Laurent, C., “Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes”, *Chemical Communications*, n° 12 (May 2003), 1442-1443.
63. Minoux, E., Groening, O., Teo, K.B.K., Dalal, S.H., Gangloff, L., Schnell, J-P., Hudanski, L., Bu, I.Y.Y., Vincent, P., Legagneux, P., Amaratunga, G.A.J., Milne, W.I., “Achieving high-current carbon nanotube emitters”, *Nano Letters*,V.5, n°11 (October 2005), 2135-2138.
64. http://dailyheadlines.uark.edu/images/carbon_nanotube.jpg
65. Cheung, C.L., Hafner, J.H., Lieber, C.M., “Carbon nanotube atomic force microscopy tips: Direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, V. 97, n° 8, (January 2000), 3809-3813.
66. Kuzmych, O., Allen B.L., Star, A., “Carbon nanotube sensors for exhaled breathcomponents”, *Nanotechnology*, V. 18, n° 37, (September 2007), 375502.
67. Besteman, K., Lee, J.O., Wiertz, F.G.M., Heering H.A., Dekker, C., Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors”, *Nano Letters*, V. 3, n° 6, (May 2003), 727-730.
68. Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P.T., Jörisseb, L., Wolfd, G., “Hydrogen storage by carbon materials”, *Journal of Power Sources*, V. 159, n° 2, (September 2006),781-801.
69. Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., Dettlaff-Weglikowska, U., Quintel, A., Duesberg, G.S., Choi, Y-M., Downes, P., Hulman, M., Roth, S., Stepanek, I., Bernier, P., “Hydrogen storage in sonicated carbon materials”, *Applied Physics A*, V. 72, n° 2, (February 2001), 129-132.
70. Chambers, A., Park, C., Baker, R.T.K., Rodriguez, N.M., “Hydrogen storage in graphite nanofibers”, *The Journal of Physical Chemistry B*, V. 102, n° 22, (May 1998),4253-4256.
71. Frackowiak, E., Béguin, F., “Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons”, *Carbon*, V.40, n° 10, (August 2002), 1775-1787.

72. DiLeo, R.A., Castiglia, A., Ganter, M.J., Rogers, R.E., Cress, C.D., Raffaele R.P., Landi, B.J., "Enhanced capacity and rate capability of carbon nanotube base anodes with titanium contacts for lithium ion batteries", *ACS Nano*, V.4, n° 10, (September 2010), 6121-6131.
73. Neel, J., "Structure Chimique des Polyosides", *Exposés de Chimie Macromoléculaire*, Ed. Gauthier Villar, Paris, (1965).
74. Binkley, R.W., "Modern Carbohydrate Chemistry", Marcel Dekker, New York, (1988).
75. Diffraction", Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy. H., "Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber", *Journal of American Chemical Society*, V. 124, n° 31,(July 2002), 9074-9082.
76. Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., Langan, P., "Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotronb X-ray and Neutron Fiber Diffraction", *Journal of American Chemical Society*, V.125, n°47, (November 2003), 14300-14306.
77. Peter, M.G., "Chitin and chitosan from fungi. In: SteinbucheA", *Biopolymers Weinheim: Wiley-VCH*, V. 6, (2002), 123-57.s
78. Shogren, R. L., Lawton, J.W., Tiefenbacher, K.F., Chen, L., "Starch–poly(vinyl alcohol) foamed articles prepared by a baking process", *Journal of Applied Polymer Science*,V.68, n°13, (June 1998), 2129-2140.
79. Glicksman, M., "Gum technology in the food industry", *Academic Press*, New York, (1969), 555.
80. Taylor, C., Cheethama, N.W.H.,Walker, G. J., "Application of high-performance liquid chromatography to a study of branching in dextrans", *Carbohydrate Research*,V.137, (March 1985), 1-12.
81. Morris, V. J., "Polysaccharides: their role in food microstructure", In D. J. McClements *Understanding and controlling the microstructure of complex foods*, (2007), 3-39.
82. Rees, D.A., "Structure, Conformation, and Mechanism in the Formation of Polysaccharide Gels and Networks", *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, V.24, (1969), 267-332.
83. Xiong, G., Cheng, W., Ye, L., Du, X., Zhou, M., Lin, R., Geng, S., Chen, M., Corke, H., Cai, Y.-Z., "Effects of konjac glucomannan on physicochemical properties of

- myofibrillar protein and surimi gels from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*)”, *Food Chemistry*, V. 116, n°2, (September 2009), 413-418.
84. Morris V.J., Stephen A.M., “Food polysaccharides and their applications”, Marcel-Dekker edition, 34, New York, (1995).
 85. Jansson, P.E., Kenne, L., Lindberg, B., “Structure of the extracellular polysaccharide from *xanthomonas campestris*”, *Carbohydrate Research*, V.45, n°1, (December1975), 275-282.
 86. Melton, L.D., Mindt, L., Rees, D.A., Sanderson, G.R., “Covalent structure of the extracellular polysaccharide from *xanthomonas campestris*: evidence from partial hydrolysis studies”, *Carbohydrate Research*, V.46, n° 2, (February 1976), 245-257.
 87. Rekharsky, M.V., Inoue, Y., “Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins”, *Chemical Reviews*, V.98, (1998), 1875-1917.
 88. Hedges, A.R., “Industrial Applications of Cyclodextrins”, *Chemical Reviews*, V.98, (1998), 2035-2044.
 89. Breslow, R., Dong, S.D., “Biomimetic Reactions Catalyzed by Cyclodextrins and Their Derivatives”, *Chemical Reviews*, V. 98, (1998), 1997-2011.
 90. Uekama, K., Hirayama, F., Irie, T., “Cyclodextrin Drug Carrier Systems”, *Chemical Reviews*, V.98, n°5, (June 1998), 2045-2076.
 91. Armspach, D., Matt, D., “Metal-capped α -cyclodextrins: the crowning of the oligosaccharide torus with precious metals”, *Chemical Communications*, n°12, (1999), 1073-1074.
 92. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G., “Moleculaire thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 3rd Edition”, Prentice-Hall Inc, New Jersey, (November 1998).
 93. Dickinson, E., “Enzymic crosslinking as a tool for food colloid rheology control and interfacial stabilization”, *Trends in Food Science and Technology*, V. 8, n° 10, (October 1997), 334-339.
 94. Kauzmann, W., “Some Factors in the Interpretation of Protein Denaturation”, *Advances in Protein Chemistry*, V. 14, (1959), 1-63.
 95. Taylor, K.C., Nasr-El-Din, H.A., “Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V.19, n° 3-4, (March1998), 265-280.
 96. Candau, S.J., Hirsch, E., Zana, R., “Light scattering investigations of the behavior of semidilute aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide: Analogy

- with semidilute polymer solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.105, n° 2, (June 1985), 521-528.
97. Appell, J., Porte, G., Poggi, Y., “Quantitative estimate of the orientational persistence length of flexible elongated micelles of cetylpyridinium bromide”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 87, n° 2, (June 1982), 492-499.
 98. Perrin, P., Hourdet, D., “Polymères en solutions”, *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites*,. AM1(A3050), (1997) , 1-19.
 99. Siquin, A., Hubert, P., Dellacherie, E., “Amphiphilic derivatives of alginate: evidence for intra-and intermolecular hydrophobic associations in aqueous solution”, *Langmuir*, V. 9, n°12 , (December 1993),3334-3337.
 100. Desbrières, J., “Autoassociative natural polymer derivatives: the alkylchitosans. Rheological behaviour and temperature stability”, *Polymer*, V. 45, n°10, (May 2004), 3285-329.
 101. Desbrières, J., Martinez, C., Rinaudo, M., “Hydrophobic derivatives of chitosan: Characterization and rheological behaviour”, *International Journal of Biological Macromolecules*, V.19, n°1, (July1996), 21-28.
 102. Philippova, O.E., Volkov, E.V., Sitnikova, N.L., Khokhlov, A.R., Desbrières, J., Rinaudo, M., “Two types of hydrophobic aggregates in aqueous solutions of chitosan and its hydrophobic derivative”, *Biomacromolecules*, V. 2, n°2, (May 2001), 483-490.
 103. Taylor, K.C., Nasr-El-Din, H.A., “Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V. 19, n° 3-4, (March1998), 265-280.
 104. Abrahmsen-Alami, S., Stilbs, P., “¹H NMR Self-Diffusion and Multifield ²H Spin Relaxation Study of Model Associative Polymer and Sodium Dodecyl Sulfate Aggregation in Aqueous Solution”, *Journal of Physical Chemistry*, V. 98, n°25, (June1994),6359-6367.
 105. Ezzell, S.A., Hoyle, C.E., Creed, D., McCormick, C.L., “Water-soluble copolymers. 40. Photophysical studies of the solution behavior of associative pyrenesulfonamide-labeled polyacrylamides”, *Macromolecules*, V. 25, n°7, (March1992), 1887-1895.
 106. Petit, F., Audebert, R., Iliopoulos, I., “Interactions of hydrophobically modified poly (sodium acrylate) with globular proteins”, *Colloid and Polymer Science*, V.273, n° 8, (August1995), 777-781.

107. McCormick, C.L., Nonaka, T., Johnson, C.B.; "Water-soluble copolymers: 27. Synthesis and aqueous solution behaviour of associative acrylamide/N-alkylacrylamide copolymers", *Polymer*, V. 29, n° 4, (April 1988), 731-739.
108. Volpert, E., Selb, J., Candau, F., "Influence of the Hydrophobe Structure on Composition, Microstructure, and Rheology in Associating Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization", *Macromolecules*, V. 29, n°5, (February 1996), 1452-1463.
109. Hill, A., Candau, F., Selb, J., "Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis", *Macromolecules*, V. 26, n°17, (August 1993), 4521-4532.
110. Glicksman, M., "Functional properties of hydrocolloids", *Food Hydrocolloids*, CRS Press: Boca Raton, Florida. V.1, (1982), 47-99.
111. Doublier J.L. "Rhéologie des polyosides en milieux aqueux : solutions, gels et mélanges", *Industries alimentaires et agricoles*, V.111, n°1-2, (1994), 22-28.
112. Sanderson, G.R., "Polysaccharides in foods", *Food Technology*, V. 35, n° 7, (1981), 50-57, 83.
113. Djabourov, M., Papon, P., "Influence of thermal treatments on the structure and stability of gelatin gels", *Polymer*, V.24,n° 5, (May 1983), 537-542.
114. De Gennes, P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca and London, (November 1979).
115. Voragen, A.G.J., Pilnik, W., Thibault, J.F., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C., "Pectins in Food polysaccharides", Stephen AM, Editor Marcel Dekker: New York, V. 10, (1995), 287-339.
116. Lorient, D., Colas, B., Le Meste, M., "Propriétés fonctionnelles des macromolécules alimentaires". *Les Cahiers de l'Ensba (Dijon)*, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (1988), 268.
117. Rinaudo, M., "On the Relation Structure-Properties of Some Polysaccharides Used in the Food Industry", *Food Hydrocolloids: Structures, Properties and Functions*, (1993), 21-34.
118. Dagorn-Scaviner, C., Gueguen, J., Lefebvre, J., "Emulsifying properties of pea globulins as related to their adsorption behaviours", *Journal of Food Science*, V. 52, n° 2, (March 1987), 335-341.

119. Nagasawa, M., Rice, S.A., "A Chain Model for Polyelectrolytes. V. A Study of the Effects of Local Charge Density", *Journal of American chemical Society*, V. 82, n° 19, (October 1960), 5070-5076.
120. Hara, M., Wu, J.Li., "Low-angle light scattering study of polyelectrolyte behavior of ionomers in polar solvent", *Macromolecules*, V. 19, n°11, (November 1986), 2887-2888.
121. Sealey, J.E., Frazier, C.E, Samaranayake, G., Glasser, W.G, "Novel cellulose derivatives. V. Synthesis and thermal properties of esters with trifluoroethoxy acetic acid", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, V. 38, n° 3, (February 2000), 486-494.
122. Heinze, U., Heinze, T., Klemm, D., "Synthesis and structure characterization of 2,3-O-carboxymethylcellulose", *Macromolecular Chemistry and Physics*, V. 200, n° 4, (April 1999), 896-902.
123. Fredon, E, "Obtention de films plastiques hydrophobes à partir de polysaccharides contenus dans des co-produits agricoles", Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, (2001).
124. Sioumis, A.A., Wallis, A.F.A., Puri, V.P., "Chemical celluloses derived from *Pinus radiata* wood pulps for nitrocellulose preparation", *Polymer International*, V. 25, n° 4, (1991), 203-209.
125. Talába, P., Sroková, I., Hodul, P., Ebringerová, A., "New Procedure for the Preparation of Cellulose Esters with Aromatic Carboxylic Acids", *Chem. Papers*, V. 50, n° 6, (May 1996), 365-368.
126. Yang, C.Q., Wang, X., "Formation of Cyclic Anhydride Intermediates and Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An Infrared Spectroscopy Study", *Textile Research Journal*, V. 66, n° 9, (September 1996), 595-603.
127. Finelli, I., Chiess, E., Galesso, D., Renier, D., Paradossi, G., "Gel-like structure of a hexadecyl derivative of hyaluronic acid for the treatment of osteoarthritis", *Macromolecular Bioscience*, *Macromolecular Bioscience*, V. 9, n° 7, (July 2009), 646-653.
128. Creuzet, C., Kadi, S., Rinaudo, M., Auzély-Velty, R., " New associative systems based on alkylated hyaluronic acid. Synthesis and aqueous solution properties", *Polymer*, V. 47, n° 8, (April 2006), 2706-2713.

129. Lodige, W., Lodige, F., Lucke, J., Lipp, E., "Process for the preparation of cellulose alkyl ethers", US Patent, 4117223, (September 1978).
130. Coutinho, P.J.G.; Castanheira, E.M.S., Rei, M. C., Oliveira, M.E.C.D.R., "Nile Red and DCM Fluorescence Anisotropy Studies in C12E7/DPPC Mixed Systems", *Journal of Physical Chemistry B*, V.106, n° 49 (November 2002) 12841-12846.
131. Teramoto, N., Motoyama, T., Yosomiya, R., Shibata, M., "Synthesis and properties of thermoplastic propyl-etherified amylose", *European Polymer Journal*, V. 38, n° 7, (July 2002), 1365-1369.
132. Shibata, M., Nozawa, R., Teramoto, N., Yosomiya, R., "Synthesis and properties of etherified pullulans", *European Polymer Journal*, V. 38, n° 3, (March 2002), 497-501.
133. Blasutto, M., Delben, 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*, V.27, n° 1, (1995), 53-62.
134. Heinze, T., Liebert, T., Koschella, A., "Esterification of Polysaccharides", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (2006).
135. Jian, D., You-Lo, H., "PEGylation of chitosan for improved solubility and fiber formation via electrospinning", *Cellulose*, V. 14, (June 2007), 543-552.
136. Fournier, C., Leonard, M., Le Coq-Leonard, I., Dellacherie, E., "Coating Polystyrene Particles by Adsorption of Hydrophobically Modified Dextran", *Langmuir*, V.11, n°7, (July 1995), 2344-2347.
137. Lindblad, M.S., Albertsson, A.C., "Chemical modification of hemicelluloses and gums," *Polysaccharides: Structural Diversity and Function*, Severian Dumitriu Edition, CRC Press, New York USA, (2005), 491.
138. Laoa, S.B., Zhanga, Z.X., Xua, H.H., Jiangb, G.B., "Novel amphiphilic chitosan derivatives: Synthesis, characterization and micellar solubilization of rotenone", *Carbohydrate Polymers*, V. 82, n° 4, (November 2010), 1136-1142.
139. Durand, A., Dellacherie, E., "Neutral amphiphilic polysaccharides: chemical structure and emulsifying properties", *Colloid and Polymer Science*, V.284, n° 5, (February 2006), 536-545.
140. Asikkala, J., "Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reactions", *Acta Universitatis Ouluensis, Oulu Univeristy Press, Finland*, V. A 502, (February 2008).
141. Gourson, C., Benhaddou, R., Granet, R., Krausz, P., Verneuil, B., Branland, P., Chauvelon, G., Thibault, J.F., Saulnier, L., "Valorization of maize bran to obtain

- biodegradable plastic films”, *Journal of Applied Polymer Science*, V. 74, n° 13, (December 1999), 3040-3045.
142. Glasser, W.G., McCartney, B.K., Samaranayake, G., “Cellulose derivatives with a low degree of substitution. 3. The biodegradability of cellulose esters using a simple enzyme assay”, *Biotechnology Progress*, V. 10, n°2, (March 1994), 214-219.
 143. Hamcerencu, M., Desbrieres, J., Popaa, M.,Khoukhh, A.,Riessc, G., “New unsaturated derivatives of Xanthan gum: Synthesis and characterization”, *Polymer*, V. 48, n° 7, (March 2007), 1921-1929.
 144. Brockway C.E., Moser, K.B., “Grafting of poly (methyl methacrylate) to granular corn starch”, (1965), *Journal of Polymer Science Part A*, V. 1, n° 3, (March 1963), 1025-1039.
 145. Wurzburg, O.B., “Acetylation”, *Methods in carbohydrate chemistry*, Academic Press: New York, V.4, n° 64, (1964), 286-288.
 146. Maim, C.J., Mench, J.W., Kendal, D.L., Hia, G.D., “Aliphatic Acid Esters of Cellulose. Preparation by Acid-Chloride-Pyridine Procedure”, *Industrial and Engineering Chemistry*, V. 43, n°3, (March 1951), 684-688.
 147. Höfle, G., Steglich, W., Vorbrüggen, H., “4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts. New synthetic method”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, V. 17, n° 8, (August 1978), 569-583.
 148. Bamford, C.H., Middleton, I.P., Al-Lamee, K.G., “Studies of the esterification of dextran: routes to bioactive polymers and graft copolymers”, *Polymer*, V. 27, n° 12, (December 1986), 1981-1985.
 149. Rutenberg, M., Tessler, M., “Preparation of starch esters”, US patent, n° 3720662 A, (March 1973).
 150. van Dijk-Wolthuis, W.N.E., Tsang S.K.Y., Kettenes-Van Den. J.J., Henninka W.E., “A new class of polymerizable dextrans with hydrolyzable groups: hydroxyethyl methacrylated dextran with and without oligolactate spacer”, *Polymer*, V. 38, n° 25, (December 1997), 6235-6242.
 151. Mazza, M., “Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO2 supercritique”, *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*, (Février 2009), 26.
 152. Glasser, W.G., Becker, U., Todd, J.G., “Novel cellulose derivatives. Part VI. Preparation and thermal analysis of two novel cellulose esters with fluorine-containing substituents”, *Carbohydrate Polymers*, V. 42, n° 4, (August 2000), 393-400.

153. Kurita, K., Ishii, S., Tomita, K., Nishimura, S-I., Shimoda, K., “Reactivity characteristics of squid β -chitin as compared with those of shrimp chitin: High potentials of squid chitin as a starting material for facile chemical modifications”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, V. 32, n° 6, (April 1994), 1027-1032.
154. Heinze, T., Camacho, J.A., Haucke, G., “Synthesis and characterization of the novel cellulose derivative dansyl cellulose”, *Polymer Bulletin*, V. 37, n° 6, (December 1996), 743-749.
155. Cumpstey, I., “Chemical Modification of Polysaccharides”, *International Scholarly Research Notices Organic Chemistry*, V. 2013, (June 2013).
156. Petzold-Welcke, K., Michaelis, N., Heinze, T., “Unconventional cellulose products through nucleophilic displacement reactions”, *Macromolecular Symposia*, V. 280, n° 1, (June 2009), 72-85.
157. Heinze, T., Koschella, A., Brackhagen, M., Engelhardt, J., Nachtkamp, K., “Studies on non-natural deoxyammonium cellulose”, *Macromolecular Symposia*, V. 244, n° 1, (December 2006), 74-82.
158. Shey, J., Holtman, K.M., Wong, R.Y., Gregorski, K.S., Klamczynski, A. P., Orts, W. J., Glenn, G. M., Imam, S. H., “The azidation of starch”, *Carbohydrate Polymers*, V. 65, n° 4, (September 2006), 529-534.
159. Verraest, D.L., Peters, J.A., Van Bekkum, H., “The platinum catalyzed oxidation of inulin”, *Carbohydrate Research*, V. 306, n° 1-2, (January 1998), 197-203.
160. Aspinall, G.O., Nicolson, A., “Paper 505. The catalytic oxidation of European larch $\hat{\mu}$ galactan”, *Journal of the Chemical Society*, (1960), 2503-2507.
161. de Nooya, A.E.J., Besemer, A.C., van Bekkum, H., “Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans”, *Carbohydrate Research*, V. 269, n° 1, (April 1995), 89-98.
162. Chang, P.S., Robyt, J.F., “Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2, 2, 6, 6- tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion”, *Journal of Carbohydrate Chemistry*, V. 15, n° 7, (May 1996), 819-830.
163. Moebus, K., Siepmann, J., Bodmeier, R., “Alginate-ploxamer microparticles for controlled drug delivery to mucosal tissue” *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, V. 72, n° 1, (May 2009), 42-53.
164. Ubaidulla, U., Khar, R.K., Ahmad, F.J., Tripathi, P., “Optimization of chitosan succinate and chitosan phthalate microspheres for oral delivery of insulin using

- response surface methodology”, *Pharmaceutical Development and Technology*, V. 14, n° 1, (February 2009), 99-108.
165. Murthy, S.N., Hiremath, S.R.R., Paranjothy, K.L.K., “Evaluation of carboxymethyl guar films for the formulation of transdermal therapeutic systems”, *International Journal of Pharmaceutics*, V. 272, n° 1-2, (March 2004), 11-18.
 166. Mundargi, R.C., Patil, S.A., Aminabhavi, T.M., “Evaluation of acrylamide-grafted-xanthan gum copolymer matrix tablets for oral controlled delivery of antihypertensive drugs”, *Carbohydrate Polymers*, V. 69, n° 1, (May 2007), 130-141.
 167. Sandolo, C., Péchiné, S., Le Monnier, A., Hoys, S., Janoir, C., Coviello, T., Alhaique, F., Collignon, A., Fattal, E., Tsapis, N., “Encapsulation of Cwp84 into pectin beads for oral vaccination against *Clostridium difficile*”, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, V. 79, n° 3, (November 2011), 566-573.
 168. Rotureau, E., Leonard, M., Dellacherie, E., Durand, A., “Amphiphilic derivatives of dextran: Adsorption at air/water and oil/water interfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 279, n° 1, (November 2004), 68-77.
 169. Henni-Silhadi, W., Deyme, M., Boissonnade, M.-M., Appel, M., Le Cerf, D., Picton, L., Rosilio, V., “Enhancement of the solubility and efficacy of poorly water-soluble drugs by hydrophobically-modified polysaccharidederivatives”, *Pharmaceutical Research*, V. 24, n° 12, (December 2007), 2317-2326.
 170. Gao, J., Dennis, J.E., Solchaga, L.A., Goldberg, V.M., Caplan, A.I., “Repair of Osteochondral Defect with Tissue-Engineered Two-Phase Composite Material of Injectable Calcium Phosphate and Hyaluronan Sponge”, *Tissue Engineering*, V. 8, n°5, (July 2004), 827-837.
 171. Rueb, C.J., Zukoski, C.F., “Viscoelastic properties of colloidal gels”, *Journal of Rheology*, V. 41, n° 2, (1997), 197-218.
 172. Tourbin, M., “caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement: Application aux processus d’agrégation et de rupture”, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Toulouse, (Décembre 2006), 10.
 173. Derjaguin, B.V., Landau, L., “The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions”, *Acta Physicochim, URSS*, V. 14, (1941), 633-662.
 174. Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G., “Theory of the stability of lyophobic colloids, 1948”, Amsterdam: Elsevier (2001).

175. Parneix, C., Persello, J., Schweins, R., Cabane, B., "How do colloidal aggregates yield to compressive stress?", *Langmuir*, V. 25, n° 8, (March 2009), 4692-4707.
176. Bacchin, P., "Génie des interactions physico chimiques: Applications à la transformation de la matière molle", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, (Octobre 2006).
177. Israelachvili, J.N., "Intermolecular and surface forces", revised third edition. Academic press, (July 2011).
178. Rowlands, W.N., O'Brien, R.W., "The dynamic mobility and dielectric response of kaolinite particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 175, n° 1, (October 1995), 190-200.
179. Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S.K., Sharma, A.L., Kaur, I., Bharadwaj, L.M., "Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants", *Journal of Colloid Interface Science*, V.328, n°2, (December 2008), 421-428.
180. Yu, J., Grossiord, N., Koning, C.E., Loos, J., "controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution", *Carbon*, V.45, n°3, (March 2007), 618-623.
181. Vaisman, L., Marom, G., Wagner, H.D., "Dispersions of surface-modified carbon nanotubes in water-soluble and water-insoluble polymers", *Advanced Functional Materials*, V.16, n°3, (February 2006), 357-363.
182. Chatterjee, T., Yurekli, K., Hadjiev, V.G., Krishnamoorti, R., "Single walled carbon nanotube dispersions in poly (ethylene oxide)", *Advanced Functional Materials*, V.15, n°11, (November 2005), 1832-1838.
183. Ausman, K.D., Piner, R., Lourie, O., Ruoff, R.S., Korobov, M., "Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B*, V.104, n° 38, (September 2000), 8911-8915.
184. Islam, M.F., Rojas, E., Bergey, D.M., Johnson, A.T., Yodh, A.G., "High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water", *NanoLetters*, V. 3, n°2, (January 2003), 269-273.
185. O'Connell, M.J., Bachilo, S.M., Huffman, C.B., Moore, V.C., Strano, M.S., Haroz, E.H., et al., "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes", *Science* V.297, n° 5581, (July 2002), 593-596.

186. Yurekli, K., Mitchell, C.A., Krishnamoorti, R., “Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes”, *Journal of American Chemical Society*, V. 126, n° 32, (July 2004), 9902–9903.
187. Jiang, L., Gao, L., Sun, J., “Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes”, *Journal of Colloid Interface Science*, V. 260, n°1, (April 2003), 89–94.
188. Hertel, T., Hagen, A., Talalaev, V., Arnold, K., Hennrich, F., Kappes, M., et al., “Spectroscopy of single- and double-wall carbon nanotubes in different environments”, *Nano Letters*, V. 5, n°3, (February 2005), 514–515.
189. Poulin, P., Vigolo, B., Launois, P., “Films and fibers of oriented single-wall nanotubes”, *Carbon*, V.40, n°10, (August 2002), 1741–1749.
190. Steinmetz, J., Glerup, M., Paillet, M., Bernier, P., Holzinger, M., “Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method”, *Carbon*, V. 43, n°11, (September 2005), 2397–2400.
191. Sano, M., Fugami, K., “Role of polymers in fabrication of carbon nanotube fibers using flow-induced condensation method”, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, V. 15, n°2, (2005), 53–58.
192. Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Pailler, R., Journet, C., et al. “Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes”, *Science*, V. 290, n°5495, (November 2000), 1331–1334.
193. Dyke, C.A., Tour, J.M., “Overcoming the insolubility of carbon nanotubes through high degrees of sidewall functionalization”, *Chemistry- A European Journal*, V. 10, n° 4, (February 2004), 812–817.
194. Camponeschi, E., Florkowski, B., Vance, R., Garrett, G., Garmestani, H., Tannenbaum, R., “Uniform directional alignment of single-walled carbon nanotubes in viscous polymer flow”, *Langmuir*, V.22, n°4, (January 2006), 1858–1862.
195. Tan, Y., Resasco, D.E., “Dispersion of single-walled carbon nanotubes of narrow diameter distribution”, *Journal of Physical Chemistry B*, V. 109, n°30, (July 2005), 14454–14460.
196. Matarredona, O., Rhoads, H., Li, Z., Harwell, J.H., Balzano, L., Resasco, D.E., “Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS”, *Journal of Physical Chemistry B*, V. 107, n°48, (November 2003), 13357–13367.

197. Zhang, J., Lee, J.K., Wu, Y., Murray, R.W., “Photoluminescence and electronic interaction of anthracene derivatives adsorbed on sidewalls of single-walled carbon nanotubes”, *Nano Letters*, V. 3, n°3, (February 2003), 403–407.
198. Fernando, K.A.S., Lin, Y., Wang, W., Kumar, S., Zhou, B., Xie, S.Y., et al., “Diminished band-gap transitions of single-walled carbon nanotubes in complexation with aromatic molecules”, *Journal of American Chemical Society*, V. 126, n° 33, (July 2004), 10234–10235.
199. Hedderman, T.G., Keogh, S.M., Chambers, G., Byrne, H.J., “Solubilization of SWNTs with organic dye molecules”, *Journal of Physical Chemistry B*, V. 108, n°49, (November 2004), 18860–18865.
200. Petrov, P., Stassin, F., Pagnouille, C., Jérôme, R., “Noncovalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes by pyrene containing polymers”, *Chemical Communications*, n° 23, (September 2003), 2904–2905.
201. Etika, K.C., Jochum, F.D., Theato, P., Grunlan, J.C., “Temperature controlled dispersion of carbon nanotubes in water with pyrene-functionalized poly(N-cyclopropylacrylamide)”, *Journal of American Chemical Society*, V.131, n°38,(September 2009),13598–13599.
202. Paloniemi, H., Ääritalo, T., Laiho, T., Like, H., Kocharova, N., Haapakka, K., et al., “Water-soluble full-length single-wall carbon nanotube polyelectrolytes: preparation and characterization”, *Journal of Physical Chemistry B*, V.109, n°18, (April 2005), 8634–8642.
203. Tomonari, Y., Murakami, H., Nakashima, N., “Solubilization of single-walled carbon nanotubes by using polycyclic aromatic ammonium amphiphiles in water-strategy for the design of high-performance solubilizers”, *Chemistry - A European Journal*, V. 12, n°15, (May 2006), 4027–4034.
204. Zheng, W., Zheng, Y.F., “Gelatin-functionalized carbon nanotubes for the bioelectrochemistry of hemoglobin”, *Electrochemistry Communications*, V. 9, n° 7, (July 2007), 1619–1623.
205. Bandyopadhyaya, R., Nativ-Roth, E., Regev, O., Yerushalmi-Rozen, R., “Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions”, *Nano Letters*, V. 2, n°1, (2002), 25–28.
206. Iamsamai, C., Hannongbua, S., Ruktanonchai, U., Soottitantawat, A., Dubas, S.T., “The effect of the degree of deacetylation of chitosan on its dispersion of carbon nanotubes”, *Carbon*, V.48, n°1, (January 2010), 25–30.

207. Adsul, M.G., Rey, D.A., Gokhale, D.V., “Combined strategy for the dispersion/dissolution of single-walled carbon nanotubes and cellulose in water”, *Journal of Material Chemistry Communication*, V. 21, n°7, (January 2011), 2054–2056.
208. Bourdiol, F., Mouchet, F., Perrault, A., Fourquaux, I., Datas, L., Gancet, C., et al., “Biocompatible polymer-assisted dispersion of multi-walled carbon nanotubes in water, application to the investigation of their ecotoxicity using *Xenopus laevis* amphibian larvae”, *Carbon*, V. 54, (April 2013), 175–191.
209. Ishibashi, A., Nakashima, N., “Individual Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of Steroid or Sugar Compounds and Their Raman and Near-IR Spectral Properties”, *Chemistry - A European Journal*, V. 12, n° 29, (October 2006), 7595–7602.
210. Witus, L.S., Rocha, J.-D.R., Yuwono, V.M., Paramonov, S.E., Weisman, R.B., Hartgerink, J.D., “Peptides that non-covalently functionalize single-walled carbon nanotubes to give controlled solubility characteristics”, *Journal of Materials Chemistry*, V.17, n° 19 (March 2007), 1909–1915.
211. Floriane, B., “Evaluation de l’écotoxicité de nanotubes de carbone en milieu aquatique à l’aide du modèle amphibien *Xenopus laevis* : synthèse, protocoles d’exposition, détection et dosage”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2013).
212. Flahaut, E., Peigney, A., Bacsa, W.S., Bacsa, R.R., Laurent, C., “CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg, Co, Mo)O catalysts: influence of the proportions of cobalt and molybdenum”, *Journal of Materials Chemistry*, V.14, n°4,(January 2004),646–653.
213. Rogovin, Z.A, Virnik, A.D., Khomiakov, K.P., Laletina O.P., Penenzhik, M.A., “Study of the synthesis of dextran derivatives”, *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, V. 6, n° 3, (January 1972), 569–93.
214. Skender, A., Hadj-Ziane-Zafour, A., Flahaut, E., “Chemical Functionalization of Xanthan gum for the Dispersion of Double-Walled Carbon Nanotubes in Water”, *Carbon*, V.62, (October 2013), 149–156.
215. Bubb, W.A. “NMR spectroscopy in the study of carbohydrates: Characterizing the structural complexity”, *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, V.19A, n°1, (April 2003), 1-19.

216. Duus, J.O., Gotfredsen, C.H., Bock, K., “Carbohydrate structural determination by NMR spectroscopy: Modern methods and limitations”, *Chemical Reviews*, V. 100, n° 12, (November 2000), 4589-4614.
217. Vliegthart, J.F.G., van Halbeek, H., Dorland, L., “The applicability of 500-MHz high-resolution ¹H-NMR spectroscopy for the structure determination of carbohydrates derived from glycoproteins”, *Pure and Applied Chemistry*, V. 53, n°1, (January 2009), 45-77.
218. Bush, C.A., Martin-Pastor, M., “Structure and conformation of complex carbohydrates of glycoproteins, glycolipids, and bacterial polysaccharides,” *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, V. 28, n°1, (June 1999), 269-293.
219. Filippov, M. P., “Practical infrared spectroscopy of pectic substances”, *Food Hydrocolloids*, V.6, n° 1, (May 1992), 115-142.
220. Mendes, A.C., Baran, E.T., Pereira, R.C., Azevedo, H.S., Reis, R.L., “Encapsulation and Survival of a Chondrocyte Cell Line within Xanthan Gum Derivative”, *Macromolecular Bioscience*, V. 12, n° 3, (March 2012), 350-359.
221. Landois, P., “Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l’environnement de nanotubes de carbone” Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2008).
222. Liu, Y., Yu, L., Zhang, S., Yuan, J., Shi, L., Zheng, L., “Dispersion of multi-walled carbon nanotubes by ionic liquid-type geminiimidazolium surfactants in aqueous solution”, *Colloids and Surfaces A*, V. 359, n°1-3, (April 2010), 66-70.
223. Hiemez, P.C., Rajagopalan, R., “Principles of colloid and surface chemistry”, Marcel Dekker, New York, (1997).
224. Clark, M.D., Subramanian, S., Krishnamoorti, R., “Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes”, *Journal of Colloid and Interface Sciences*, V. 354, n°1, (February 2011), 144-151.