

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique

Université Saad Dahlab– Blida



**Faculté de Technologie**

Département de Chimie Industrielle

**Mémoire de projet de fin d'études**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en

Génie des Procèdes Organiques

**OPTION : MATÉRIAUX ET PRODUITS ORGANIQUES INDUSTRIELS**

***Fonctionnalisation chimique de biopolymères (k-Carraghénane et Alginate de sodium) : Caractérisation et application dans la mise en suspension des nanotubes de carbone biparois***

Réalisé par :

**Benyacoub Assia**

Dirigé par :

**M<sup>me</sup>. A. Hadj- Ziane-Zafour**

**Mr. A. Skender**

*Promotion 2012-2013*

## Remerciements

*Avant tout, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'acoordé la force, la patience , le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.*

*Je tiens à remercier très sincèrement ma promotrice **M<sup>me</sup>. Hadj- Ziane-Zafour**. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude, pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensable. Je serai reconnaissante de la confiance qu'elle m'a témoignée. Ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, durant la préparation de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier aussi mon copromoteur **Mr. A. Skendre** pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses précieux conseils scientifiques.*

*Je remercie également les membres du jury ; Président et examinateurs qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement **Mlle Hamidi Nadjia** pour son aide, son accueil et sa serviabilité.*

*J'adresse mes remerciements aussi à tout le personnel de l'institut de chimie industrielle, mes enseignants, les ingénieurs et les techniciens. Avec une mention spéciale pour **Mr. Khodja, Mr. Moulay, Mr. Boutoumi et Mr. Houari**.*

*A ma chère mère, frères et ma sœur et à tous mes amies.*

*Ma promotion 2012/2013 sans exception*

## Dédicaces

*Je voudrais dédier cet humble travail :*

*À la mémoire de mon cher père. À ma chère mère qui ont veillé à ce que je sois ce que je suis devenu maintenant. À mes frères, à ma chère et unique sœur que dieu se protège. Et à toute ma famille*

*À toi Saloua, qui est toujours à mes côtés malgré la distance qui nous éloigne, à toi qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.*

*Ainsi à tous ceux qui me sont chers*

*Chacun par son nom.*

## Résumé:

L'objectif de cette étude est la fonctionnalisation chimique de deux biopolymères (k-carraghénane et alginate de sodium) afin de leur conférer des propriétés amphiphiles.

L'éthérification en phase aqueuse des deux biopolymères est plus prometteuse que l'estérification en phase hétérogène, ceci a été justifié par les analyses spectroscopiques UV/Vis et infrarouge. La fonctionnalisation de l'alginate de sodium s'est avérée meilleure que le K-carraghénane dans les conditions opératoires étudiées.

L'application du k-carraghénane et alginate de sodium fonctionnalisés a montré que les meilleures dispersions homogènes ont été obtenues à pH basique pour une teneur de 0,3% pour une durée de 24 H prescrite pour les études d'écotoxicité.

## Abstract:

The objective of this study is the chemical functionalization of two biopolymers (k-carrageenan and sodium alginate) to confer amphiphilic properties.

The etherification in the aqueous phase of the two biopolymers is more promising than the esterification in heterogeneous phase, this was justified by spectroscopic UV / Vis and infra-red analyzes. Functionalization of sodium alginate proved better than the K-carrageenan in the operating conditions studied.

The application of k-carrageenan and sodium alginate functionalized showed that the best homogeneous dispersions were obtained at basic pH to a level of 0.3% for a period of 24 hours required for ecotoxicological studies.

## المخلص:

الهدف من هذه الدراسة هو التعديل الكيميائي لاثنين من البوليمرات الحيوية (ك - الكاراجينان و الجينات الصوديوم ) لإضفاء خصائص مزدوجة الألفة.

الأثيرة في المرحلة المائية من اثنين من البوليمرات الحيوية هو أكثر واعدة من الأسترة في مرحلة غير المتجانسة, هذا يبرر بالأشعة فوق البنفسجية الطيفية / المرئية والأشعة تحت الحمراء . أثبتت التعديلات من الجينات الصوديوم أفضل من ك - الكاراجينان تحت ظروف التشغيل التي شملتها الدراسة.

تطبيق ك - الكاراجينان و الجينات الصوديوم المعتدلة. أظهرت أن تم الحصول على أفضل التفرق المتجانس في درجة الحموضة الأساسية محتوى من 0.3% لمدة 24 ساعة المطلوبة للدراسات السمية البيئية.

# **Introduction générale**

# **Chapitre I**

## **Partie bibliographique**

# **Chapitre II**

## **Fonctionnalisation des biopolymères**

**Chapitre III**

**Application dans la  
dispersion des nanotubes  
de carbone**

# **Conclusion générale**

## Liste des symboles et abréviations

**AF** : Acides Fluviques

**AH** : Acides Humiques

**CCVD** : dépôt chimique catalytique en phase vapeur (Catalytic Chemical Vapour Deposition)

**CMC** : Carboxyméthylcellulose

**DMA** : N, N-diméthylacetamide

**DWCNT** : Nanotube de Carbone Biparoi (Double Walled Carbon Nanotube)

**GA** : Gomme Arabique

**%m**: Pourcentage massique

**MC** : Méthylcellulose

**CMC** : Carboxyméthylcellulose

**HEC**: Hydroxyéthylcellulose

**HPMC**: Hydroxypropylméthylcellulose

**MWCNT** : Nanotube de Carbone Multi-paroi (Multi-Walled Carbon Nanotube)

**NTC** : Nanotubes de Carbone

**OG** : n-Octyl-b-d-Glucoside

**SWCNT** : Nanotube de Carbone Mono-paroi (Single Walled Carbon Nanotube)

**SC** : Sodium Cholate

**SDBS**: Sodium Dodecylbenzene Sulfonate

**SDS** :Sodium Dodecyl Sulfate

**SDC** : Sodium Deoxycholate

**SMC** : Sucrose Monocholate

**TN-PEG:** poly-(ethylene glycol)

**TW20:** TweenR20

**UV :** Ultra-violet visible

**IR :** Infra-rouge

**h :** heure

**Hz :** Hertz

**DO :** densité optique

# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>(1)</b>
<b>Chapitre I (partie bibliographique) :</b>	
<b>I.A.Les nanotubes de carbone .....</b>	<b>(3)</b>
<b>I.A. 1. Généralités sur les nanotubes de carbone.....</b>	<b>(3)</b>
<b>I. A.1.1.Structure.....</b>	<b>(3)</b>
<b>I. A. 1. 2. Propriétés.....</b>	<b>(5)</b>
<b>I. A. 1.3. Les applications des nanotubes de carbone.....</b>	<b>(6)</b>
<b>I. A. 2. Synthèse.....</b>	<b>(6)</b>
<b>I. A. 2. 1. Différentes méthodes de synthèse des NTC.....</b>	<b>(6)</b>
<b>I. A. 3.Modifications chimiques des nanotubes de carbone .....</b>	<b>(6)</b>
<b>I. A. 3.1.Purification .....</b>	<b>(6)</b>
<b>I. A. 3. 2.Fonctionnalisation .....</b>	<b>(7)</b>
<b>I. A. 4. Mise en suspension des nanotubes de carbone.....</b>	<b>(7)</b>
<b>I. A. 5. Études de la toxicité et de l'écotoxicité des nanotubes de carbone .....</b>	<b>(10)</b>
<b>I. B. Les polysaccharides.....</b>	<b>(10)</b>
<b>I. B. 1. La cellulose .....</b>	<b>(10)</b>
<b>I. B. 1.1. Structure.....</b>	<b>(10)</b>
<b>I. B. 1. 2. Les dérivés de la cellulose.....</b>	<b>(11)</b>
<b>I. B.1. 2.1. Ethérification de la cellulose .....</b>	<b>(11)</b>
<b>I. B.1. 2. 2. L'estérification.....</b>	<b>(12)</b>
<b>I. B. 1. 3. D'autres dérivés d'éther de cellulose.....</b>	<b>(13)</b>
<b>I. B. 1. 3. 1. Méthyle cellulose (MC).....</b>	<b>(13)</b>
<b>I. B.1. 3. 2. Hydroxéthylcellulose(HEC), Hydroxypropyles cellulose(HPC) .....</b>	<b>(13)</b>

<b>I. B.1. 3. 3. Carboxyméthylcellulose(CMC).....</b>	<b>(14)</b>
<b>I. B.1. 4. Propriétés et applications de cellulose.....</b>	<b>(14)</b>
<b>I. B. 2. Amidon.....</b>	<b>(14)</b>
<b>I. B. 2.1. Définition.....</b>	<b>(14)</b>
<b>I. B.2. 2. Structure.....</b>	<b>(14)</b>
<b>I. B. 2. 3. La modification de l'amidon.....</b>	<b>(16)</b>
<b>I. B. 2. 3. 1. Estérification.....</b>	<b>(16)</b>
<b>I. B. 2. 3. 2. Ethérfication.....</b>	<b>(17)</b>
<b>I. B. 2. 3. 2. 1. L'amidon anionique.....</b>	<b>(17)</b>
<b>I.B.2. 3. 2. 2. L'amidon cationique .....</b>	<b>(18)</b>
<b>I. B. 2. 4. Applications.....</b>	<b>(19)</b>
<b>I. C. Les carraghénanes et les alginates .....</b>	<b>(19)</b>
<b>I. C. 1. Origine, structure, extraction.....</b>	<b>(19)</b>
<b>I. C. 1. 1. Les Carraghénanes.....</b>	<b>(19)</b>
<b>I. C. 1. 1. 1. Origine.....</b>	<b>(19)</b>
<b>I. C. 1. 1. 2. Structure.....</b>	<b>(19)</b>
<b>I. C. 1. 1. 3. Extraction.....</b>	<b>(20)</b>
<b>I. C.1. 2. Les alginates.....</b>	<b>(21)</b>
<b>I. C.1. 2.1. Origine.....</b>	<b>(21)</b>
<b>I. C. 1. 2. 2. Structure.....</b>	<b>(21)</b>
<b>I. C.1. 2. 3. Extraction.....</b>	<b>(22)</b>
<b>I. C. 2. Propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>(22)</b>
<b>I. C. 2. 1. Solubilité.....</b>	<b>(22)</b>
<b>I. C.2.1.1. Solubilité des carraghénanes.....</b>	<b>(22)</b>
<b>I. C. 2. 1. 2. Solubilité des alginates.....</b>	<b>(22)</b>
<b>I. C. 2. 2. La viscosité.....</b>	<b>(23)</b>
<b>I. C.2. 2.1. Définition.....</b>	<b>(23)</b>
<b>I. C. 2. 2. 2. Degré de polymérisation.....</b>	<b>(23)</b>

<b>I. C.2. 2. 3. Concentration.....</b>	<b>(23)</b>
<b>I. C. 2. 2. 4.Température.....</b>	<b>(24)</b>
<b>I. C. 2. 2. 5. pH.....</b>	<b>(24)</b>
<b>I. C. 2. 2. 6. Concertation de la solution en sels .....</b>	<b>(24)</b>
<b>I. C. 2. 3. Gélification.....</b>	<b>(24)</b>
<b>I. C. 2. 3. 1. Gélification des carraghénanes.....</b>	<b>(25)</b>
<b>I. C. 2. 3. 2. Gélification des alginates.....</b>	<b>(26)</b>
<b>I. C. 3.Toxicité.....</b>	<b>(27)</b>
<b>I. C. 4. Application.....</b>	<b>(27)</b>
 <b>Chapitre II (fonctionnalisation des polymères) :</b>	
<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>(28)</b>
<b>II.2.1. Produits.....</b>	<b>(28)</b>
<b>II.2.1. 2. Appareillage.....</b>	<b>(28)</b>
<b>II. 3. Méthodes expérimentales.....</b>	<b>(29)</b>
<b>II.3.1. Fonctionnalisation en phase hétérogène.....</b>	<b>(29)</b>
<b>II.3.2. Fonctionnalisation en phase aqueuse.....</b>	<b>(31)</b>
<b>II. 4. Mécanismes d'estérification des polysaccharides.....</b>	<b>(33)</b>
<b>II.4.1. Mécanisme d'estérification du k-carraghénane.....</b>	<b>(33)</b>
<b>II.4.2 .Mécanisme d'estérification d'alginate de sodium.....</b>	<b>(33)</b>
<b>II.4.3.Mécanisme d'éthérification du K-carraghénane.....</b>	<b>(34)</b>
<b>II.4.4. Mécanisme d'éthérification d'alginate de sodium.....</b>	<b>(34)</b>
<b>II. 5. Caractérisations des polysaccharides fonctionnalisés.....</b>	<b>(35)</b>
<b>II. 5. 1. Point de fusion.....</b>	<b>(35)</b>
<b>II. 5. 2. Spectrophotométrie UV-Visible.....</b>	<b>(35)</b>
<b>II. 5. 2. 1.Spectre UV-Visible du k-carraghénane modifié en phase hétérogène.....</b>	<b>(35)</b>

II. 5. 2. 2.Spectre UV-Visible de l’alginate modifié en phase hétérogène.....	(36)
II. 5. 2. 3.Spectre UV-Visible du k-carraghénane modifié en phase aqueuse.....	(36)
II. 5. 2. 4. Spectre UV-Visible d’alginate modifié en phase aqueuse.....	(37)
II. 5. 3. Analyse Infra-rouge(FTIR).....	(38)
II. 5. 3. 1. k-carraghénane fonctionnalisé en phase hétérogène.....	(38)
II. 5. 3. 2.Alginate de sodium fonctionnalisé en phase hétérogène.....	(38)
II. 5. 3. 3.k-carraghénane fonctionnalisé en phase aqueuse.....	(39)
II. 5. 3. 4. Alginate de sodium fonctionnalisé en phase aqueuse.....	(40)

**Chapitre III(Application dans la dispersion des nanotubes de carbone) :**

III. La dispersion des NTC dans l’eau par utilisation des polysaccharides.....	(42)
III. 1. Introduction.....	(42)
III. 2. Étude expérimentale et observations visuelles.....	(42)
III. 2.1.Dispersion des NTC par utilisation de biopolymère natif (phase hétérogène) .....	(42)
III. 2.1.1.Protocole.....	(42)
III. 2.1.2.Mesure de Densité optique.....	(44)
III. 2.1.3. Etude de l’influence du pH.....	(47)
III. 2.1.3.1. Alginate de sodium.....	(47)
III. 2.1.3.2. k-carraghénane fonctionnalisé.....	(49)
Conclusion générale .....	(52)

## Liste des figures, schémas et tableaux

---

### Liste des figures

- Figure I. 1 :** Représentations (a) d'un feuillet graphène; (b) d'un NTC monoparoi fermé par deux demi-fullerènes ; (c) du fullerène C<sub>60</sub>.....(3)
- Figure I. 2 :** (d) Représentation des paramètres géométriques d'un nanotube de carbone. (e) les différents types de nanotube de carbone.....(4)
- Figure I. 3 :** Représentations schématiques d'un nanotube de carbone (f) biparoi (DWNT) et (g) multiparoi(MWNT).....(5)
- Figure I. 4 :** Evolution de la surface spécifique des NTC en fonction du nombre de parois et du diamètre.....(5)
- Figure I. 5 :** Schéma d'un nanotube avant purification et d'un nanotube après purification.....(7)
- Figure I. 6 :** Structure de la cellulose.....(10)
- Figure I. 7 :** Structure chimique de l'amylose.....(15)
- Figure I. 8 :** Structure chimique de l'amylopectine.....(15)
- Figure I. 9 :** Les différents motifs saccharidiques qu'on trouve dans les carraghénanes.....(20)
- Figure I. 10 :** Présentation d'une structure d'alginate.....(21)
- Figure I. 11:** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.....(23)
- Figure I. 12:** Représentation schématique des différentes étapes de la gélification.....(25)
- Figure I. 13 :** Gélification des alginates. Modèle de la boîte à œufs.....(26)
- Figure II.1 :** Dispersion du k-carraghénane/alginate de sodium en phase organique.....(29)
- Figure II.2 :** Montage expérimental du réacteur de modification en phase organique du k-carraghénane/ alginate de sodium.....(30)
- Figure II. 3 :** Etape d'activation de l'alginate de sodium/k-carraghénane avec EPH.....(31)
- Figure II.4:** Montage de la fonctionnalisation chimique de l'alginate de sodium/k-carraghénane par le phénol.....(32)
- Figure II.5 :** Spectre UV/VIS du k-carraghénane modifié.....(35)

## Liste des figures, schémas et tableaux

---

<b>Figure II.6 :</b> Spectre UV/VIS d'alginate de sodium modifié.....	(36)
<b>Figure II.7:</b> Spectre UV/VIS du k-carraghénane modifié.....	(37)
<b>Figure II. 8:</b> Spectre UV/VIS d'alginate de sodium modifié.....	(37)
<b>Figure II. 9:</b> Spectre IR du k-carraghénane natif (bleu) et d'un k-carraghénane modifié (rose).....	(38)
<b>Figure II. 10:</b> Spectre IR de l'alginate de sodium natif (bleu) et de l'alginate de sodium modifié (rose).....	(39)
<b>Figure II.11:</b> Spectre IR du k- carraghénane natif (bleu) et d'un k-carraghénane modifié (rose).....	(40)
<b>Figure II.12:</b> Spectre IR de l'alginate de sodium natif (bleu) et de l'alginate de sodium modifié (rose).....	(40)
<b>Figure III. 1 :</b> Image MET des NTC synthétisés au CIRIMAT.....	(42)
<b>Figure III. 2 :</b> Comparaison de la stabilité des différentes concentrations des couples NTC/ biopolymère (carraghénane/alginate) natif pendant 24h.....	(44)
<b>Figure III. 3:</b> Variation des densités optiques au cours du temps pour le k-carraghénane et alginate de sodium à l'état natif et fonctionnalisé.....	(45)
<b>Figure III. 4 :</b> Comparaison de la stabilité des différentes concentrations des couples NTC /alginate de sodium et NTC/k-carraghénane fonctionnalisé pendant 24h.....	(46)
<b>Figure III. 5 :</b> Evolution de l'absorbance à 850nm des suspensions de NTC dans des solutions de différentes concentrations d'alginate de sodium fonctionnalisé, sur 24 heures à pH=12.....	(48)
<b>Figure III. 6 :</b> (a) Photo de l'insolubilité des NTC dans l'eau, (b) Photo de la dispersion du NTC par l'alginate de sodium fonctionnalisé (0,3%) à pH=12.....	(48)
<b>Figure III. 7:</b> Evolution de l'absorbance à 850nm des suspensions de NTC dans des solutions de différentes concentrations d'alginate de sodium fonctionnalisé, sur 24 heures à pH=1.....	(49)
<b>Figure III.8 :</b> Evolution de l'absorbance à 850nm des suspensions de NTC dans des solutions	

## Liste des figures, schémas et tableaux

---

de différentes concentrations k-carraghénane fonctionnalisé, sur 24 heures à  
pH=12.....(50)

**Figure III. 9:** Evolution de l'absorbance à 850nm des suspensions de NTC dans des solutions  
de différentes concentrations k-carraghénane fonctionnalisé, sur 24 heures à  
pH=1.....(50)

### Liste des schémas

**Schéma I.1:** Réaction générale d'éthérisation de la cellulose.....(11)

**Schéma I. 2 :** Réaction générale d'estérisation de la cellulose.....(11)

**Schéma I. 3 :** Ethérisation de cellulose.....(12)

**Schéma I. 4 :** Schéma de synthèse des esters de cellulose à partir de dérivés d'acide.....(12)

**Schéma I. 5:** Principaux groupements intervenant dans la modification de l'amidon et de ses  
dérivés.....(16)

**Schéma I. 6:**Acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin.....(16)

**Schéma I. 7 :** Estérisation de l'amidon par le dihydrogénophosphate de sodium.....(17)

**Schéma I. 8:**Ethérisation de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique.....(17)

**Schéma I. 9 :** Anionisation de l'amidon par l'acide succinique.....(18)

**Schéma I. 10:** Cationisation de l'amidon par le QUAB<sup>®</sup> 188 en présence de NaOH .....(18)

### Liste des tableaux

**Tableau I.1 :** Composition des différents carraghénanes.....(20)

## Conclusion générale

---

*Les travaux menés à bien au cours de cette étude ont abouti à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans le domaine de la chimie verte qui se base sur l'utilisation des produits naturels.*

*En effet, la fonctionnalisation des deux biopolymères (k-carraghénane et alginate de sodium) ; obtenus à partir de certaines variétés d'algues, par estérification et éthérisation en a permis l'élaboration de produits amphiphiles avec de nouvelles propriétés de surface, ceci a été mis en évidence par des analyses spectroscopiques qui ont montré une bonne absorption dans le domaine UV et l'identification des groupements caractéristiques par infrarouge.*

*Plusieurs voies d'application mettant en relief les capacités dispersantes et émulsionnantes résultant de leur amphiphilie par insertion de nouveaux groupements à leur surface*

*Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à une application spécifique aux études écotoxicologiques, il s'agit de la mise en suspension des nanotubes de carbone connus pour leur caractère hydrophobe dans l'eau et les solvants organiques.*

*Dans ce contexte, des essais préliminaires ont montré que les deux biopolymères fonctionnalisés semblent très prometteurs pour une telle application en optimisant les conditions opératoires adéquates, plusieurs remarques ont été soulevées dans ce contexte :*

- *L'utilisation des moyens mécaniques d'agitation de sodium tels que les ultrasons est fortement recommandée avant l'introduction de l'agent chimique de dispersion, cette étape va permettre de casser les gros agrégats de NTC suite à leur synthèse.*
- *A trop basse concentration en biopolymère, les NTC ne se maintiennent pas stables en suspension vu qu'il n'y a pas suffisamment de biopolymère pour compenser efficacement les attractions de Van der Waals.*
- *Le pH basique favorise la stabilité des dispersions pour la durée préconisée, pour une concentration de 0,3 % en alginate de sodium, la dispersion préserve toujours son homogénéité depuis 15 jours.*
- *La caractérisation des dispersions par mesure des densités optiques est un moyen nécessaire qui peut confirmer les observations visuelles. En effet, une absorbance qui demeure quasi-constante pendant 24 h peut renseigner sur l'absence de sédimentation.*

## Conclusion générale

---

*Ces résultats ont ouvert la voie à d'autres travaux qui sont actuellement en cours pour trouver les bonnes conditions opératoires pour la mise en suspension des nanotubes de carbone biparois ; il s'agit de :*

- ✓ La caractérisation judicieuse des biopolymères fonctionnalisés par mesures des tensions de surface, l'identification des groupements insérés par des techniques plus précises à savoir la CGMS et la RMN.*
- ✓ Justifier la stabilité de la suspension par mesures du potentiel zéta, des viscosités, de la granulométrie et l'influence des paramètres physico-chimiques à savoir l'influence du pH et l'ajout de sel.*
- ✓ Des applications dans les études écotoxicologiques en utilisant la suspension stabilisée par ces biopolymères fonctionnalisés comme milieu de vie des amphibiens.*

*Enfin, d'autres domaines d'application des biopolymères fonctionnalisés sont envisagés à savoir l'agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique etc....*

## I. A. Les nanotubes de carbone :

### I. A. 1. Généralités sur les nanotubes de carbone :

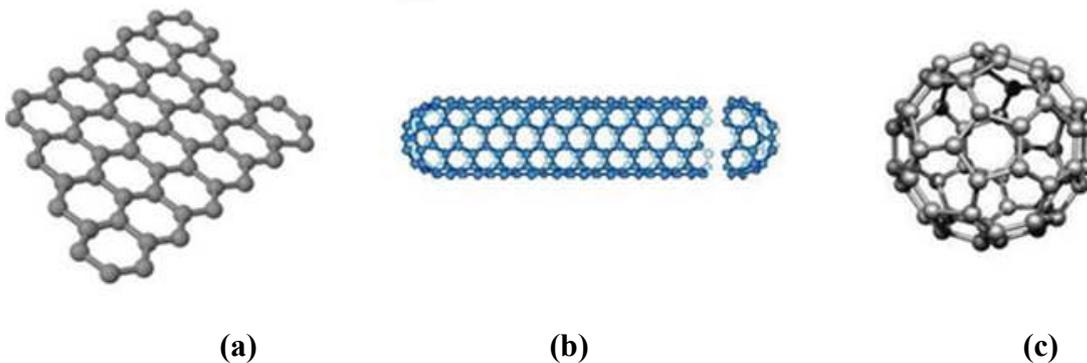
Elément chimique parmi les plus abondants, le carbone est à la base de presque tous les composants essentiels à la vie, comme l'ADN, les protéines et les huiles. Cependant il n'existe que sous deux formes pures à l'état naturel: le graphite et le diamant [3,4].

Depuis leur découverte par Iijima en 1991 [5], les nanotubes de carbone (NTC) suscitent un grand intérêt scientifique du fait de leurs propriétés exceptionnelles qui engendrent un grand intérêt de recherche dans le monde entier.

#### I. A.1.1. Structure :

Le diamètre moyen des NTC varie du nanomètre (NTC monoparoi) à quelques dizaines de nanomètres (NTC multiparois) et leur longueur de quelques microns à quelques centaines de microns, leur conférant ainsi un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) extrêmement élevé ( $10^3$ -  $10^5$ ). Ils sont ainsi considérés comme des objets monodimensionnels [6].

Il est possible de décrire simplement la structure d'un NTC comme un feuillet de graphène (**Figure I.1 (a)**) enroulé sur lui-même, formant un cylindre creux (**Figure I.1 (b)**) fermé à ses extrémités par des demi-fullerènes ou des structures plus complexes (exemple de fullerène :  $C_{60}$ , **Figure I.1 (c)**) [7].



**Figure I.1** : Représentations **(a)** d'un feuillet graphène; **(b)** d'un NTC monoparoi fermé par deux demi-fullerènes ; **(c)** du fullerène  $C_{60}$ .

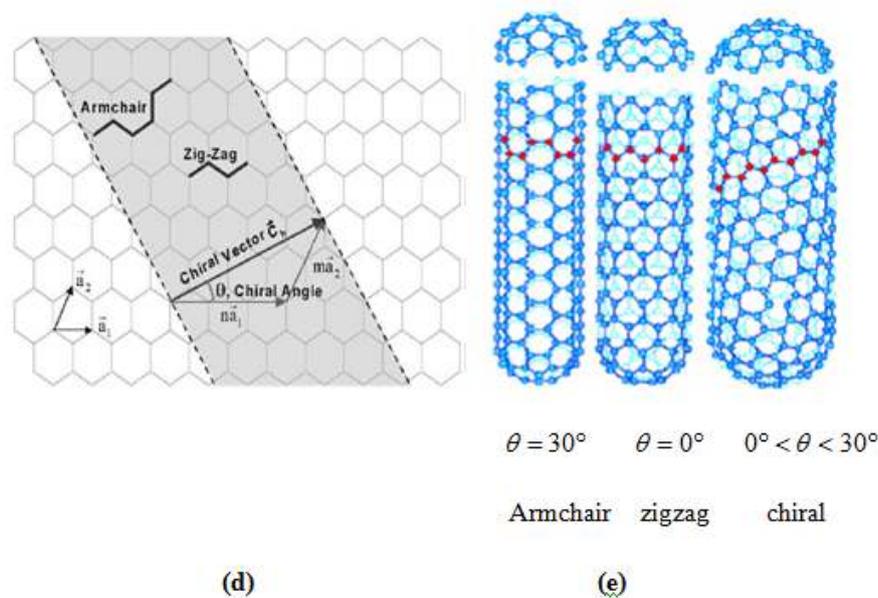
L'hybridation des atomes de carbone d'un NTC idéal, est  $sp^2$  et chaque atome de carbone présente une liaison double et deux simples avec les atomes voisins. Un NTC monoparoi (SWCNT) est constitué d'un feuillet de graphène enroulé. Selon la façon dont le feuillet est enroulé ceci engendre la formation de NTC de type zigzag, armchair ou chiral (**Figure I. 2**).

Les NTC multiparois (MWCNT) sont constitués de tubes concentriques de NTC monoparois reliés entre eux par des liaisons de Van der Waals.

Les nanotubes de carbone double-parois (DWCNT) constituent une classe particulière de (MWCNT) [8, 9].

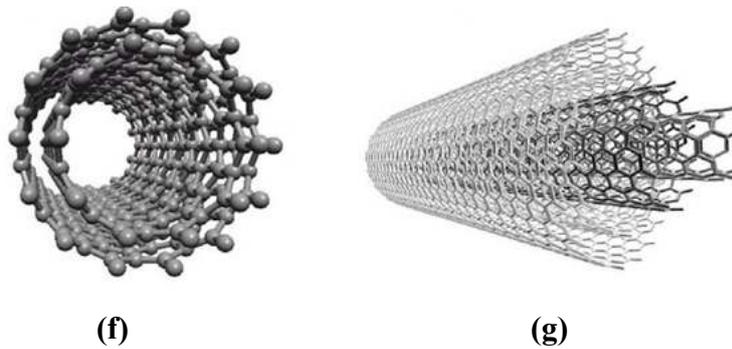
La structure du NTC est définie par un vecteur chiral ( $\vec{C}_h$ ) qui s'exprime dans la base du feuillet graphène à l'aide de deux indices entiers n et m :  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  (**Figure I. 2**). Le vecteur chiral définit, par rapport à l'axe du tube, un angle  $\theta$ , appelé angle chiral, qui détermine l'hélicité du NTC. Les valeurs des entiers n et m permettent de classer les NTC en différents types :

- Si  $m = 0$ , le NTC est dit de type zigzag.
- Si  $m = n$ , le NTC est dit de type armchair.
- Dans les autres cas les NTC sont dits chiraux [7-10].



**Figure I. 2 :** (d) Représentation des paramètres géométriques d'un nanotube de carbone. (e) les différents types de nanotube de carbone [11, 12,13].

Un NTC peut être composé d'une paroi unique, on parle de NTC monoparois (SWNT pour "single-walled", **Figure I. 1 (b)**), ou de plusieurs parois concentriques et on parle alors de NTC multiparois (MWNT pour "multiwalled", **Figure I. 3 (g)**). Les NTC double parois ou biparois (DWNT pour "double-walled", **Figure I. 3 (f)**) sont un cas particulier à la frontière entre les SWNT et les MWNT en général.



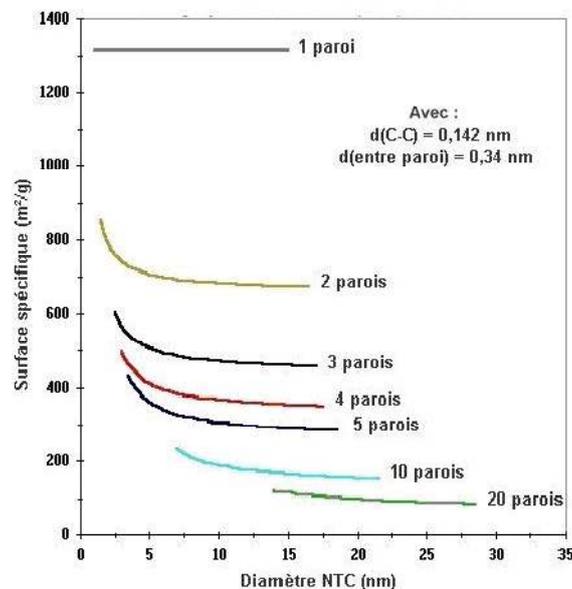
**Figure I. 3** : Représentations schématiques d'un nanotube de carbone **(f)** biparois (DWNT) et **(g)** multiparois(MWNT).

### I. A. 1. 2. Propriétés :

Les NTC présentent une grande surface spécifique qui dépend essentiellement du nombre de parois et du diamètre et qui peut atteindre une valeur de  $1315 \text{ m}^2/\text{g}$  quand ils sont monoparois, isolés et fermés. Cette valeur décroît avec le nombre de parois et à un moindre degré le diamètre des nanotubes [14].

Les propriétés électriques des NTC dépendent de leur structure. Ils sont métalliques ou semi-conducteurs. Le gap de SWNT semi-conducteur diminue quand le diamètre augmente [15].

Les NTC possèdent une conductibilité thermique longitudinale très élevée et une grande stabilité à haute température.



**Figure I. 4** : Evolution de la surface spécifique des NTC en fonction du nombre de parois et du diamètre [16].

**I. A. 1. 3. Les applications des nanotubes de carbone :**

Les applications à base de nanotubes peuvent intervenir dans de nombreux domaines mécaniques, électroniques, médicaux, textiles et militaires [17, 18, 19, 20, 21].

**I. A. 2. Synthèse :****I. A. 2. 1. Différentes méthodes de synthèse des NTC :**

Les synthèses des NTC se réalisent principalement selon trois voies : l'arc électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique en phase vapeur (CCVD, pour "Catalytic Chemical Vapour Deposition").

Par la méthode de l'arc électrique, les MWNT sont fabriqués courts et rigides entre deux électrodes de graphite et des SWNT en présence de catalyseur dans les électrodes [22].

L'ablation laser constitue une autre voie de synthèse de NTC par vaporisation d'une cible de graphite par un faisceau laser. Des MWNT sont synthétisés à partir d'une cible en graphite pur. Des SWNT peuvent être obtenus à partir d'une cible en graphite contenant également des métaux (par exemple : Co/Ni, Co, Ni, Co/Pt, Ni/Pt, Co/Cu). Le rendement et la qualité des échantillons sont meilleurs que dans le cas de l'arc électrique. Cette méthode présente cependant deux inconvénients majeurs : son coût et la difficulté de contrôle des paramètres expérimentaux.

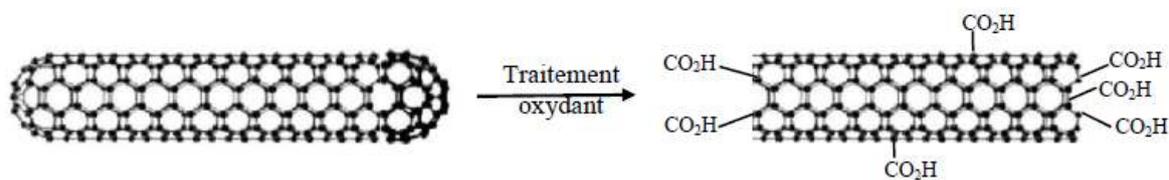
Le dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) est une voie permettant de synthétiser des nanofibres, des MWNT ou des SWNT selon les conditions opératoires et les catalyseurs utilisés. Cette méthode permet aussi la synthèse de NTC à grande échelle. C'est la technique principale pour la synthèse industrielle des NTC.

**I. A. 3. Modifications chimiques des nanotubes de carbone :****I. A. 3.1. Purification :**

Les échantillons de NTC bruts de synthèse contiennent en général des espèces carbonées autres que des NTC, telles que du carbone amorphe, des nanofibres de carbone et des nanoparticules métalliques. Plusieurs méthodes d'élimination du catalyseur et/ou du support en modifiant au minimum les propriétés NTC sont disponibles, par voie sèche ou humide.

Par voie sèche, la purification des NTC peut s'effectuer par chauffage d'une poudre de NTC sous atmosphère contrôlée. Cette étape est souvent suivie d'un lavage acide. L'air, l'oxygène, la vapeur d'eau sont les méthodes les plus utilisées. Le lavage ultérieur par HCl des échantillons ainsi traités permet aussi d'éliminer les métaux résiduels.

Dans le cas de la voie humide, les NTC sont traités par une solution acide et oxydante, par exemple de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KCr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou encore d'un mélange de ces différentes solutions. Il n'y a pas de technique universelle, elles dépendent fortement de chaque échantillon et de sa méthode d'élaboration [23].



**Figure I. 5 :** Schéma d'un nanotube avant purification et d'un nanotube après purification [11].

### I. A. 3. 2. Fonctionnalisation :

La fonctionnalisation des DWNT permet de modifier uniquement les propriétés de la paroi externe sans toucher à la paroi interne, ce qui devrait permettre de conserver la majeure partie de leurs propriétés. Nous distinguons deux types de fonctionnalisation.

En ce qui concerne la fonctionnalisation covalente, divers traitements oxydants ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ...etc.) peuvent attaquer les extrémités ainsi que les défauts de structure à la surface des NTC. Ils endommagent donc les NTC tout en greffant des groupements chimiques oxygénés (-OH, -COOH..... etc.) qui pourront servir de point d'ancrage pour une fonctionnalisation covalente ultérieure. L'halogénéation: les cyclo-additions, ou les additions radicalaires peuvent aussi permettre une fonctionnalisation covalente des NTC. La fonctionnalisation covalente des NTC modifie leurs propriétés électroniques, leurs comportements vis-à-vis des solvants ainsi que leurs propriétés mécaniques (fragilisation).

La fonctionnalisation non-covalente est basée sur l'adsorption ( $\pi$ -  $\pi$  stacking). Cette approche est utilisée essentiellement pour la séparation des faisceaux de NTC et la préparation de suspensions de NTC, ainsi que pour la réalisation de matériaux composites. Différentes molécules peuvent ainsi s'adsorber de façon non-covalente à la surface des NTC : des polymères, des composés aromatiques, des tensioactifs ou des biomolécules [24].

### I. A. 4. Mise en suspension des nanotubes de carbone :

Les NTC sont intrinsèquement hydrophobes, s'agglomèrent et sédimentent rapidement dans l'eau et la plupart des solvants. Il est souvent nécessaire de disposer de suspensions stables de NTC. Cette stabilisation est généralement obtenue par l'ajout d'un tensioactif. Selon l'utilisation des NTC, en biologie par exemple, le choix de tensioactifs peut être restreint (par exemple absence de toxicité).

Dans le contexte de l'étude de l'écotoxicité des NTC, une suspension stable et homogène permet l'amélioration des conditions d'exposition et la reproductibilité des expériences. Dans le cas de la mise en suspension de NTC hors applications biologiques, le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) et le Sodium Dodecylbenzene Sulfonate (SDBS), sont les tensioactifs les plus employés [22].

De nombreux tensioactifs peuvent être utilisés pour les tests de toxicité tels que des polymères (Pluronic® F127, F108, L61, L92), les "Tween®" 20, 60 et 80, des peptides, des protéines, de l'albumine (notamment bovine (BSA)), des tensioactifs cationiques (chlorures), de l'ADN. Il existe quatre tensioactifs: la gomme arabique (GA), les acides humiques (AH), la carboxyméthylcellulose (CMC) et le Tween® 20 (TW20).

Dans les travaux d'Ishibashi et *al* [25], de nombreux bio-tensioactifs ont été étudiés. Il a été montré que les micelles aqueuse anioniques de cholate (dans le cas du sodium cholate (SC), du sodium deoxycholate (SDC)) ont un pouvoir de dispersion plus fort que les micelles non anioniques (comme le sucrose monocholate (SMC), le n-octyl-b-d-glucoside (OG)) dans l'eau.

Elgrabli et *al* [26], ont étudié l'effet de la présence d'albumine (de sérum bovin, BSA) sur la suspension aqueuse de MWNT, et ont comparé en phase aqueuse le Fetal Calf Serum (FCS) et le Tween 80 à différentes concentrations. Les NTC sont tout d'abord dilués dans une solution de NaCl à 0,9%. En présence des tensioactifs, la suspension est dispersée aux ultrasons (2 min, 40W). Une suspension stable de concentration supérieure à 0,5mg/ml est obtenue en utilisant la BSA à 0,5mg/ml. L'effet du pH sur la stabilité de suspensions de SWNT dispersés par la BSA est décrit par Eran et *al*. [27]. Ils mettent en évidence le rôle de la charge de la protéine en fonction du pH et concluent qu'une charge nulle de la protéine conduit aux meilleurs résultats.

Glory et *al* [28], décrivent la préparation d'une suspension stable de NTC en deux étapes: la rupture des agglomérats par procédé mécanique en utilisant les ultrasons, puis la stabilisation de la suspension. La gomme arabique (GA) est utilisée avec pour la dispersion aux ultrasons (750W) de MWNT. La concentration de NTC obtenue est inférieure à 3 %, et la suspension dispersée pendant 50 min aux ultrasons est stable pendant au moins 5 jours. Un découpage des NTC est mis en évidence.

Reto et *al* [29], ont préparé des suspensions de SWNT à 0,5 mg/ml à l'aide d'ADN. par ajout de chitosane des suspensions stabilisées à 5mg/ml ont été préparées (SWNT : chitosane = 1 : 10) et d'autre systèmes tensioactif/NTC (avec 0,5 mg/ml de SWNT pour 5 mg/ml de tensioactif) ont été décrits. Les suspensions sont dispersées pendant 2h aux ultrasons dans un bain de glace.

Les polymères conjugués, l'ADN et les peptides ont été signalés comme étant bons agents dispersants [30]. Les peptides permettent de combiner dispersion et fonctionnalisation grâce à la large série de peptides disponibles. Une certaine sélectivité vis-à-vis du diamètre des NTC a été mise en évidence. De plus, la réticulation covalente des résidus cystéine entre les peptides améliore la stabilité des suspensions aqueuses de SWNT.

Une nouvelle molécule amphiphile polymère pour disperser les NTC dans l'eau, un oligothiophène terminé par un poly-(éthylène glycol) (TN-PEG), a été synthétisée par Lee et *al* [31]. Le TN-PEG est adsorbé sur la surface des NTC via la forte interaction de type  $\pi$ -stacking. Les NTC (SWNT et MWNT) sont ensuite bien dispersés individuellement ou bien en tant que faisceaux de 2 à 10 NTC. Une comparaison a été réalisée avec des tensioactifs commerciaux comme le F127 et le SDS. La capacité à maintenir les NTC en suspension dans l'eau grâce à ce polymère est très importante, mais sa toxicité est inconnue.

Des essais de stabilisation à partir de matières organiques naturelles (acides humiques (AH) et acides fulviques (AF)) ont été entrepris par Huyng et *al* [32], sur des MWNT. L'eau utilisée provenait de la rivière Suwannee (Floride, USA). La présence de matière organique en forte concentration dans cette eau ne permet pas de maintenir la totalité des NTC en suspension mais cependant la concentration en NTC mesurée varie entre 0,6 et 6,9 mg/l pour des concentrations cibles allant de 50 à 500 mg/l. Une eau reconstituée de composition proche de celle de l'eau de rivière permet la suspension de MWNT en quantité similaire à celle de l'eau de rivière. Dans ces deux cas, la quantité de MWNT maintenus en suspension est tout de même supérieure à celle obtenue en présence de SDS (solution à 1 %) ou d'une eau sans matières organiques.

Lisunova et *al* [33]. Ont étudié la stabilité de MWNT en suspension aqueuse en présence de tensioactif non ionique, le Triton X-305. Une forte influence du tensioactif sur la stabilité du colloïde est observée. La suspension devient visuellement plus homogène et stable lorsque la concentration (mol/l) du tensioactif atteint la concentration massique en MWNT.

L'étude de la stabilité de suspensions aqueuses de NTC en utilisant le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) comme tensioactif a été décrite dans plusieurs rapports. Le mécanisme d'action du CTAB pour la stabilisation de suspensions aqueuses de NTC est expliqué ainsi : forte adsorption des molécules de CATB sur les NTC, et orientation favorable des chaînes aliphatiques selon l'axe des NTC lorsque leur diamètre est faible. L'ajout de CTAB à une suspension aqueuse de MWNT augmente beaucoup le potentiel zêta [34] (effet stabilisateur).

Takahashi et al. Sont parvenus à stabiliser 250 mg/l de SWNT dans de l'eau à l'aide de CMC (carboxyméthylcellulose) à 1 g/l [35].

### I. A. 5. Études de la toxicité et de l'écotoxicité des nanotubes de carbone :

De nombreux articles ont été publiés au sujet de la toxicité des NTC. Différentes morphologies de NTC ont été étudiées chez l'animal, ou chez l'homme à partir de cultures cellulaires. Certains signes de cytotoxicité (mortalité, diminution de la viabilité cellulaire, réponses inflammatoires et stress oxydatif) ont été observés. Les études d'écotoxicité de NTC sont réalisées au niveau aquatique, dans le sol et chez les plantes. A l'heure actuelle, les résultats sont souvent contradictoires [36]. Les travaux réalisés en collaboration avec le CIRIMAT indiquent que les NTC ont une certaine affinité avec les molécules biologiques [37].

Les travaux réalisés au niveau environnemental sont beaucoup plus restreints. Les travaux réalisés se sont jusqu'à présent focalisés sur le compartiment aquatique (poissons [38]), et en particulier sur les amphibiens qui représentent de bons indicateurs de l'état de ce milieu.

### I. B. Les polysaccharides :

#### I. B. 1. La cellulose :

La cellulose est un polymère de la famille des polysaccharides. Elle représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. La cellulose est l'élément constitutif majeur du bois et est aussi le constituant majoritaire du coton, le lin, le chanvre et d'autres plantes [39].

##### I. B. 1.1. Structure :

La cellulose est un polymère de la famille des hydrates de carbone. Elle est constituée par un enchaînement de monomères cellobiose formé de deux molécules de  $\beta$ -glucose. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3, et 6, une liaison  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4) et une conformation chaise pour garantir une meilleure stabilité. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde.

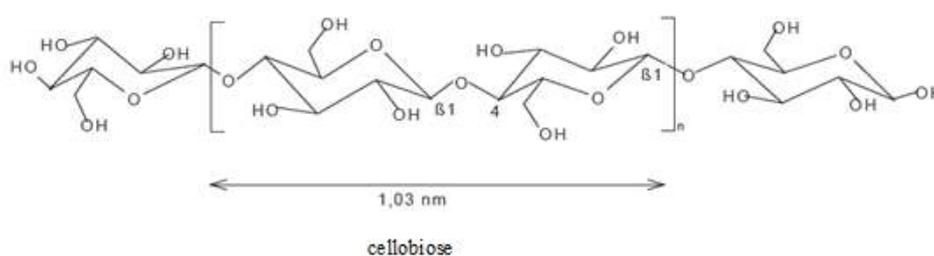
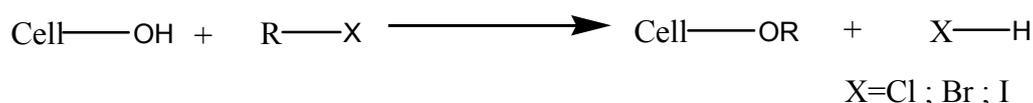
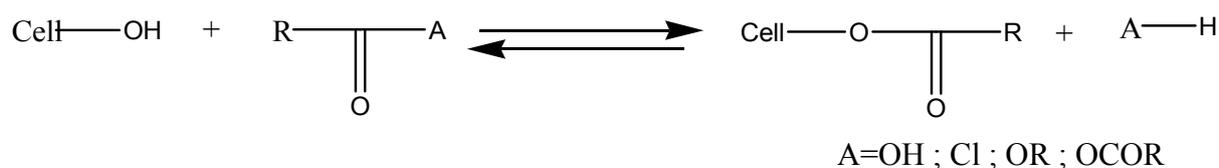


Figure I. 6 : Structure de la cellulose.

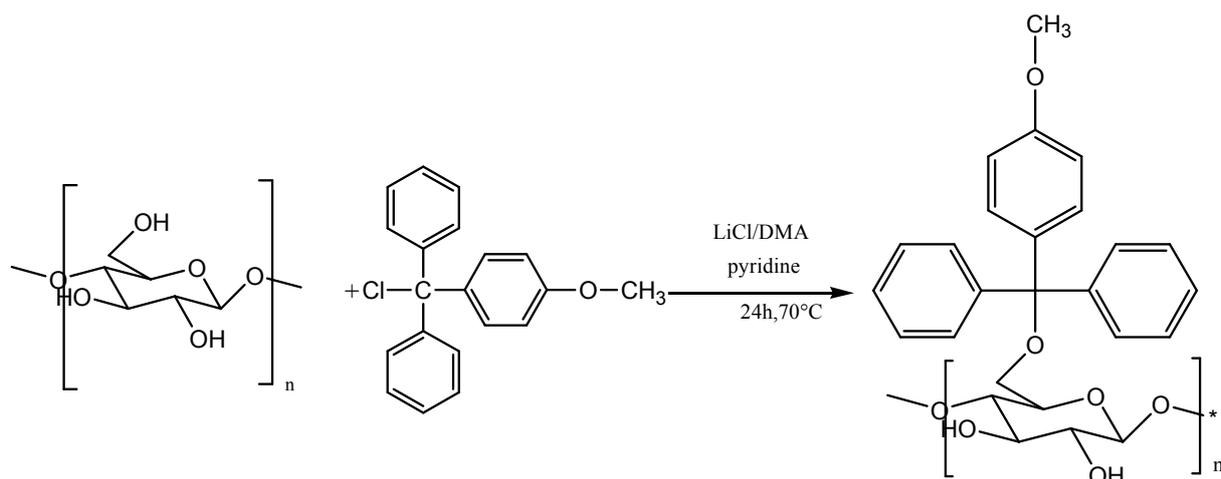
**I. B. 1. 2. Les dérivés de la cellulose :**

Les dérivés de la cellulose jouent un rôle capital dans bon nombre de domaines industriels (textiles [40], peintures [41], vernis [42]...) ainsi que dans la recherche, notamment en chimie organique (phases stationnaires chirales pour chromatographie [43] ...). Les deux voies les plus répandues pour fonctionnaliser la cellulose sont l'éthérisation et l'estérification (**Schéma I.1** et **Schéma I. 11**).

**Schéma I.1:** Réaction générale d'éthérisation de la cellulose.**Schéma I. 2 :** Réaction générale d'estérification de la cellulose.**I. B.1. 2.1. Ethérisation de la cellulose :**

La cellulose peut être éthérisée par un grand nombre d'halogénures. Parmi ces halogénures on peut distinguer trois grandes familles : les halogénures de n-alkyles [44-46-49], les chlorures aromatiques[47, 48, 49, 50](**schéma I. 3**) et les dérivés de l'acide chloroacétique.[44, 45]De même, il est possible de synthétiser des carbamates de cellulose qui peuvent être aromatiques[48, 49]linéaires ou cycliques[43].

**Exemple (1):** L'éthérisation de la cellulose se fait par 4-méthoxytriphenylchloromethane en présence de pyridine.

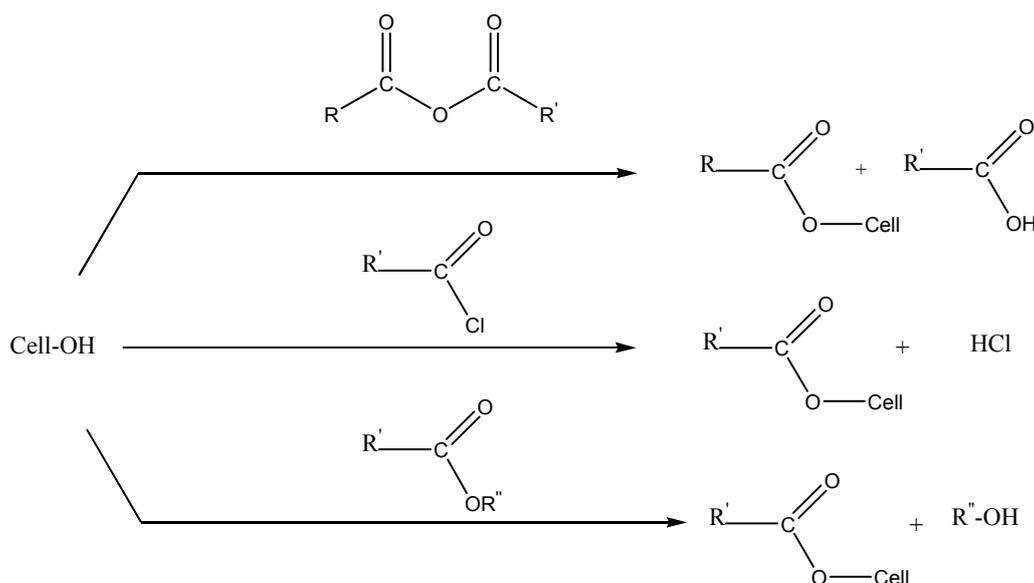


**Schéma I. 3** : Ethérisation de cellulose.

Le système de solvant utilisé pour la dissolution de la cellulose est le LiCl/DMA car il a l'avantage de ne pas dégrader la cellulose, et de ne pas limiter les réactions chimiques applicables au système. De plus il permet d'obtenir des solutions de cellulose très concentrées.

#### I. B.1. 2. 2. L'estérification:

L'estérification est l'une des réactions les plus appliquées sur la cellulose pour former préférentiellement l'ester, la réaction est le plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide : anhydride d'acide, chlorure d'acide ou encore (schéma I. 4), ou avec des agents contenant des insaturations comme le sulfure de carbone, l'isocyanate de phényle et l'urée [51, 52,53].



**Schéma I. 4** : Schéma de synthèse des esters de cellulose à partir de dérivés d'acide.

**I.B. 1. 3. D'autres dérivés d'éther de cellulose :**

A partir de la cellulose, on peut préparer plusieurs dérivés hydrosoluble tels que la méthylcellulose (MC), la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxyéthylcellulose (HEC), l'hydropropylcellulose (HPC), ou encore l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). certains de ces drivés ont des propriétés tensioactives et émulsifiants par exemple la HPMC permet de stabiliser des émulsions de triglycérine (huile de miglyol) dans l'eau.

beaucoup des dérivés cellulosiques ont été modifier par de longues chaines hydrocarbonées [44],certains sont mêmes disponibles commercialement[55, 56, 57, 58, 59, 60,61,62]et largement employés dans diverses applications [54, 63] notamment en tant que tensioactif, agent de dispersion ,adhésifs ,etc.

La fabrication des éthers de cellulose est un processus complexe. En milieu industriel, la matière première utilisée est la cellulose à haute pureté. Etant insoluble dans l'eau, pour la rendre accessible à une réaction chimique. La cellulose est d'abord finement broyée, puis mise en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium pour former « alcali-cellulose »

**Equation (1).** Dans les équations le groupement R est le radical d'anhydroglucopyranose.



**Equation(1) :** Réaction de mercerisation

Les éthers de cellulose peuvent être synthétisés par différents voies. Cependant seuls trois procédés sont utilisés à des fins commerciales:

**I.B. 1. 3. 1. Méthyle cellulose (MC) :**

Selon la synthèse Williamson, l'alcali-cellulose réagit avec un chlorure d'alkyle par substitution nucléophile pour former le méthyle de cellulose **équation(2)**.



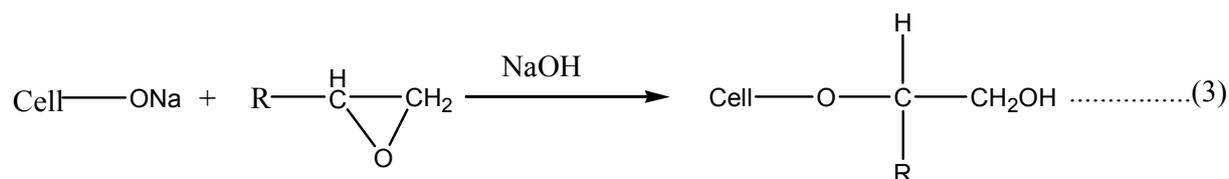
X=halogène

R=-CH<sub>3</sub>,-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

**Equation(2) :** Réaction de williamson.

**I.B.1. 3. 2. Hydroxéthylcellulose(HEC), Hydroxypropyles cellulose(HPC) :**

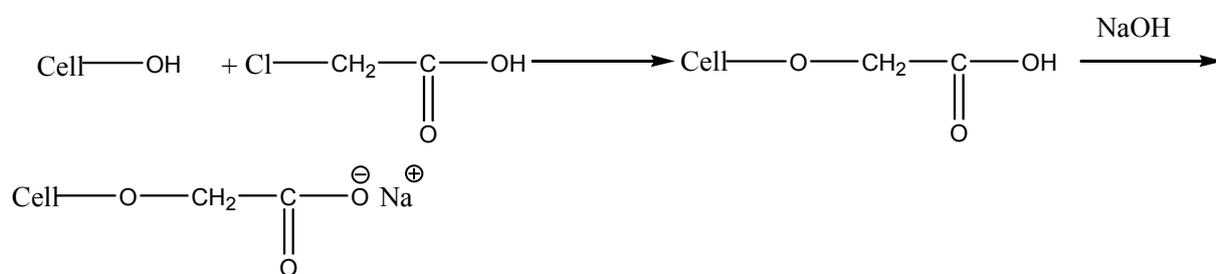
Par ouverture nucléophile du cycle d'un oxyde d'allylène (ou époxyde) avec l'alcali-cellulose .



**Equation (3) :** Réaction pour la synthèse des hydroxéthylcellulose (R=H) et hydropropylcellulose (R=CH<sub>3</sub>).

### I.B.1. 3. 3. Carboxyméthylcellulose(CMC) :

La conversion en carboxyméthylcellulose se fait grâce à l'acide monochloroacétique ou à son sel de sodium. Le carboxyméthylcellulose est très employé dans l'industrie alimentaire comme agent texturant et dans l'industrie cosmétique comme épaississant.



**Equation(4) :** Réaction pour la synthèse de carboxyméthylcellulose.

### I.B.1. 4. Propriétés et applications de cellulose :

La cellulose est une substance naturelle, très cristalline. Sa fraction amorphe, dans laquelle la disposition des molécules est plus ou moins désordonnée, est la plus accessible à l'eau et aux agents chimiques. Elle est pratiquement insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines ou acides diluées. La cellulose est soluble dans très peu de solvants, le plus connu et le plus utilisé est un mélange de chlorure de lithium (LiCl) et de diméthyle acétamide (DMAc) [64].

## I. B. 2. Amidon :

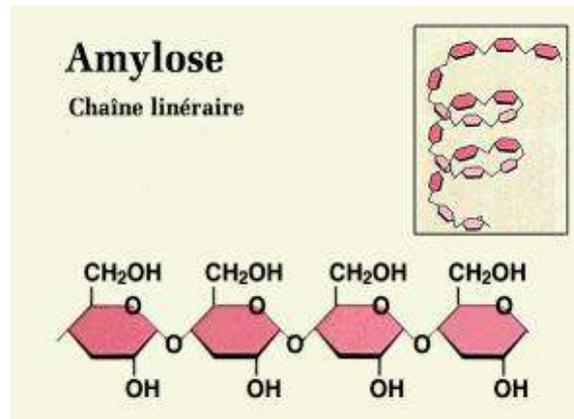
### I. B. 2. 1. Définition :

L'amidon est un composé polysaccharide glucidique moins abondant que la cellulose. Mais l'amidon reste la principale source d'énergie pour la vie animale et l'homme.

### I.B.2. 2. Structure :

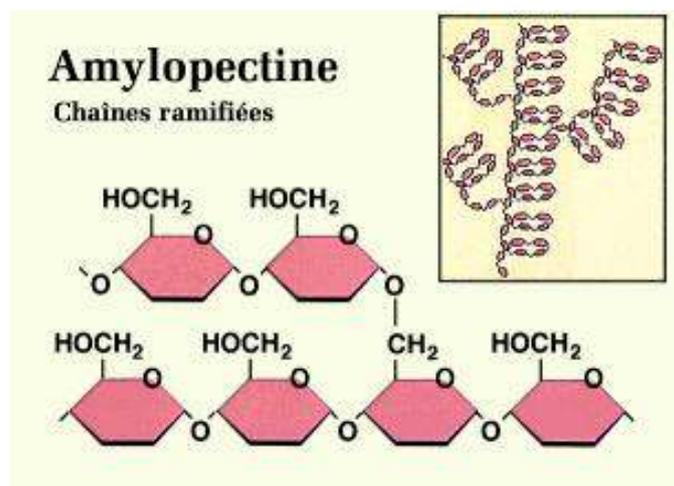
L'amidon est composé principalement de deux polysaccharides qui sont l'**amylose** et l'**amylopectine**.

- **L'amylose** : est un polymère linéaire formé d'environ 600 molécules de glucose liées par des liaisons  $\alpha$  (1-4) (**Figure I. 7**). Il constitue généralement 20 à 30 % de l'amidon. Sa masse moléculaire varie entre  $10^5$  et  $10^6$  g/mol. Il est présent de 20 à 30% dans le blé et la pomme de terre, et à hauteur de 6% dans le riz et le sorgho [65], l'amylose est un produit hydrosoluble dans l'eau et donnant une couleur bleu-noir avec l'iode.



**Figure I. 7** : Structure chimique de l'amylose.

- **L'amylopectine** : est également composée de molécules de glucose. Elle est constituée de courtes chaînes d'unité glycosidique rattachées par des liaisons  $\alpha$  (1-4) qui portent des ramifications reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$  (1-6) (**Figure I. 8**). Il représente généralement 70 à 80% de l'amidon. La masse moléculaire est de  $10^8$  g/mol, ce qui fait d'elle la plus grosse macromolécule connue à ce jour. Elle est responsable de la cristallisation de l'amidon. L'amylopectine est un produit insoluble et donnant une couleur rouge-violette avec l'iode.

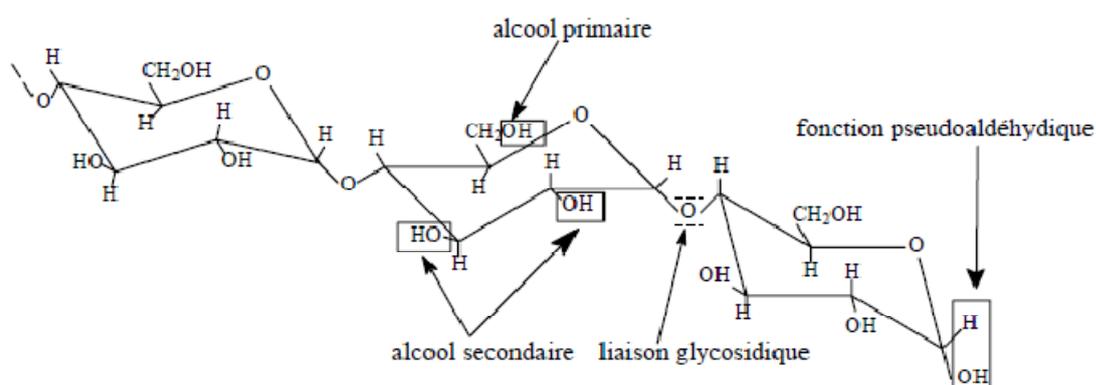


**Figure I. 8** : Structure chimique de l'amylopectine.

**I. B. 2. 3. La modification de l'amidon :**

L'amidon modifié est un amidon dont une ou plus de ses propriétés physiques ou chimiques sont modifiées. Ces propriétés peuvent être modifiées par des procédés physiques et/ou chimiques ou biotechnologiques.

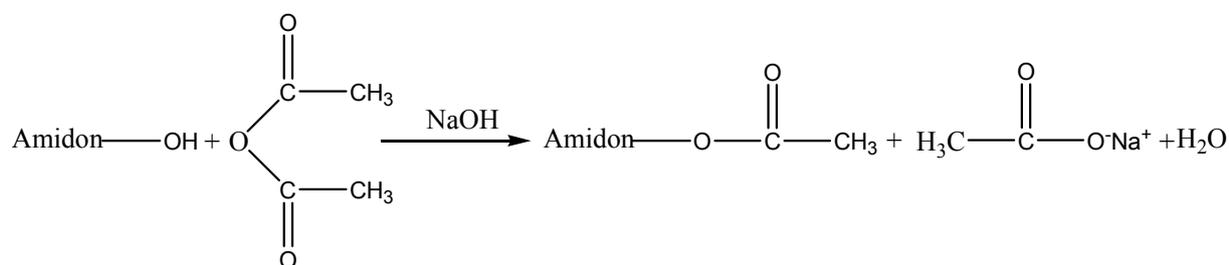
Le terme de modification chimique regroupe un ensemble de réactions engendrant un changement de la structure chimique de certaines unités glycosyles des macromolécules d'amidon et de ses dérivés d'hydrolyse (**schéma I. 5**). Elles concernent les fonctions alcools primaires et secondaires des unités glycosyles (oxydation, estérification, étherification), la liaison glycosidique et la fonction pseudo-aldéhyde (hydrogénation).



**Schéma I. 5:** Principaux groupements intervenant dans la modification de l'amidon et de ses dérivés [66].

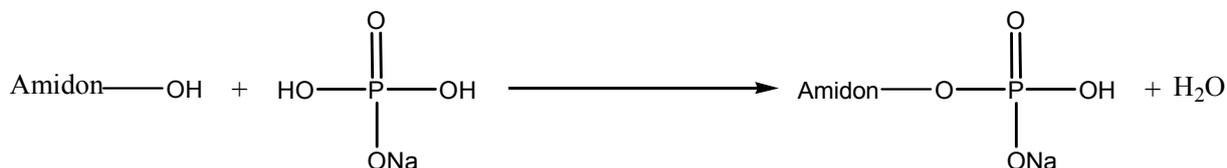
**I.B. 2. 3. 1. Estérification :**

Les esters d'amidon sont obtenus principalement avec de l'anhydride acétique, ils donnent des amidons acétylés (**schéma I. 6**).



**Schéma I. 6:** Acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin [67].

Les phosphates d'amidon (**schéma I. 7**), obtenus par condensation de l'amidon avec des dihydrogénophosphate de sodium ou des acides tri- ou tétraphosphoriques. Ces derniers sont utilisés comme agents de surface en papeterie, dans les colles et adhésifs ainsi qu'au niveau des produits alimentaires.

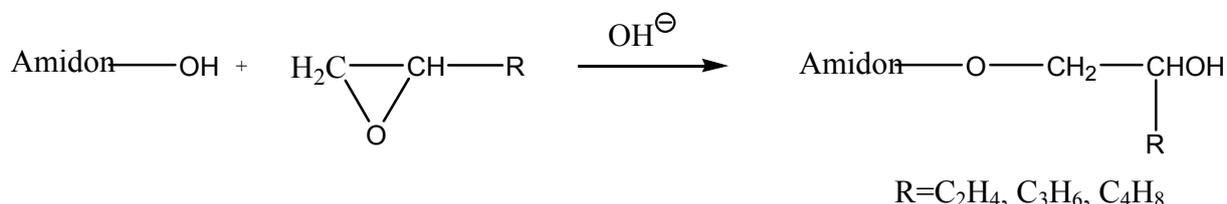


**Schéma I. 7 :** Estérification de l'amidon par le dihydrogénophosphate de sodium [68].

### I.B. 2. 3. 2. Ethérification :

Les éthers d'amidon sont obtenus par substitution nucléophile qui nécessite une étape d'activation chimique de l'amidon par un alcali (la soude, potasse, l'ammoniaque...etc.).

**Exemple :** les amidons hydroxyaldéhylés obtenus par l'action d'oxyde d'alcène sur l'amidon (**schéma I. 8**). Ils sont utilisés comme agent de couchage en papeterie et en industrie alimentaire en raison de leurs propriétés de stabilisants et de rétention d'eau, et ce fait à faibles températures.



**Schéma I. 8:** Ethérification de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique [69].

L'éthérification d'amidon permet de produire des dérivés à caractère anionique [69] ou cationique.

### I.B. 2. 3. 2. 1. L'amidon anionique :

En utilisant les acides succiniques, maliques et phtaliques, Tomasik et al ont extrudé de l'amidon de maïs. Ils ont observé qu'à faible teneur en humidité, le rendement de la réaction diminue. Ils ont montré que l'extrusion réactive est la méthode la plus facile pour préparer les amidons anioniques ayant un caractère hydrophobe.

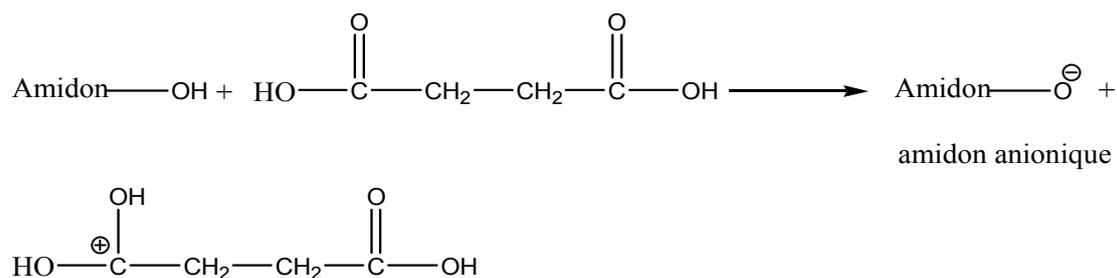
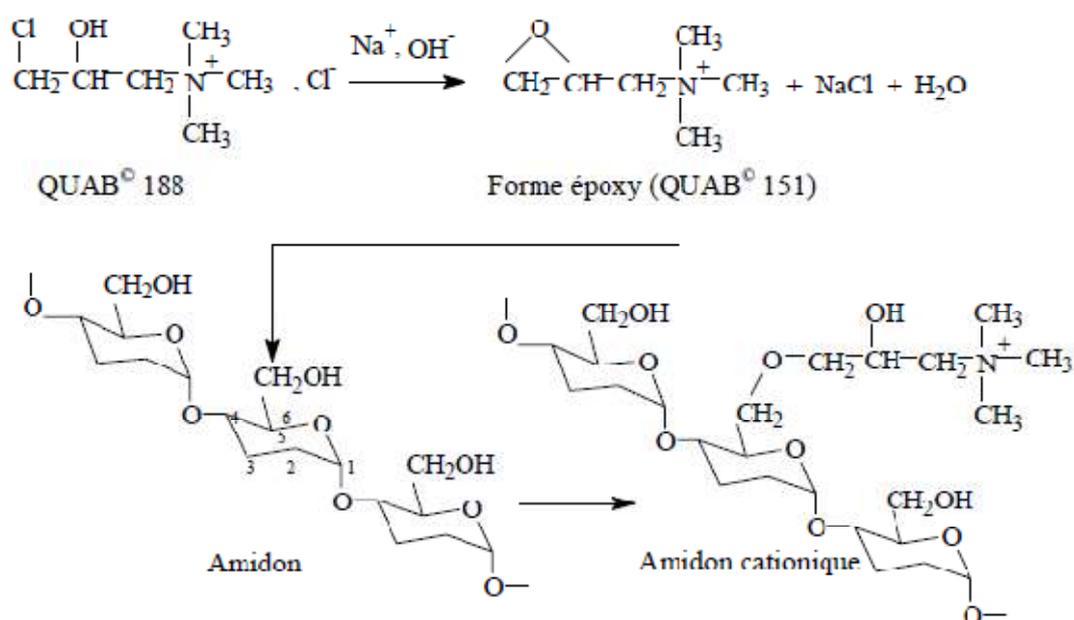


Schéma I. 9 : Anionisation de l'amidon par l'acide succinique.

**I.B. 2. 3. 2. 2. L'amidon cationique :**

l'amidon cationique est très utilisé dans de nombreux secteurs comme le textile, la cosmétique ou celui des adhésifs, mais il est de plus en plus employé en papeterie comme liant de couchage, également pour augmenter la rigidité. Pour réaliser la cationisation de l'amidon, il faut passer par deux étapes : dans un premier temps, activer le réactif le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium (QUAB<sup>®</sup> 188) dans un milieu alcalin sous une forme époxy, puis fixer l'élément de substitution sur le carbone C<sub>6</sub> de l'amidon, comme on peut le voir sur la (schéma I. 10).

Schéma I. 10: Cationisation de l'amidon par le QUAB<sup>®</sup> 188 en présence de NaOH [70,71].

**I.B. 2. 4. Applications :**

Les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications dans divers secteurs dont : adhésifs et colles, textile, bâtiment, lubrifiant, papeterie ; etc.

Son utilisation dans le domaine alimentaire est tant ménagère qu'industrielle. Hors alimentaire, son utilisation se situe principalement dans le secteur de la fabrication des papiers et cartons. Cependant, depuis quelques années se développe une forte évolution de la demande en chimie et en pharmacie [72].

**I. C. Les carraghénanes et les alginates :****I. C. 1. Origine, structure, extraction :****I. C. 1. 1. Les Carraghénanes :****I.C. 1. 1. 1. Origine :**

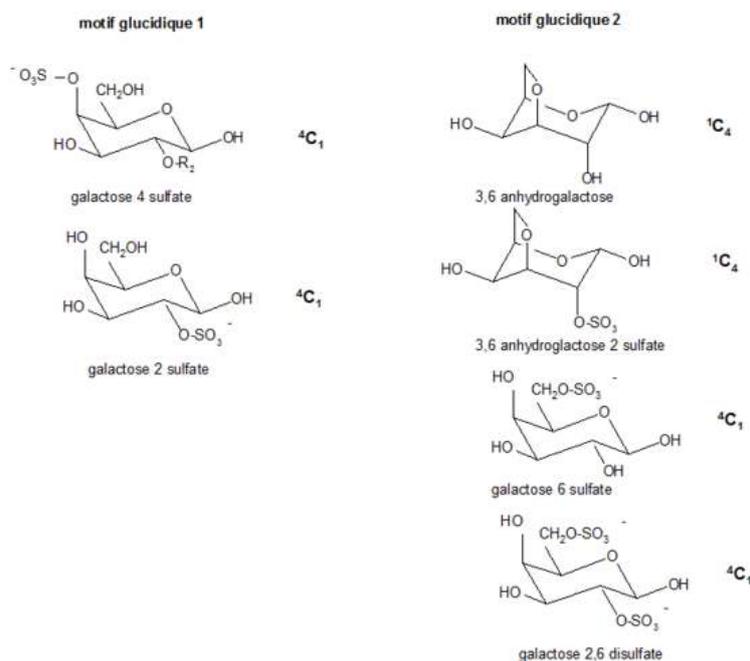
Ils sont extraits d'algues rouges de la famille des Rhodophyceae. Il ya 600ans, dans le district du Carragen en Irlande du Sud, les habitants utilisaient " l'irish moss" ou mousse perlée en alimentation, en médecine et comme fertilisant; elle fut ensuite utilisée pour gélifier le lait.

Ce n'est qu'en 1837 que le colloïde, principal constituant de ces algues rouges fut extrait par PEREIRA La première purification de l'extrait a été brevetée en 1871 par BOURGADE. C'est dans les années 1930-1940 qu'ont été mis au point des procédés permettant d'obtenir des extraits à l'échelle industrielle avec la naissance des premières usines sur la Côte Est des Etats-Unis. La principale algue rouge d'où sont extraits les carraghénanes est le *Chondrus crispus* qui croît dans les eaux tempérées du Maine aux Etats-Unis, le long des côtes des provinces maritimes du Canada, et en Europe, le long des côtes de Bretagne et de Normandie, en France, dans la péninsule Ibérique, et en Islande [73] Certaines algues rouges d'où sont extraits les carraghénanes croissent également dans les eaux tropicales. C'est le cas de *Euchema cottonii* qu'on trouve sur les côtes des Philippines, d'Indonésie et de Zanzibar [73], Plusieurs autres espèces d'algues fournissent des carraghénanes, il s'agit de *Gigartina stellata*, *Hypnea muciformis*, *Iridea flaccida*, etc.

**I. C. 1. 1. 2. Structure :**

Ce sont des polysaccharides constitués par des enchaînements de D-galactopyranose plus ou moins sulfaté. Les résidus de galactose sont reliés entre eux par des liaisons  $\beta$ -(1→4) glycosidiques formant un galactobioside. Les galactobiosides sont reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$ -(1→3) glycosidique. Le galactose peut se retrouver sous la forme de 3,6 anhydro

D-Galactose. Le galactose plus ou moins sulfaté adopte une conformation  ${}^4C_1$  alors que l'anhydrogalactose adopte une conformation  ${}^1C_4$  [74].



**Figure I. 9 :** Les différents motifs saccharidiques qu’on trouve dans les carraghénanes.

Les différentes structures de carraghénanes sont les suivantes :

**Tableau I.1 :** Composition des différents carraghénanes [74].

Type de Carraghénane	Motif glucidique 1	Motif glucidique 2	Conformation
Kappa	Galactose 4 sulfate	3,6anhydroGalactose	${}^4C_1$ ${}^1C_4$
Mu	Galactose 4 sulfate	Galactose 6 sulfate	${}^4C_1$ ${}^4C_1$
Iota	Galactose 4 sulfate	3,6anhydroGalactose 2 sulfate	${}^4C_1$ ${}^1C_4$
Lambda	Galactose 4 sulfate	Galactose 2, 6 sulfate	${}^4C_1$ ${}^4C_1$
Eta	Galactose 2 sulfate	Galactose 2, 6 sulfate	${}^4C_1$ ${}^4C_1$

**I. C. 1. 1. 3. Extraction :**

En 1871, le polysaccharide pur est extrait pour la première fois. Le processus d’extraction se déroule en plusieurs étapes : La récolte s’effectue à la main, sur les côtes, les jours de grandes marées ou par bateaux à l’aide de râteaux. Les algues sont ensuite séchées afin

d'obtenir un taux d'humidité inférieur à 20%, afin de préserver la qualité de l'algue et de faciliter son transport jusqu'à l'usine [75].

### I. C.1. 2. Les alginates :

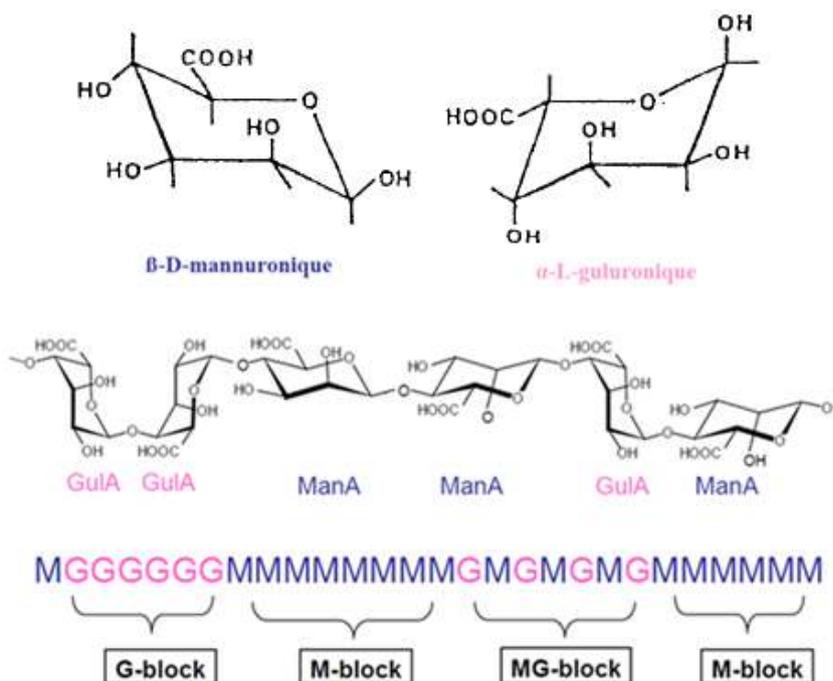
#### I. C.1. 2. 1. Origine :

Les alginates sont extraits d'algues brunes de la famille de Phaeophyceae. Seules quelques espèces sont utilisées pour extraire l'alginate industriel. La plus utilisée est le *Macrocystis pyrifera* qui pousse en abondance le long des côtes d'Amérique du Nord et du Sud, de Nouvelle Zélande, d'Australie et d'Afrique. C'est la principale source d'alginates au monde [76]. Plusieurs autres variétés sont également utilisées telles que *Laminaria*, *Eklonia*, *Ascophyllum nodosum*.

Le processus d'extraction des alginates a été breveté par STANFORD en 1881 mais, il a fallu attendre 1921 pour que débute la production commerciale par Kelco aux Etats-Unis [77]. la demande sans cesse croissante des alginates est estimée être aujourd'hui entre 22000 et 24000 tonnes [76]

#### I.C. 1. 2. 2. Structure :

Il s'agit de macromolécules linéaires constituées de 2 types de motifs monomères liés en 1-4 : d'acide  $\beta$ -D-mannuronique et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique (**Figure I. 10**). Les études de diffraction par rayons X montrent que l'acide  $\beta$ -D-mannuronique est de conformation C1 alors que l'acide  $\alpha$ -L-guluronique est de conformation 1C [78].



**Figure I. 10 :** Présentation d'une structure d'alginate.

**I.C.1. 2. 3. Extraction :**

Les procédés d'extraction sont basés sur les caractéristiques de solubilité des alginates selon leur état ionique et leur pouvoir complexant avec le calcium, Un traitement préliminaire des algues à l'acide permet d'éliminer les ions calcium liés à l'alginate. La solubilisation de la macromolécule est ensuite obtenue par neutralisation avec une base ou un sel alcalin. L'alginate est précipité par réacidification sous forme d'alginate de calcium [77].

**I. C. 2. Propriétés physico-chimiques :**

Les propriétés particulières des hydrocoloïdes épaississants et gélifiants sont essentiellement liées aux interactions privilégiées que ces macromolécules établissent avec l'eau [79].

**I.C. 2. 1. Solubilité :**

La dispersion ou solubilité de ces macromolécules dans l'eau dépend de leur structure.

**I. C.2.1.1. Solubilité des carraghénanes :**

La dispersion des carraghénanes dans l'eau dépend de la fraction utilisée :

- Le  $\kappa$ -Carraghénane ne contient qu'un groupement sulfate, en plus, la présence de 3,6 anhydrogalactose le rend insoluble dans l'eau. Seul le  $\kappa$ -carraghénane sous sa forme sodique est soluble dans l'eau froide. En présence de cations  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ , un chauffage à  $60^\circ C$  est nécessaire pour obtenir sa solubilisation.
- Le  $\iota$ -Carraghénane qui comprend deux groupements sulfates et un motif 3,6anhydrogalactose est partiellement soluble à froid et totalement à chaud.
- le  $\lambda$ -Carraghénane riche en groupements sulfates et dépourvu de 3,6 anhydrogalactose est facilement soluble dans l'eau quel que soit le cation lié.

**I.C. 2. 1. 2. Solubilité des alginates :**

La solubilité dans l'eau des alginates dépend du cation associé au groupement carboxylique. Les alginates de métaux alcalins, d'ammonium et de base organique de faible poids moléculaire sont solubles dans l'eau froide ou chaude alors que l'acide alginique et ses sels de métaux di ou trivalents sont insolubles.

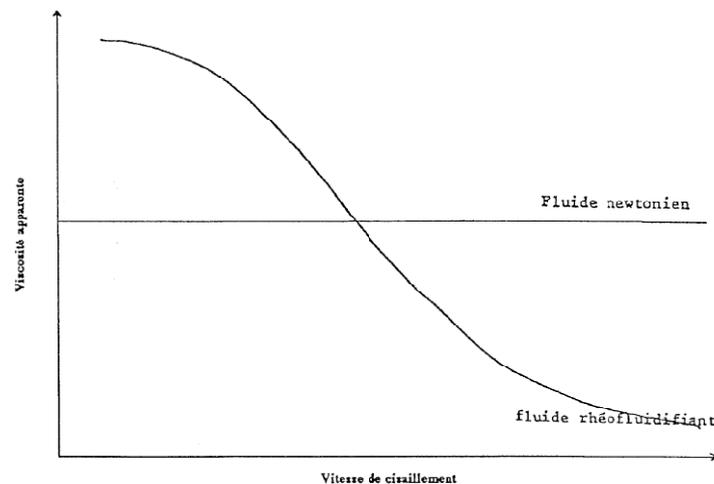
### I. C. 2. 2. La viscosité :

#### I. C.2. 2.1. Définition :

La viscosité d'un liquide est liée à la résistance plus ou moins grande qu'opposent les molécules de ce liquide au glissement les unes par rapport aux autres.

Tous les hydrocolloïdes possèdent la propriété d'augmenter considérablement la viscosité du milieu aqueux pour de faibles concentrations souvent inférieures à 1% [80].

Ces hydrocolloïdes ont un comportement non-newtonien, c'est à dire que la viscosité apparente (valeur lue sur le viscosimètre) varie avec la vitesse de cisaillement, alors que l'eau a un comportement newtonien (**Figure I. 11**) :



**Figure I. 11:** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement [79].

La viscosité des hydrocolloïdes dépend de plusieurs facteurs : du degré de polymérisation de la molécule, de la concentration, de la température, du pH, de l'agitation et de la concentration en sels de la solution.

#### I. C. 2. 2. 2. Degré de polymérisation :

La viscosité croît de façon exponentielle avec le poids moléculaire.

#### I. C. 2. 2. 3. Concentration

Il y a croissance exponentielle de la viscosité en fonction de la concentration. La relation entre concentration et viscosité peut s'exprimer par la formule:

$$m = \log \eta - 0,89 \quad [72].$$

Avec :

$\eta$  : viscosité intrinsèque

c: concentration

m: constante

**I. C. 2. 2. 4. Température :**

La viscosité des solutions d'alginate diminue avec l'augmentation de température. Cette diminution est réversible pour des temps de chauffage courts. Si ces périodes de chauffage sont plus longues. On observe une baisse progressive de la viscosité causée par une dépolymérisation partielle de la molécule [77].

Dans le cas des carraghénanes, la viscosité décroît progressivement de façon exponentielle quand la température augmente. Le phénomène est réversible si on opère à pH proche de 9 et si le chauffage n'est pas prolongé jusqu'à atteindre une dégradation thermique du carraghénane [72]

**I. C. 2. 2. 5. pH:**

La viscosité des solutions d'alginate change légèrement dans la gamme de pH 4 à 10. Une légère augmentation de la viscosité se produit aux pH proches de la neutralité (pH 6-8) à cause des effets répulsifs des groupes carboxyl chargés négativement. La viscosité augmente en dessous de pH 4,5, atteint un maximum à pH 3-3,5 et décroît à des pH plus faibles.

A pH acide les solutions de carraghénanes sont fragiles.

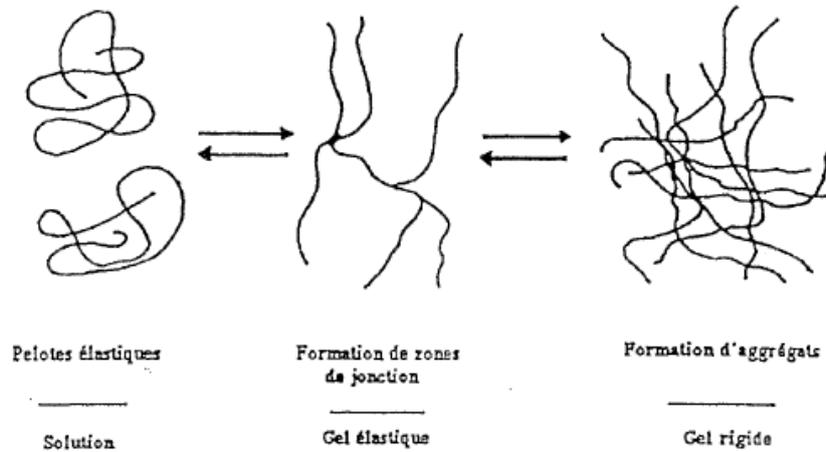
**I. C. 2. 2. 6. Concertation de la solution en sels :**

Les ions calcium augmentent la viscosité des solutions d'alginate.

Les sels abaissent la viscosité des solutions de carraghénanes en diminuant les forces électrostatiques de répulsion des groupements sulfates. L'effet est plus marqué pour des cations divalents tels que le calcium [72]. Les mesures de viscosité doivent se faire à des concentrations en polysaccharides et à des températures telles que la gélification ne puisse pas se produire.

**I. C. 2. 3. Gélification :**

La gélification correspond à la formation d'agrégats de polymères dans les trois dimensions, immobilisant l'eau renfermée dans les mailles du réseau ainsi formé et donnant à l'ensemble une structure rigide capable de résister à des pressions [81]. Un tel gel offre à la fois caractéristiques d'un solide et celles d'un liquide [82]. Plusieurs étapes de transition peuvent être distinguées dans la formation d'un gel (**Figure I.12**):



**Figure I. 12:** Représentation schématique des différentes étapes de la gélification [83].

- l'état "sol" ou le polymère forme une solution, les macromolécules ne sont pas organisées les unes par rapport aux autres.
- l'état gel apparaît quand suffisamment de chaînes sont associées pour former un réseau ou un gel d'abord élastique.
- au fur et à mesure que les chaînes s'organisent entre elles, le gel devient de plus en plus rigide puis, a lieu en général le phénomène de synérèse : le gel se contracte et exsude une partie de la phase liquide.

### I. C. 2. 3. 1. Gélification des carraghénanes :

Les gels formés à partir d'hydrocolloïdes sont des systèmes bi phasiques qui montrent une résistance. Ce sont des systèmes liquides solides dont le réseau continu de matière solide retient une phase liquide dispersée.

Les carraghénanes kappa et iota ont la faculté de former des gels dans l'eau en refroidissant une solution préalablement chauffée. Ils gélifient sous forme de sel de potassium ou de calcium. Ils ne gélifient pas sous forme de sel de sodium. C'est lors du procédé d'extraction que l'on détermine la forme saline du carraghénane.

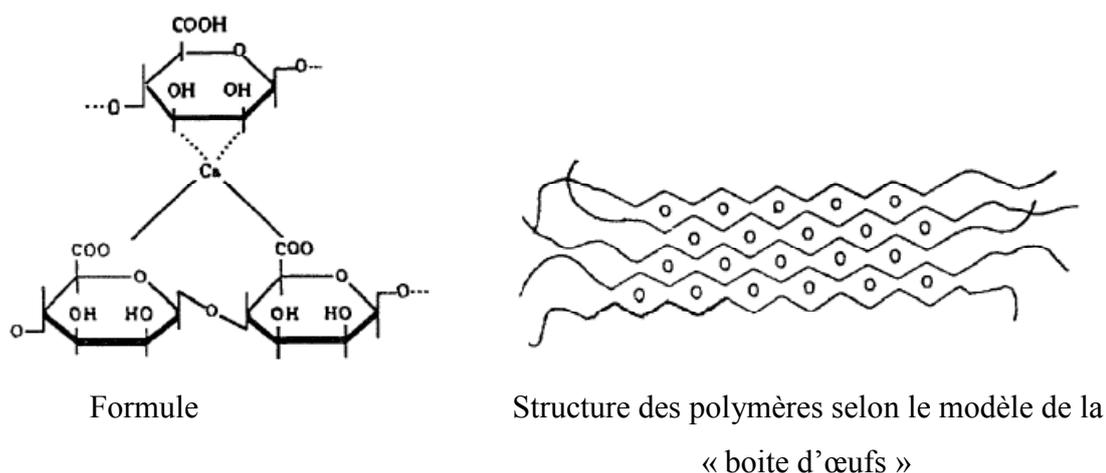
Dans le cas du carraghénane kappa, l'ajout d'ions potassium augmente la force de gel, alors que iota réagit fortement à l'ajout d'ions calcium. Le carraghénane kappa de potassium produit un gel fort. Le carraghénane iota produit des gels élastiques, La température de gélification des carraghénanes est insensible à la concentration de ceux-ci, elle est principalement liée à la concentration des cations présents dans la solution. La température de fusion pour un gel de carraghénane est plus élevée que sa température de gélification. Les températures de fusion et de gélification de kappa augmentent en présence de saccharose. En

revanche, dans les mêmes conditions de température, la fraction iota présente une plus grande stabilité [84].

### I.C. 2. 3. 2. Gélification des alginates :

Le modèle de la boîte à œufs proposé par [85]. Repose sur la différence de conformation des séquences polyguluronique-polymannuronique et mixte. La conformation 1 C des séquences polyguluroniques est telle qu'elles peuvent présenter une succession de cavités négatives permettant la fixation des cations bi ou trivalents, le plus utilisé étant le calcium. Celui-ci se fixerait sur l'acide guluronique par l'intermédiaire de l'oxygène carboxylique, l'oxygène du cycle pyranique et sur deux hydroxyles. Ceci n'est observé que si la séquence polyguluronique dépasse 20 à 30 résidus. L'empilement régulier des deux chaînes est capable de lier fortement le  $\text{Ca}^{2+}$  à la manière des œufs dans une boîte. L'agrégation des dimères est ensuite rendue possible par l'intermédiaire d'autres ions  $\text{Ca}^{2+}$ , mais, elle reste limitée

(Figure I. 13).



**Figure I. 13 :** Gélification des alginates. Modèle de la boîte à œufs [85].

Les séquences polymannuroniques ou mixtes interrompent les zones organisées; chaque chaîne participe ainsi à la formation de zones de jonction entre plusieurs autres chaînes.

La nature du gel obtenu dépend de la composition des alginates en acides guluronique et mannuronique. Ainsi, les alginates riches en acide guluronique donneront des gels rigides, moins cassants et moins élastiques que ceux obtenus avec des alginates riches en acide mannuronique.

Les gels d'alginates sont formés à froid et ne sont pas thermoréversibles.

**I.C. 3. Toxicité :**

Les alginates et carraghénanes, aux doses utilisées dans les industries agroalimentaires ne présentent pas d'effet toxique comme l'ont montré de nombreux travaux [86, 87].

**I.C. 4. Application :**

Les alginates et les carraghénanes ont de nombreuses applications communes en alimentation. Ils sont tous utilisés comme agents texturants : épaississants, stabilisants gélifiants. Néanmoins, chacun d'eux possède des propriétés uniques qui font de lui un hydrocolloïde de choix dans une application spécifique [88, 89]

Les différents alginates et carraghénanes peuvent être utilisés seuls ou en mélange entre eux ou avec d'autres colloïdes conduisant ainsi à l'élaboration de produits commerciaux standardisés, capables d'agir spécifiquement sur les propriétés rhéologiques de certaines préparations. Le choix de l'un ou l'autre hydrocolloïde dans les applications alimentaires dépend non seulement du produit et de l'effet recherchés, mais aussi, des caractéristiques du milieu, notamment du pH, de la présence d'électrolytes, du traitement thermique et de la stabilité au stockage.

## II.1. Introduction:

Les carraghénanes et les alginates sont des polysaccharides extraits des algues. Leur caractère hautement hydrophile limite leur application comme agent dispersant. L'objectif de ce travail est la fonctionnalisation chimique des deux biopolymères par greffage de groupements dans le but de leur conférer des caractères amphiphiles par modification des surfaces et donc élargir leurs domaines d'application comme agent émulsifiants et dispersants.

## II.2. Matériel et méthodes :

### II.2.1. Produits :

Les biopolymères utilisés dans cette étude sont les carraghénanes et les alginates commercialisés nous ont été fournis par une firme pharmaceutique biopharm et dont les caractéristiques sont les suivantes :

#### ❖ *k-Carraghénane* :

**Aspect:** poudre beige-blanchâtre

**Masse molaire :**  $10^3$ - $10^6$  g/mol

**Solubilité :** Soluble dans l'eau, l'hydrazine anhydre et insoluble dans N, N diméthylformamide (DMF)



#### ❖ *Alginate de sodium*:

**Aspect :** poudre blanche à jaune pale

**Masse molaire :**  $(48 \cdot 10^3 - 186 \cdot 10^3)$  g/mol

**Solubilité :** pratiquement insoluble dans l'éthanol (95%) et les autres solvants organiques



### II.2.1. 2. Appareillage:

#### a. Spectrophotométrie ultraviolet -visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de dosage basée sur l'étude de la variation d'absorption de la lumière par un milieu transparent, en fonction de la concentration d'un composé dans le domaine du spectre UV (entre 200-400 nm) et celui du visible (entre 400-700nm). Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700 en utilisant des cuves en quartz ( $c=1$ cm).

#### b. Spectroscopie infrarouge (IR) :

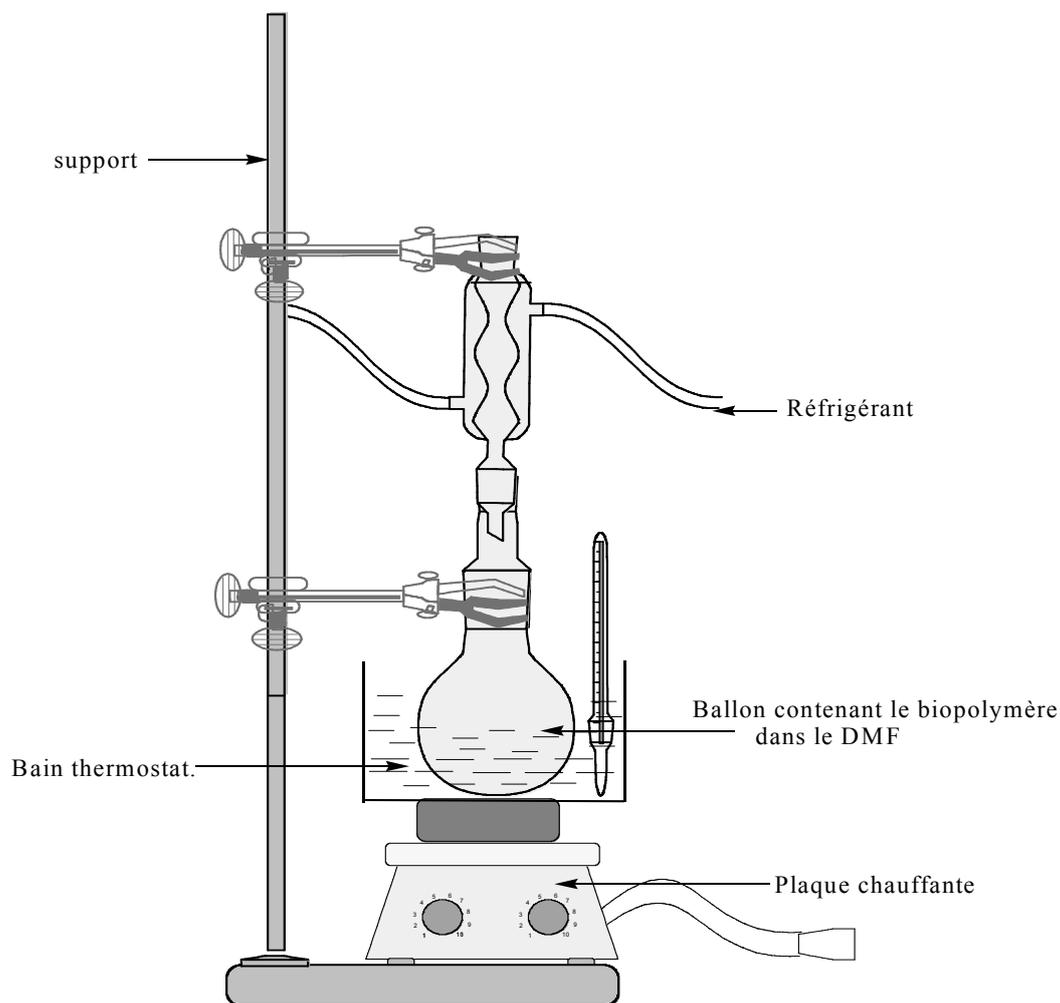
La spectroscopie infrarouge concerne la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant la spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être qualitative

pour l'identification de composés ou quantitative pour déterminer la composition d'un échantillon. Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge de type FTIR -4100 Jasco. Des pastilles de KBr ont été préparées préalablement.

### II. 3. Méthodes expérimentales :

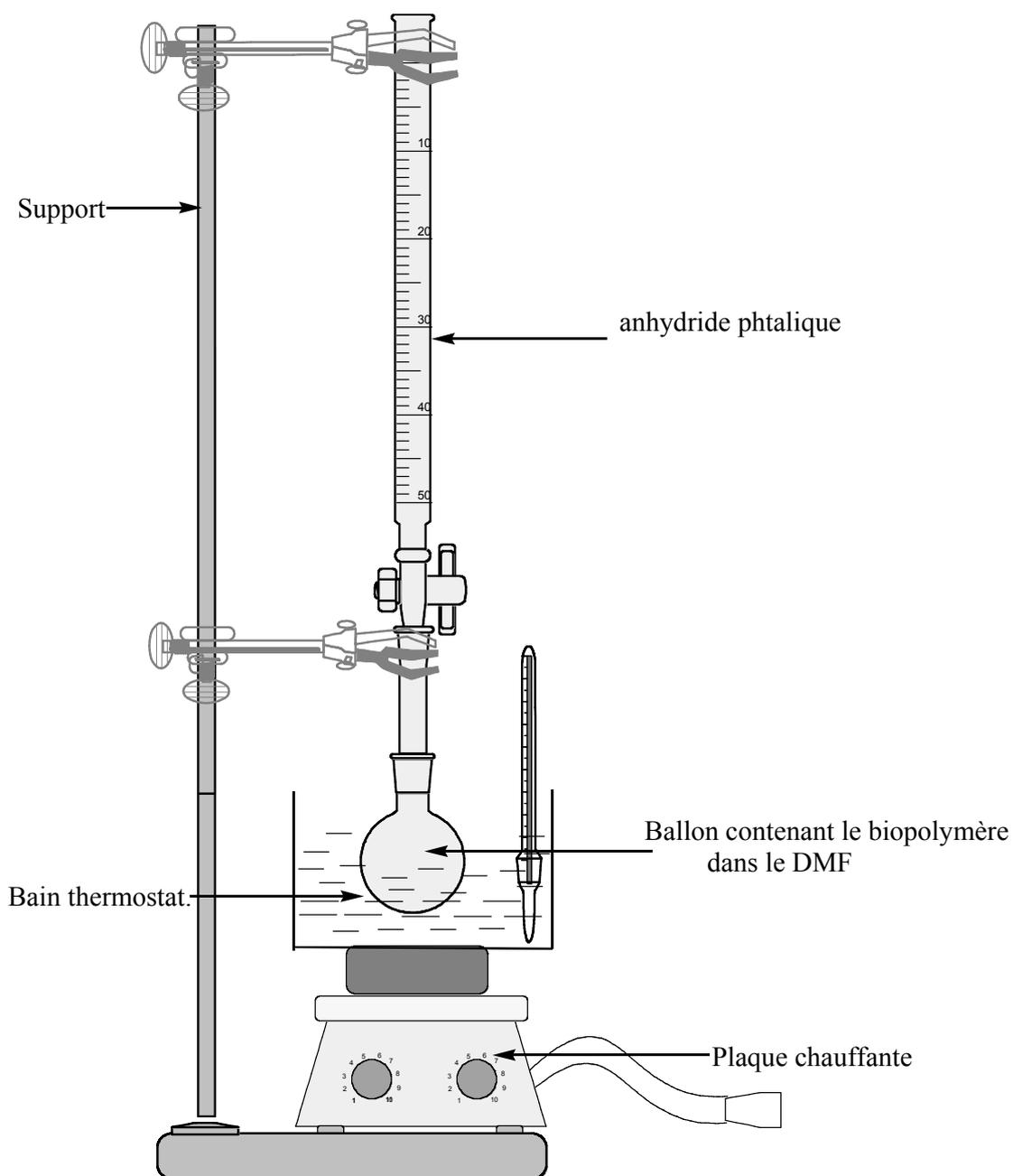
#### II.3.1. Fonctionnalisation en phase hétérogène :

1g du k-carraghénane (alginate de sodium) est introduit dans 15 ml de DMF et laissé sous agitation magnétique pendant 4h à température de 45°C, cette méthode est décrite par Hamcerencu et al[90]. Le montage expérimental est schématisé ci-après :



**Figure II.1** : Dispersion du k-carraghénane/alginate de sodium en phase organique.

Parallèlement, l'anhydride phtalique en solution dans le DMF est ajouté goutte à goutte dans le mélange réactionnel sous agitation magnétique pendant 2h. La figure ci-après schématise le montage expérimental pour cette étape.

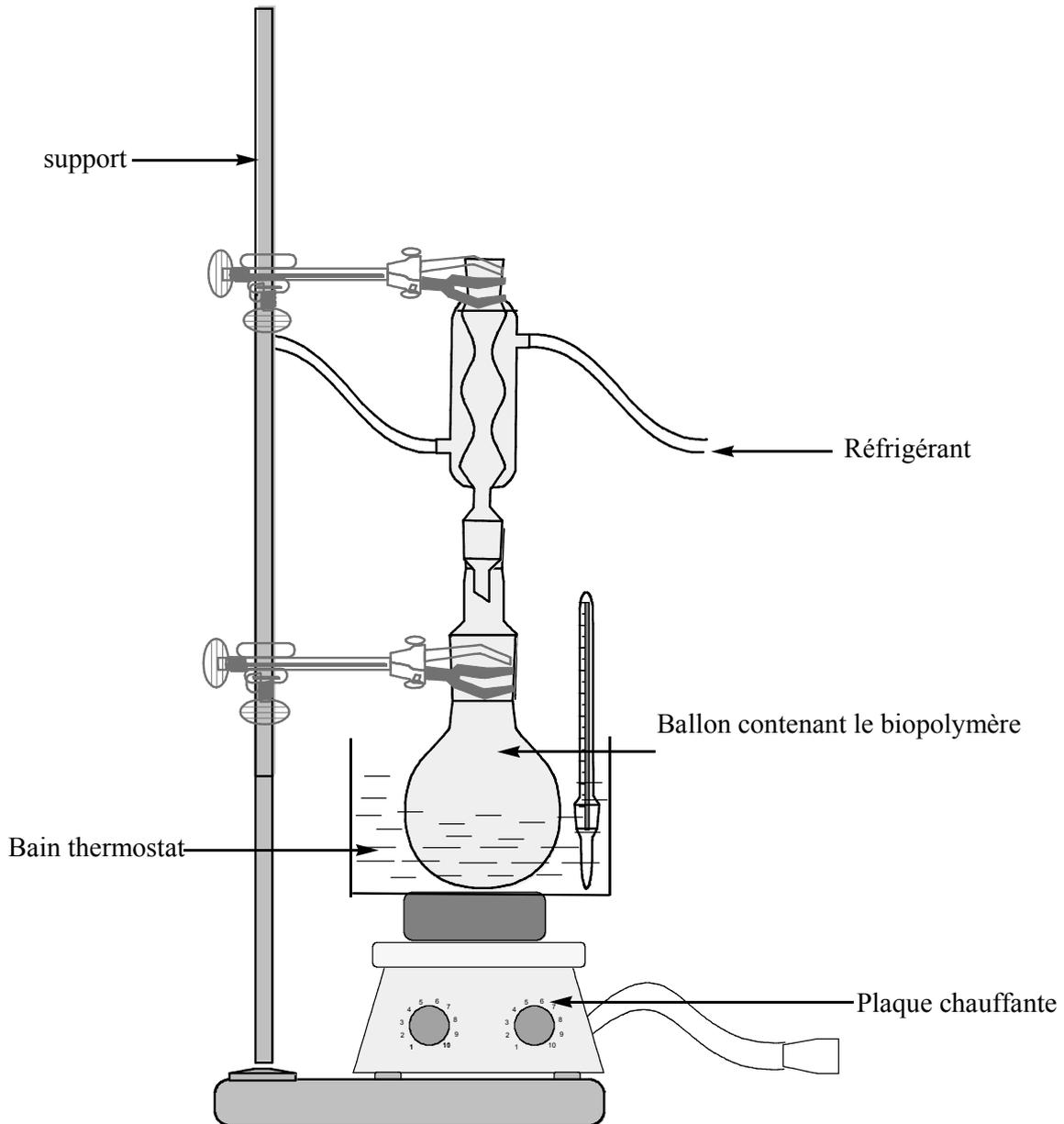


**Figure II.2 :** Montage expérimental du réacteur de modification en phase organique du k-carraghénane/ alginate de sodium.

La solution obtenue a été précipitée par l'acétone, filtrée et rincée 4 fois avec le mélange éthanol/eau. Le produit final est séché à température ambiante pendant 24 h.

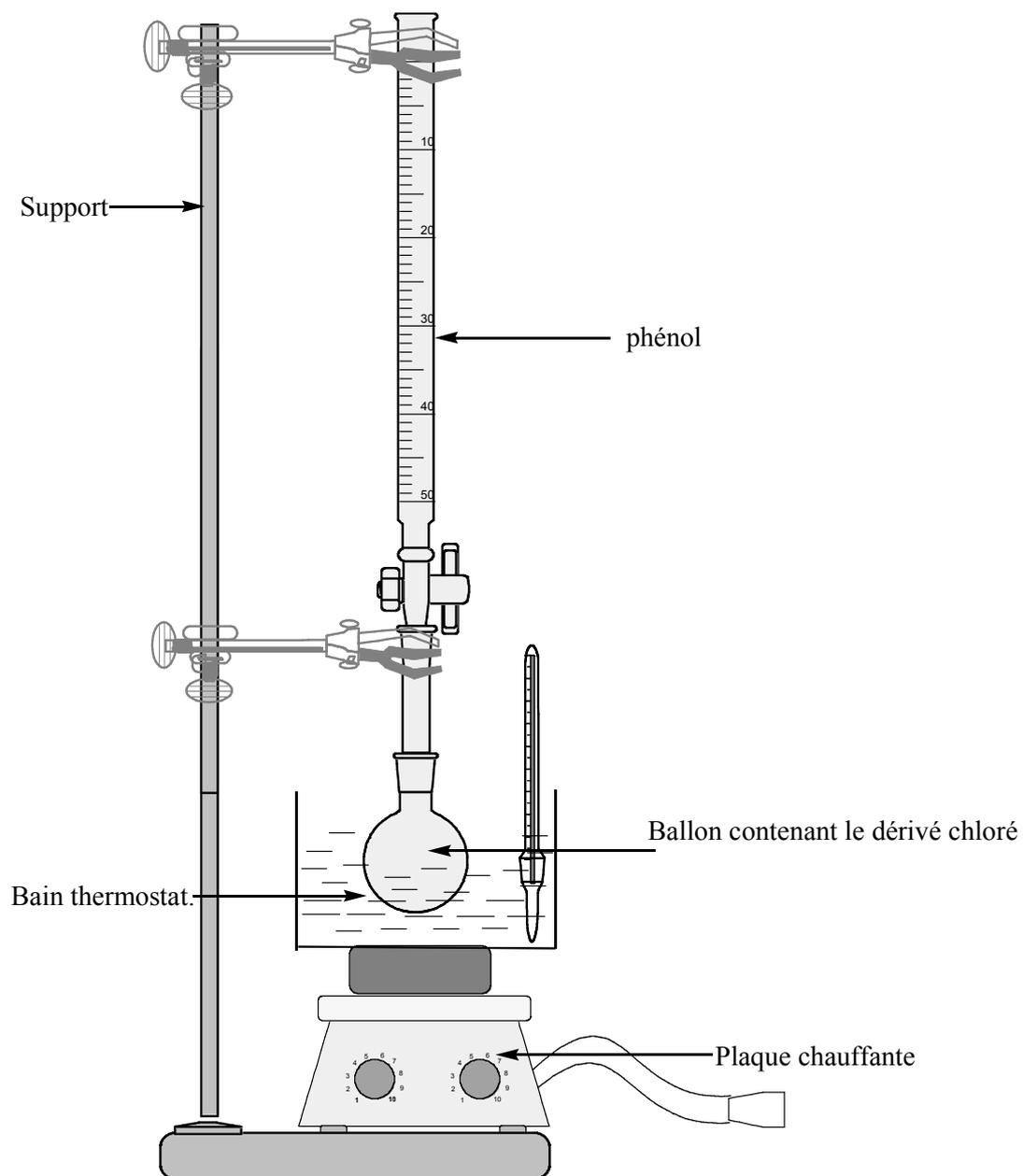
**II.3.2. Fonctionnalisation en phase aqueuse :**

Cette étape consiste à fonctionnaliser les deux biopolymères en phase aqueuse en présence d'épichlorhydrine et du phénol, le protocole expérimental est décrit par Leonard et al [91]. La modification chimique est réalisée en deux étapes comme schématisé ci-après :



**Figure II. 3 :** Etape d'activation de l'alginate de sodium/k-carraghénane avec EPH.

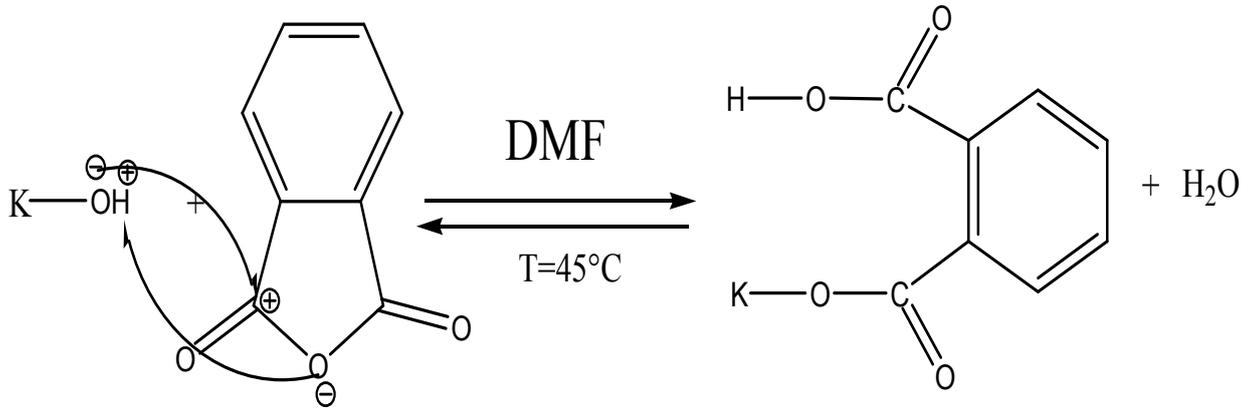
Le produit ainsi obtenu après précipitation, est lavé avec de l'acétone et l'éthanol. Le dérivé chloré produit est dissout dans de l'eau distillée et traité avec une solution aqueuse de phénol à température ambiante pendant 24h.



**Figure II.4:** Montage de la fonctionnalisation chimique de l'alginate de sodium/k-carraghénane par le phénol.

II. 4. Mécanismes d'estérification des polysaccharides :

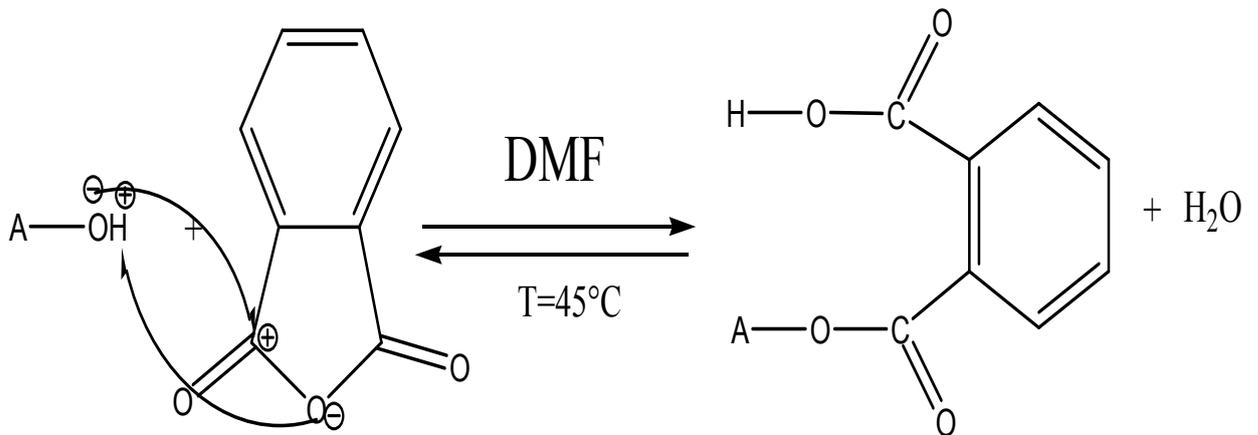
II.4.1. Mécanisme d'estérification du k-carraghénane :



K-carraghénane natif anhydride phtalique

K-carraghénane modifié

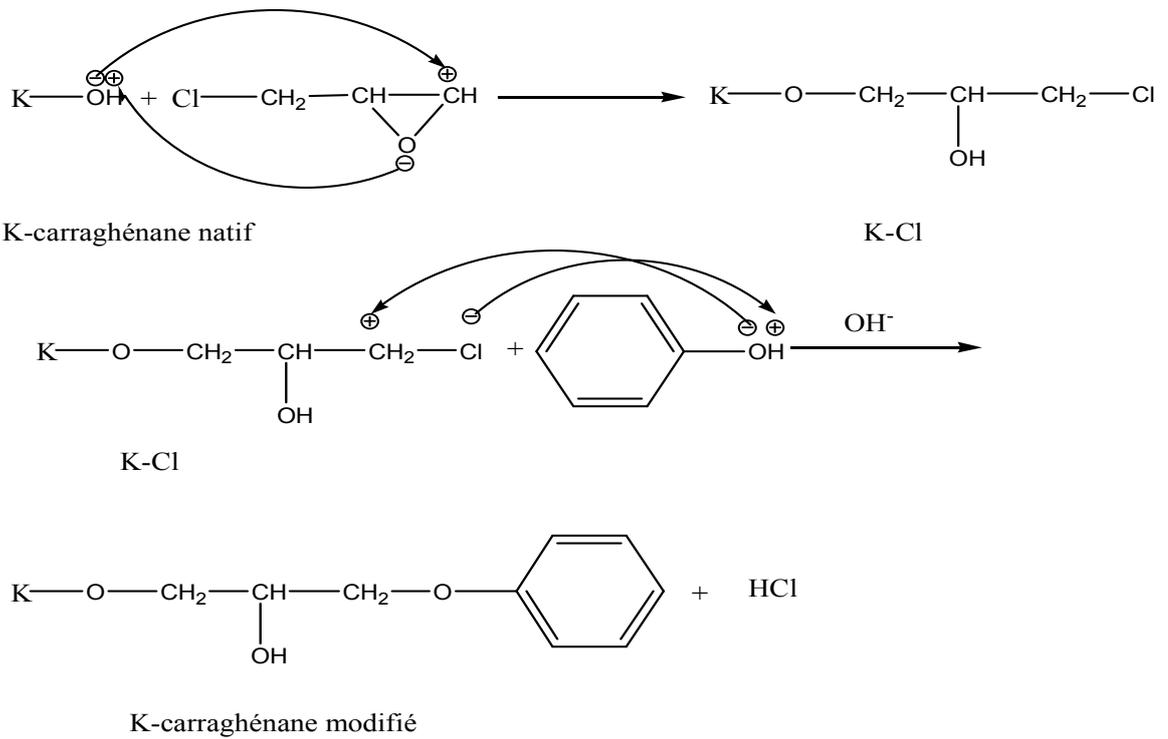
II.4.2 .Mécanisme d'estérification d'alginate de sodium :



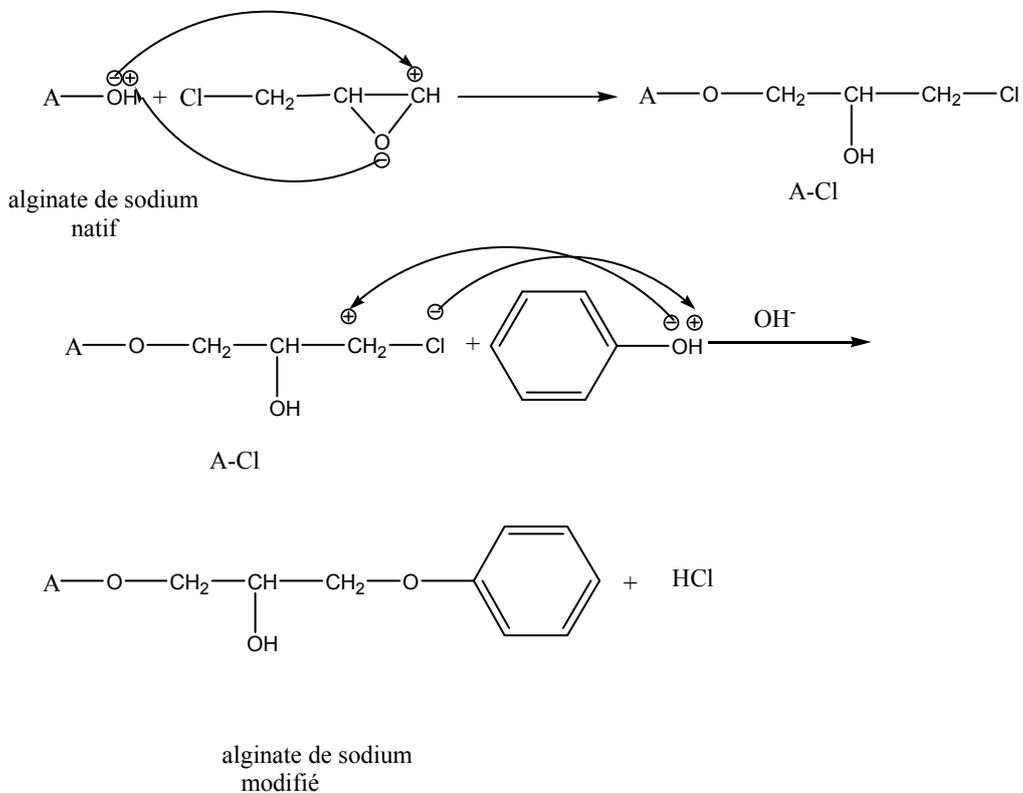
alginate de sodium natif anhydride phtalique

alginate de sodium modifié

**II.4.3. Mécanisme d'éthérisation du K-carraghénane:**



**II.4.4. Mécanisme d'éthérisation d'alginate de sodium :**



## II. 5. Caractérisations des polysaccharides fonctionnalisés :

Les polysaccharides (k-carraghénane/ alginate de sodium) fonctionnalisés ont été caractérisés qualitativement par UV-Visible et spectroscopie infrarouge.

### II. 5. 1. Point de fusion :

Préalablement, la pureté des produits a été contrôlée par détermination des points de fusion des polysaccharides obtenus et sont mesurés à l'aide d'un tube capillaire moyennant un appareil de type melting point /SMP3. Les valeurs trouvées ont été estimées à :

$T_f = 80^\circ\text{C}$  (l'alginate de sodium)

$T_f = 300^\circ\text{C}$  (k-carraghénane)

### II. 5. 2. Spectrophotométrie UV-Visible :

Un balayage dans le domaine ultraviolet a mis en évidence une absorption maximale dans ce domaine et met en évidence la présence des composés insaturés tels que les composés aromatiques (le noyau du benzène).

#### II. 5. 2. 1. Spectre UV-Visible du k-carraghénane modifié en phase hétérogène :

La figure ci-après illustre le spectre UV du k-carraghénane modifié en phase hétérogène .

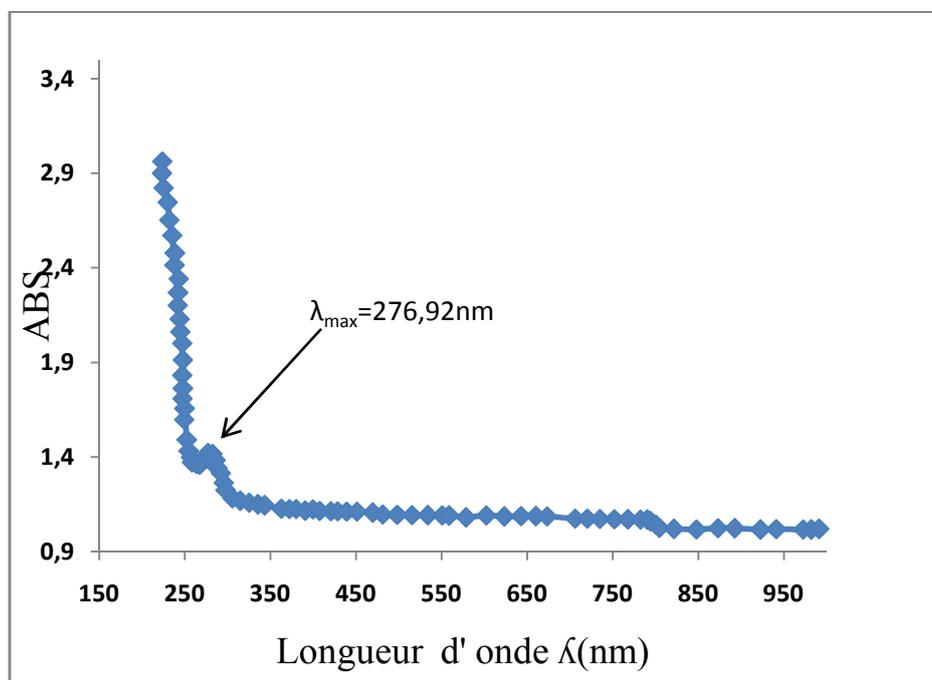
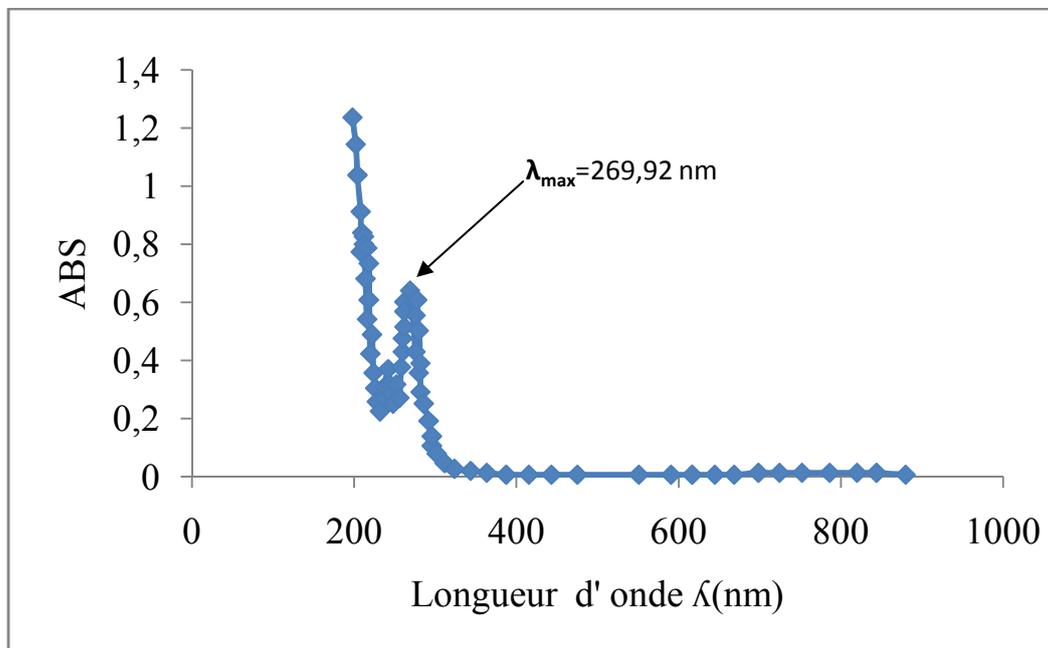


Figure II. 5 : Spectre UV/VIS du k-carraghénane modifié.

L'absorption maximale a été obtenue pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 276,92\text{nm}$ . Notons aussi que le carraghénane à l'état natif ne présente aucune absorption dans l'UV.

**II. 5. 2. 2. Spectre UV-Visible de l'alginate modifié en phase hétérogène :**

Le spectre UV de l'alginate modifié en phase hétérogène est illustré ci-après et montre bien un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 268,92 nm, caractéristique des composés aromatiques comme mentionné précédemment.



**Figure II.6 :** Spectre UV/VIS d'alginate de sodium modifié.

**II. 5. 2. 3. Spectre UV-Visible du k-carraghénane modifié en phase aqueuse :**

La figure ci-après illustre le spectre UV du carraghénane fonctionnalisé en phase aqueuse et montre un maximum d'absorption à une longueur d'onde, on note aussi la meilleure absorption pour le protocole expérimental en phase aqueuse comparativement à la phase hétérogène, la longueur d'onde d'absorption maximale a été enregistrée vers 274,9 nm et une absorbance de l'ordre de 1,4, valeur nettement supérieure à la fonctionnalisation en phase hétérogène.

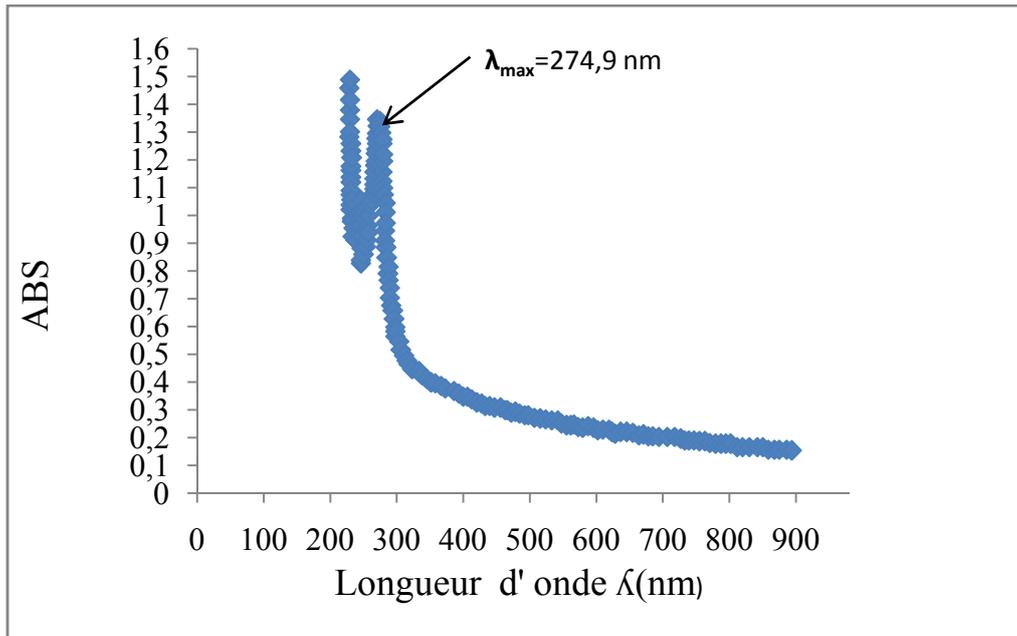


Figure II.7: Spectre UV/VIS du k-carraghénane modifié.

#### II. 5. 2. 4. Spectre UV-Visible d'alginate modifié en phase aqueuse:

Le spectre UV de l'alginate modifié en phase aqueuse est illustré ci-après, la longueur d'onde d'absorption maximale est enregistrée aux alentours de 225,01nm. Notons dans ce cas précis l'apparition de deux pics d'absorption.

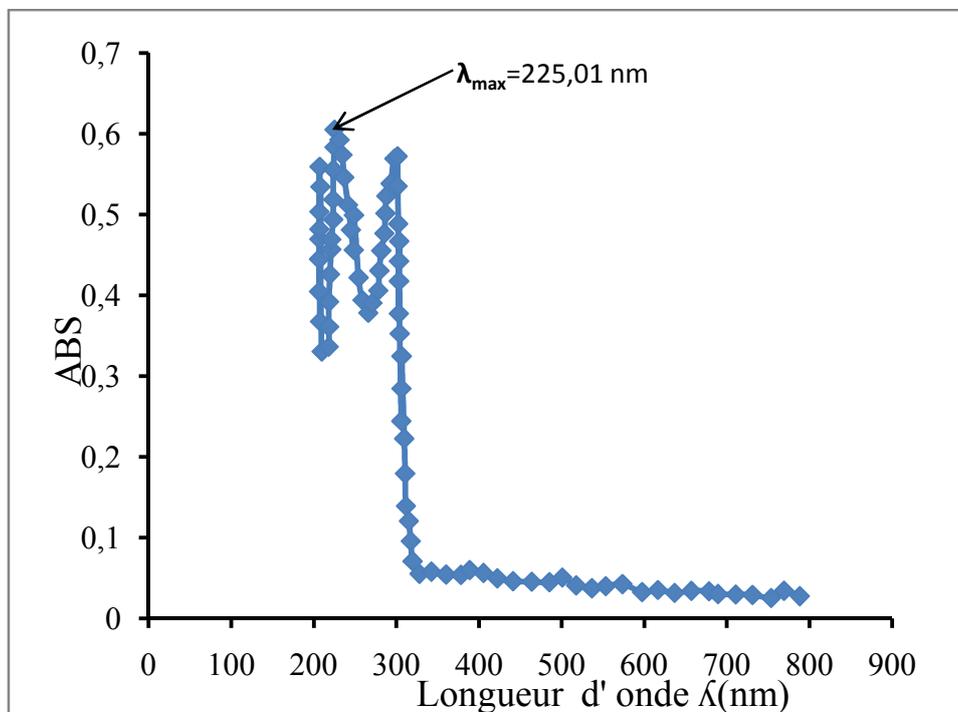
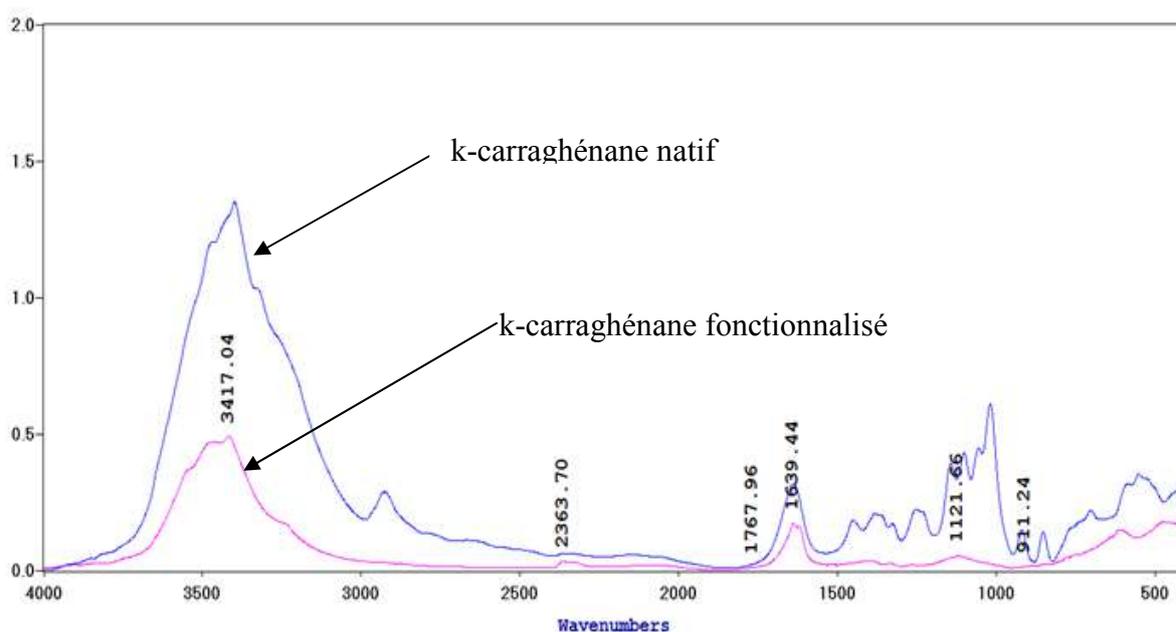


Figure II. 8: Spectre UV/VIS d'alginate de sodium modifié.

**II. 5. 3. Analyse Infra-rouge(FTIR):****II. 5. 3. 1. k-carraghénane fonctionnalisé en phase hétérogène :**

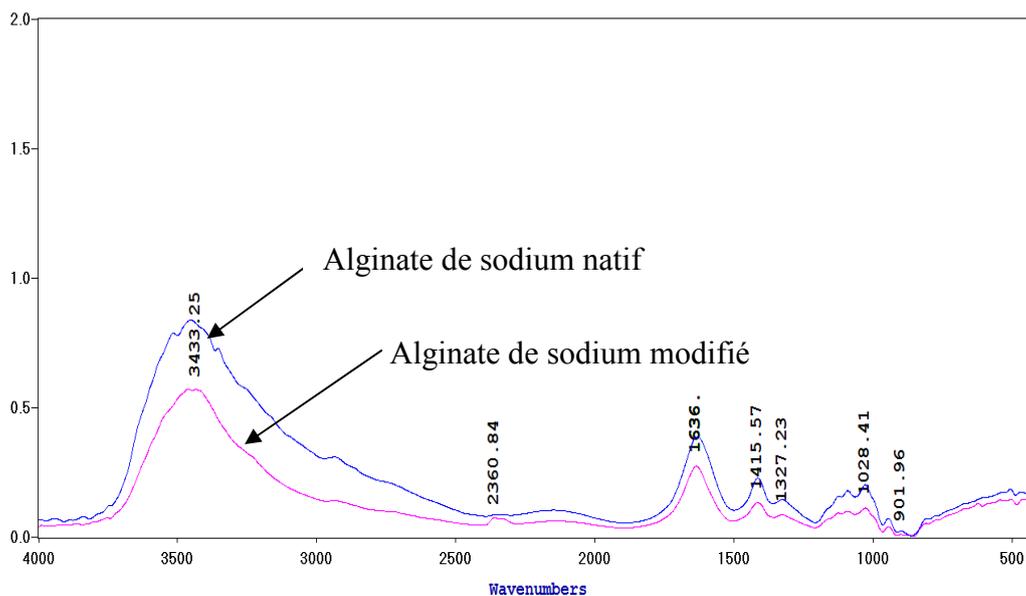
La figure ci-après illustre le spectre Infrarouge du biopolymère fonctionnalisé en phase hétérogène. On observe une diminution de la bande à  $3417,04\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de valence des groupements hydroxyles(OH). La diminution de l'intensité de cette bande est corrélée avec l'apparition d'une bande d'absorption vers  $1767\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions esters (C=O) et l'apparition d'une bande d'absorption vers  $2363,7\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions d'acide carboxylique(COOH) (**figure II.9**).



**Figure II. 9:**Spectre IR du k-carraghénane natif (bleu) et d'un k-carraghénane modifié (rose).

**II. 5. 3. 2. Alginate de sodium fonctionnalisé en phase hétérogène :**

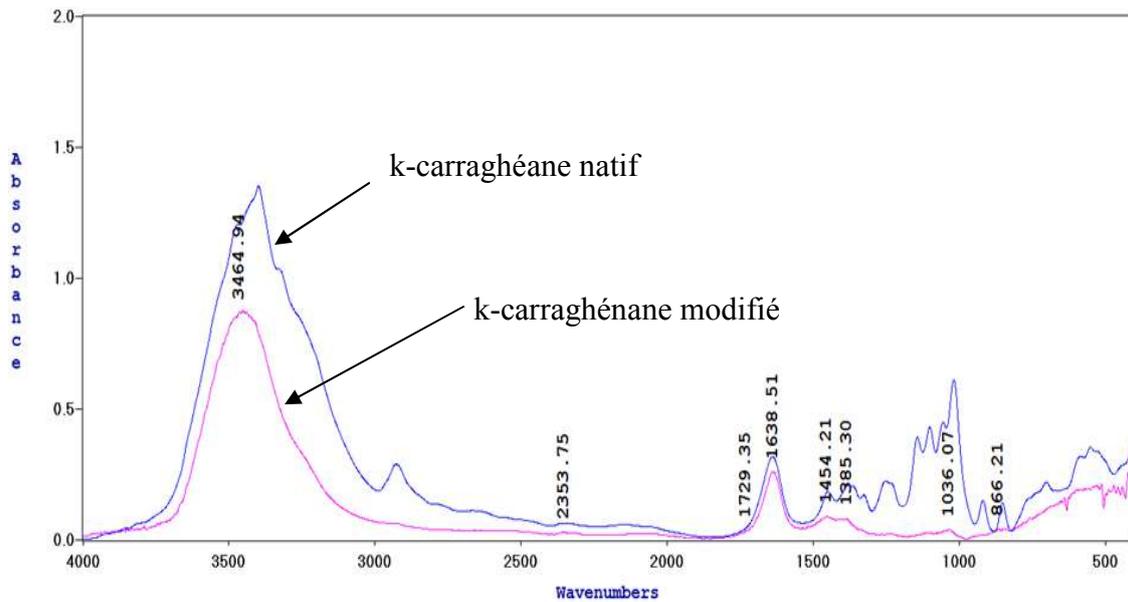
Sur le spectre infrarouge de l'alginate à l'état natif et fonctionnalisé, on observe une diminution de la bande toujours à  $3433,25\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de valence des groupements hydroxyles(OH). La diminution de l'intensité de cette bande est corrélée avec l'apparition d'une bande d'absorption vers  $2360.84\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions d'acide carboxylique(COOH) (**figure II.10**).



**Figure II. 10:** Spectre IR de l'alginate de sodium natif (bleu) et de l'alginate de sodium modifié (rose).

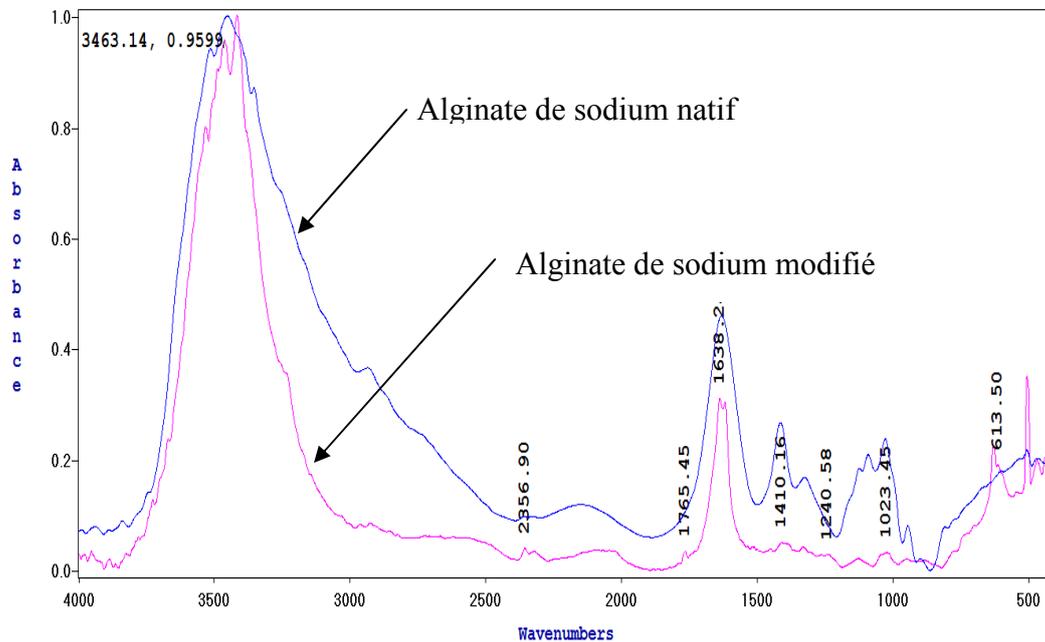
### II. 5. 3. 3.k-carraghénane fonctionnalisé en phase aqueuse :

La figure ci-après illustre le spectre Infrarouge du biopolymère fonctionnalisé en phase aqueuse. On observe une diminution de la bande à  $3464,94\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de valence des groupements hydroxyles (OH). La diminution de l'intensité de cette bande est corrélée avec l'apparition d'une bande d'absorption vers  $1028,41\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions d'éther (**figure II.11**).



**Figure II.11:** Spectre IR du k- carraghénane natif (bleu) et d'un k-carraghénane modifié (rose).

#### II. 5. 3. 4. Alginate de sodium fonctionnalisé en phase aqueuse :



**Figure II.12:** Spectre IR de l'alginate de sodium natif (bleu) et de l'alginate de sodium modifié (rose).

Sur le spectre infrarouge de l'alginate à l'état natif et fonctionnalisé, On observe une diminution de la bande à  $3463,14 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de valence des

groupements hydroxyles (OH). La diminution de l'intensité de cette bande est corrélée avec l'apparition d'une bande d'absorption vers  $1023,45\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction éther (**figure II.12**).

Les deux procédés de fonctionnalisation des deux biopolymères (carraghénane et alginate de sodium) ; l'estérification et l'éthérification en phase hétérogène et aqueuse respectivement semblent adéquats pour introduire de nouvelles fonctions sur les chaînes latérales des matériaux, ceci a été bien mis en évidence par spectroscopies UV/Vis et FTIR. D'autres méthodes d'analyses plus précises doivent être entreprises pour bien justifier ces résultats préliminaires.

### III. La dispersion des NTC dans l'eau par utilisation des polysaccharides :

#### III. 1. Introduction :

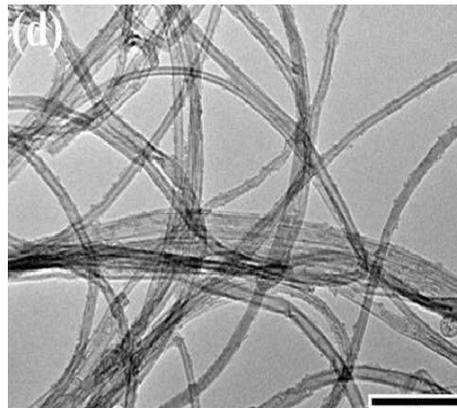
La mise en suspension des nanotubes de carbone est une étape essentielle pour leur utilisation dans de nombreuses situations : conception de composites, de peintures, de fibres, caractérisation et fonctionnalisation par des solvants et surtout pour des applications écotoxicologiques. Plusieurs voies existent pour disperser les nanotubes dans des solvants aqueux ou organiques par des méthodes de fonctionnalisations covalentes ou par adsorption d'agents amphiphiles. La dispersion implique l'apport d'énergie mécanique, le plus souvent par des ultrasons. Le but de la fonctionnalisation est de modifier la surface hydrophobe du nanotube par greffage de groupements fonctionnels et donc améliorer leur dispersion dans l'eau, cette dernière approche constitue l'objectif principal de notre étude.

#### III. 2. Étude expérimentale et observations visuelles :

##### III. 2.1. Dispersion des NTC par utilisation de biopolymère natif (phase hétérogène):

###### III. 2.1.1. Protocole :

Nous avons utilisé des nanotubes de carbone biparois NTC synthétisés par la méthode CVD au Centre Interuniversitaire des matériaux (CIRIMAT) de Toulouse. L'image de la (**figure III.1**) prise par microscopie électronique à transmission montre que les filaments de NTC sont enchevêtrés et donc mis en solution dans l'eau sédimentent rapidement.

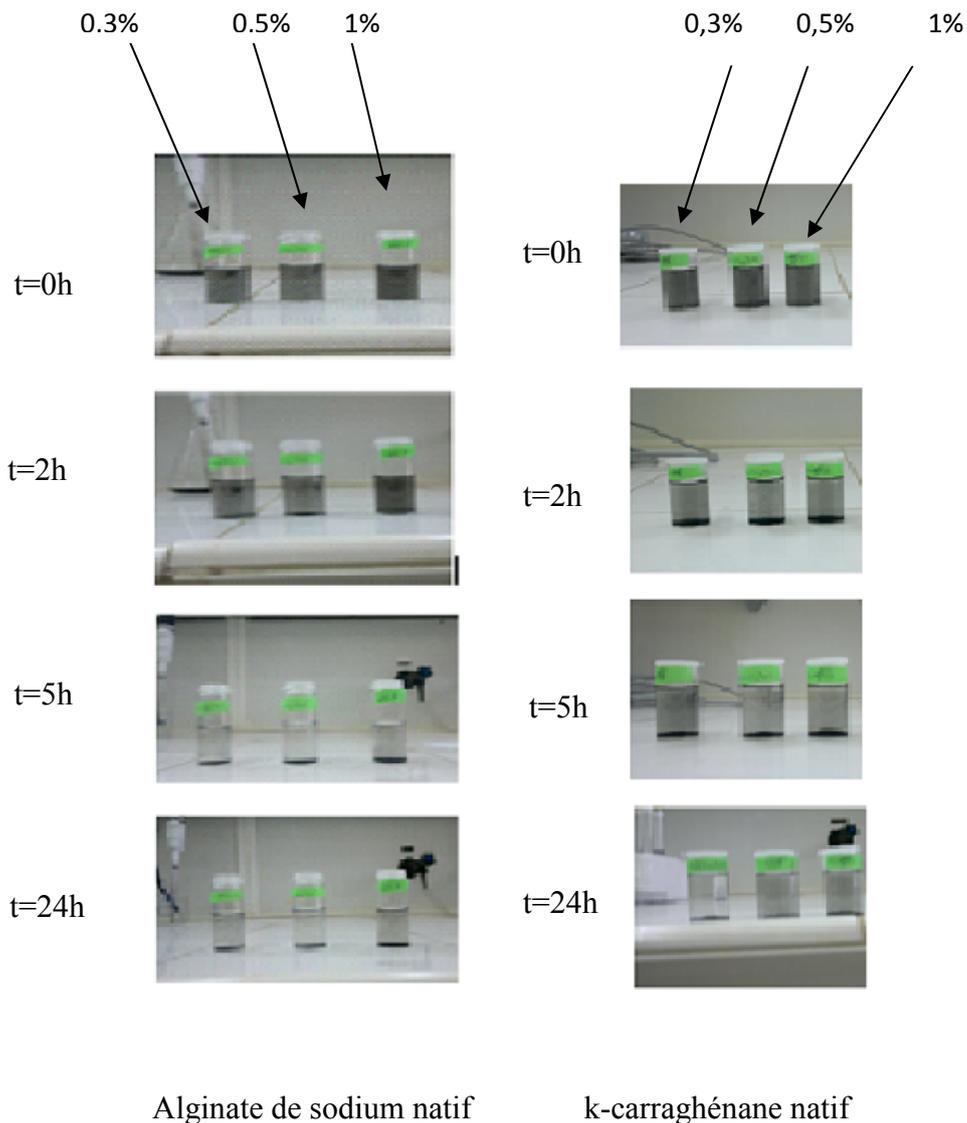


**Figure III.1** : Image MET des NTC synthétisés au CIRIMAT.

L'objectif de cette étape de notre étude est de tester les biopolymères natifs (carraghénane et alginate) pour la mise en suspension dans l'eau les nanotubes de carbone biparois.

Afin de casser les agrégats de NTC était l'usage des l'ultraturax note a 9500 tours par minute (tpm) pendant 30 min et de la cuve à ultrasons d'une puissance de 60 W et de fréquence égale à 30 Hz.

Ce procédé mécanique consiste à utiliser les vibrations de la solution du bain pour briser les enchevêtrements de NTC. Une fois cassés, les biopolymères sont introduits dans le mélange pour les maintenir stables en suspension. A cet effet, une concentration de 10mg/l a été mélangée respectivement avec des concentrations des biopolymères natifs de 0,3% ; 0,5% et 1%. Les NTC bruts étant hydrophobes, ils sédimentent très rapidement dans l'eau. Les essais de mise en suspension (stabilité) ont été effectués sur 24 heures car les milieux d'exposition sont renouvelés quotidiennement lors des essais in vivo .Il est indispensable de travailler avec des dispersants naturels ou avec des amphiphiles dont la concentration n'est pas toxique s'ils ne sont pas naturels. Ceci est nécessaire afin de ne pas biaiser les études de toxicité des NTC. Tous les échantillons ont été dispersés et homogénéisés dans les conditions décrites précédemment. Pour cette première étude, seule une observation visuelle de la stabilité des suspensions en fonction du temps a été effectuée. Au bout d'une heure, les suspensions semblent être toujours stables (**Figure III.2**)mais l'observation du fond du tube révèle une sédimentation des NTC quelle que soit la concentration en biopolymère. Au bout de 24 heures, la suspension est grise comparativement au temps initial ou elle était noire. Cette différence de teinte est clairement visible sur la figure ci-après :



**Figure III. 2 :** Comparaison de la stabilité des différentes concentrations des couples NTC/ biopolymère (K-carraghénane/alginate de sodium) natif pendant 24h.

Aucune dispersion n'a été obtenue avec les deux biopolymères à l'état natif, une sédimentation bien visible a été observée mettant en évidence l'inefficacité de ces deux biopolymères à l'état natif. Le même résultat a été observé avec le xanthane [2].

### III. 2.1.2. Mesure de Densité optique :

L'observation visuelle n'est pas suffisante pour déterminer le moment auquel la sédimentation débute. Elle ne s'observe qu'une fois qu'il ne reste plus qu'une faible quantité de NTC en suspension.

Alginate de sodium :

k-carraghénane :

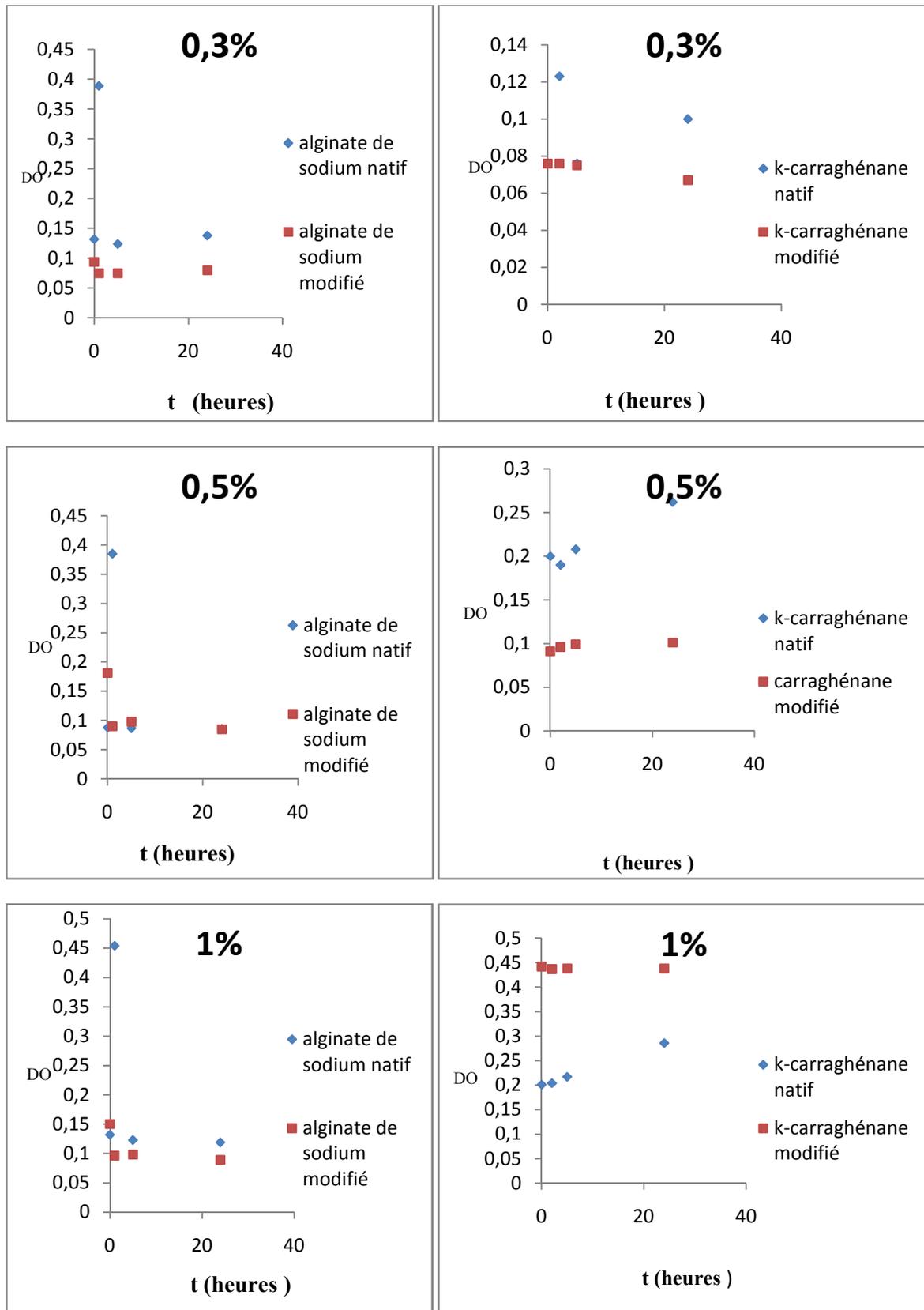
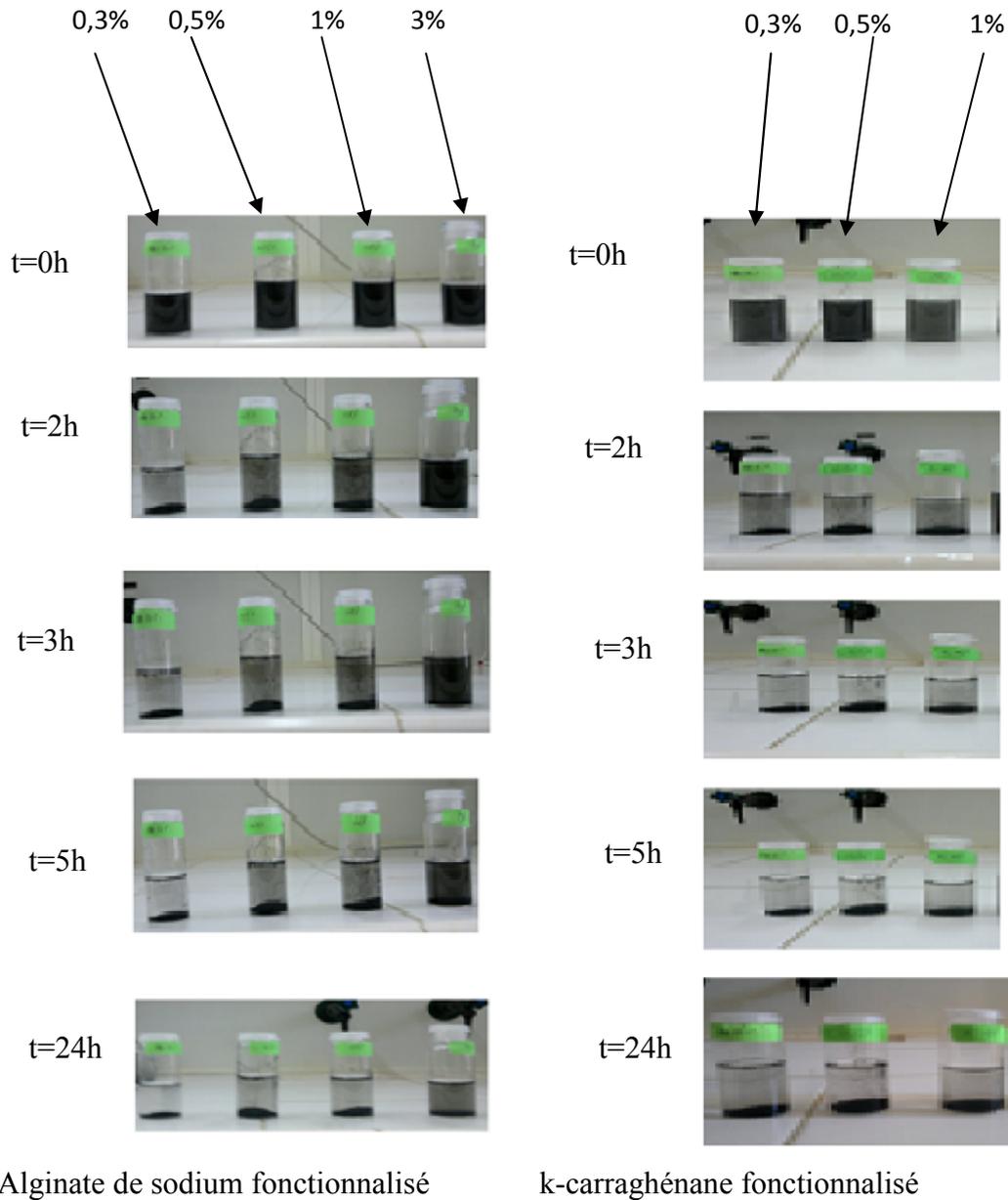


Figure III.3: Variation des densités optiques au cours du temps pour le k-carraghénane et alginate de sodium à l'état natif et fonctionnalisé.

La mesure de l'absorbance a été réalisée à une longueur d'onde égale à ( $\lambda = 850 \text{ nm}$ ) [2].

La **figure III.3** illustre les variations des densités optiques au cours du temps à différentes concentrations de k-carraghénane et alginates pris à l'état natif et fonctionnalisés.

La figure ci après montre les aspects des suspensions obtenues avec les biopolymères fonctionnalisés.



**Figure III.4 :** Comparaison de la stabilité des différentes concentrations des couples NTC /alginate de sodium et NTC/k-carraghénane fonctionnalisé pendant 24h.

Les résultats montrent qu'avec les matériaux fonctionnalisés, les densités optiques illustrées sur la (**figure III.4**) varient dans le même sens en décroissant. L'écart entre

l'absorbance du temps initial et celui du temps final n'est pas très important mais a priori reste loin des exigences pour les tests d'écotoxicité mais s'avèrent plus intéressantes que celles obtenues avec les biopolymères à l'état natif ou on décelé une variation aléatoire de la densité qui justifie d'un mouvement des composés à l'intérieur du mélange entraînant nécessairement une sédimentation au fond du tube.

Comparativement aux autres concentrations (0,5% et 1%), la concentration de 0,3% semble donner les meilleurs résultats en termes de stabilité de dispersion en K-carraghénane. En effet, ceci peut être attribué à l'augmentation de la masse du couple NTC/biopolymère qui entraîne forcément l'ensemble vers une sédimentation évidente par effet de pontage.

À 3%, l'alginate fonctionnalisé a donné des suspensions stables. Ce résultat a été confirmé par les observations visuelles figure ci-dessus qui montre des mélanges noirs même après centrifugation et justifient bien la stabilité. En revanche, à la même concentration, le K-carraghénane forme un gel avec l'eau et donc inutilisable pour l'application envisagée.

Ce comportement est probablement dû à l'augmentation de la viscosité du mélange à forte concentration, à 3 %, ce comportement n'a pas été observé avec l'alginate et ceci a été attribué à la masse moléculaire plus faible de l'alginate de  $2 \cdot 10^4$  à  $2 \cdot 10^5$  g/mol comparativement au carraghénane qui est de l'ordre comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  g/mol.

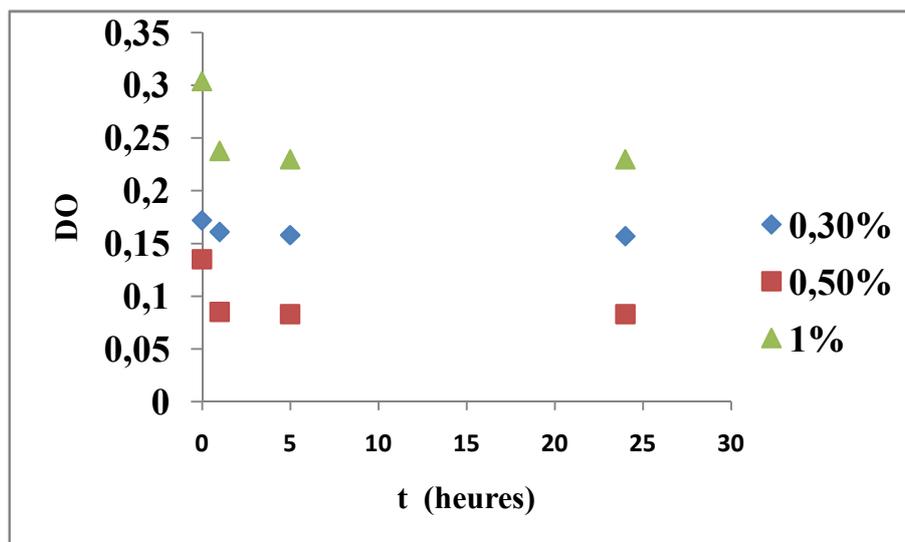
### III. 2.1.3. Etude de l'influence du pH :

#### III. 2.1.3.1. Alginate de sodium :

Afin de minimiser la concentration en biopolymère, condition nécessaire pour les études d'écotoxicité et de maintenir une viscosité modérée de la suspension, nous avons opté pour la variation du pH de la dispersion des NTC en présence d'agent dispersant, à cet effet, nous nous sommes placés dans les cas les plus extrêmes (fortement acide et basique).

- **Milieu basique (pH=12) :**

La figure III.5 suivante représente les variations des densités optiques des dispersions au cours du temps, il apparaît clairement qu'à 0,3%, la densité optique est quasi stationnaire, ce qui met en évidence la stabilité. À cette concentration, le mélange est fluide et donc sera très prometteur pour notre application pour les tests d'écotoxicité.



**Figure III.5** :Evolution de l'absorbance à 850nm des suspensions de NTC dans des solutions de différentes concentrations d'alginate de sodium fonctionnalisé, sur 24 heures à pH=12.

Les mesures des densités optiques confirment les observations visuelles sur une période de 24h pour les dispersions des nanotubes de carbone à pH=12. L'absorbance est quasi-constante à une concentration de 0,3% justifiant d'une meilleure stabilité. Ce résultat semble être dû à la présence des ions  $\text{OH}^-$  qui provoquent la répulsion entre les couples NTC/Biopolymère et donc permet de les maintenir en suspension. La photo ci-après illustre l'aspect de la suspension obtenue à pH fortement basique.



Les NTC dans l'eau

l'alginate de sodium modifié à PH=12

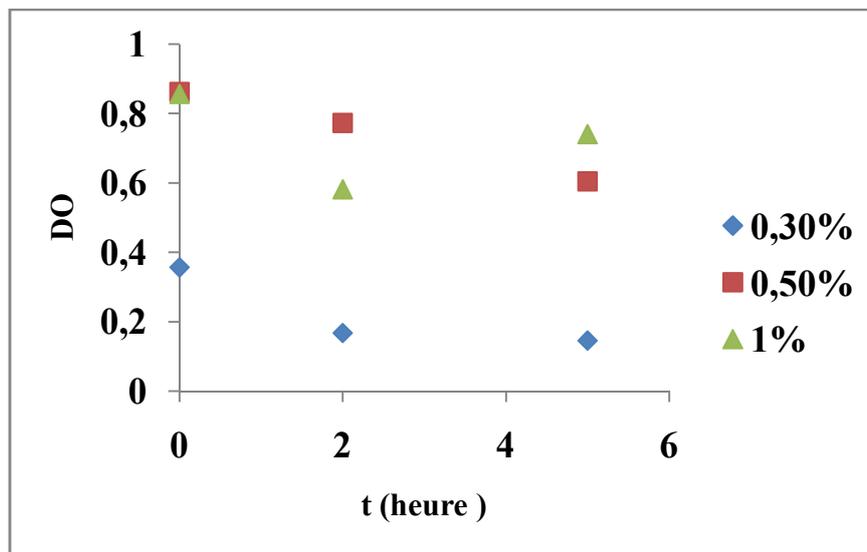
(a)

(b)

**Figure III.6** :(a)Photo de l'insolubilité des NTC dans l'eau, (b) Photo de la dispersion du NTC par l'alginate de sodium (0,3%) à pH=12.

- **Milieu fortement acide :**

En milieu fortement acide, les observations visuelles ont mis en évidence une sédimentation dès les premières heures, en effet le milieu acide semble favoriser les attractions entre les cycles benzéniques greffés sur la chaîne latérale du biopolymère et donc entraînant une floculation suivie d'une sédimentation bien évidente. La figure ci-après illustre les variations des densités optiques en du temps pour l'alginate de sodium à pH acide.

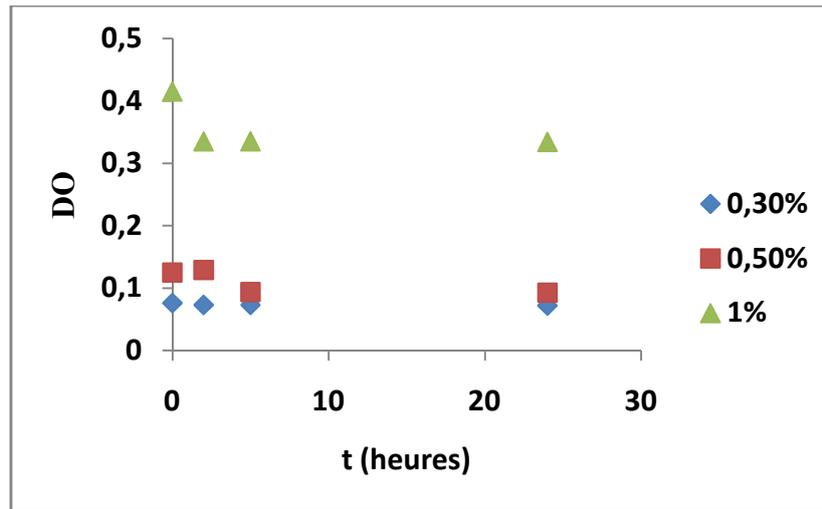


**Figure III. 7:** Evolution de l'absorbance à 850nm des suspensions de NTC dans des solutions de différentes concentrations d'alginate de sodium fonctionnalisé, sur 24 heures à pH=1.

### III. 2.1.3.2.k-carraghénane fonctionnalisé:

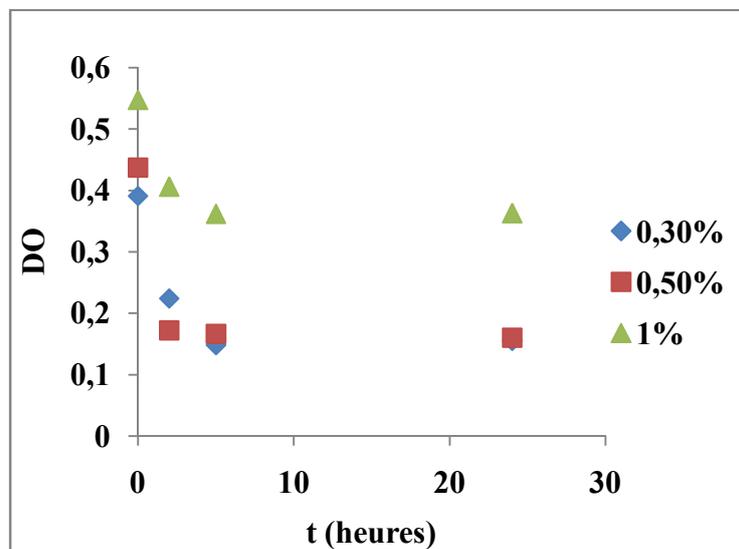
La même étude a été entreprise comme précédemment en mettant en relief l'influence du pH du milieu réactionnel sur l'environnement des couples biopolymère/NTC.

- **Milieu basique (pH=12) :**



**Figure III.8:** Evolution de l'absorbance à 850nm des suspensions de NTC dans des solutions de différentes concentrations k-carraghénane fonctionnalisées, sur 24 heures à pH=12. Les mesures des densités optiques sur une période de 24h pour les dispersions des nanotubes de carbone ont confirmé les observations visuelles, une bonne stabilité de l'absorbance.

- Milieu acide (pH=1) :



**Figure III. 9:** Evolution de l'absorbance à 850nm des suspensions de NTC dans des solutions de différentes concentrations k-carraghénane modifiées, sur 24 heures à pH=1.

Les mesures des densités optiques sur une période de 24h à pH=1 ont confirmé les observations visuelles, une diminution de l'absorbance en fonction du temps met en évidence la sédimentation en milieu acide.

Enfin, les résultats obtenus ont montré que les biopolymères (K-carraghénane et alginate de sodium) sont très prometteurs comme agents dispersants dans différents domaines, en l'occurrence dans la dispersion des nanotubes de carbones biparois.

A faible concentration et à pH basique, la stabilité est améliorée justifiée par une variation de la densité optique quasi-constante. Le pH acide provoque la sédimentation.

# Introduction générale

---

Depuis leur découverte en 1991, les nanotubes de carbone (NTC) ont suscité un engouement extraordinaire au niveau international du fait de leurs propriétés électriques, thermiques et mécaniques exceptionnelles.

Les NTC sont actuellement synthétisés à l'échelle industrielle au niveau international et sont déjà présents dans certains produits manufacturés (pneumatiques, équipements sportifs, peintures spéciales, pièces détachées dans l'industrie automobile). Ils représentent donc une nouvelle source potentielle de contamination des milieux via le cycle de vie des matériaux.

Les NTC causent de nombreux problèmes de santé à cause de leur insolubilité dans l'eau et les solvants organiques, les études écotoxicologiques deviennent très difficiles voire même impossibles.

Le recours à la recherche et l'utilisation d'agents dispersants adéquats pour la mise en suspension des NTC devient une nécessité pour réaliser l'étude de toxicité et l'impact environnemental

Pour ce faire, le recours aux produits naturels tels que les biopolymères est très prometteur. Ces derniers sont capables de prédominer les propriétés de dispersion d'une part, et d'autre part, leurs capacités à épaissir, émulsionner, stabiliser, flocculer etc.

Les polysaccharides sont obtenus à partir de sources naturelles et renouvelables, à la fois biocompatibles et biodégradables, condition nécessaire pour les études d'écotoxicité.

Parmi les polysaccharides les plus employés dans de larges gammes de formulations, les carraghénanes et les alginates, obtenus à partir de certaines variétés d'algues. Ce sont des agents dispersants, épaississants, gélifiants et stabilisants dans les milieux riches en eau, ce qui permet de créer un large éventail de textures selon le type d'extrait et la manière dont il est utilisé.

L'objectif de ce travail est de contribuer à la fonctionnalisation de ces deux polysaccharides dans le but de leur conférer des propriétés amphiphiles pour disperser les NTC qui sont intrinsèquement hydrophobes.

Aucune étude n'a été mentionnée dans la littérature [1] pour ces deux biopolymères. Par ailleurs, plusieurs études similaires ont déjà été faites avec d'autres polysaccharides comme l'amidon, la cellulose, le dextran ...etc.

# Introduction générale

---

Dans le cadre d'un projet de coopération, on s'intéresse particulièrement à la mise au point d'agents dispersants des nanotubes de carbone pour des applications médicales et environnementales, une étude réalisée avec le xanthane [2] a montré que les polysaccharides sont très prometteurs dans ce contexte.

Ce manuscrit est structuré en deux parties principales, une partie bibliographique et une partie expérimentale :

- Dans la partie bibliographique on retrouve :

Des rappels sur la structure, les techniques de synthèse, les propriétés des nanotubes de carbone et leur mise en suspension.

Des modifications chimiques de la cellulose et l'amidon.

Les structures, Les origines et quelques propriétés physico-chimiques des carraghénanes et des alginates.

- Dans la partie expérimentale, nous présentons en premier lieu les techniques et les méthodes expérimentales et en second lieu les résultats et discussions. Les résultats sont consacrés à l'étude de modification chimique des deux polysaccharides (carraghénane, alginate) et la dispersion des NTC par ces deux polysaccharides
- En fin, une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives à envisager pour la poursuite de ce travail.

## Références bibliographiques

---

- [1] Ludovic dupayage, élaboration contrôlée de glycopolymères amphiphiles à partir de polysaccharide : synthèse de dextran -g-PMMA par polymérisation radicalaire par transfert d'atome, février 2009.
- [2] Skendre, A., Hadj-Ziane-Zafour, A., Flahaut, E., Chemical Functionalisation of Xanthan gum for the Dispersion of Double-Walled Carbon Nanotubes in Water, Carbon (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.006>.
- [3] Antoine Lucas ; « Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone » ; thèse de doctorat ; école doctorale des sciences chimiques de l'université Bordeaux I ; (2009).
- [4] Karell Saint-Aubin ; « Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés » ; thèse de doctorat ; école doctorale des sciences chimiques de l'université Bordeaux I ; (2010).
- [5] S. Iijima ; Nature (London) ; 354 ; (1991) ; P : 56-58.
- [6] G.Chuto, P.Chaumet-Riffaud ; « Les nanoparticules » ; Revue générale Médecine Nucléaire ; 34 ; (2010) ; P : 370-376.
- [7] Périne Landois ; « Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone » ; thèse de doctorat ; université Paul Sabatier de Toulouse ; (2008).
- [8] Hang Qi, Cheng Qian, Jie Liu; Synthesis of Uniform Double-Walled Carbon Nanotubes Using Iron Disilicide as Catalyst »; Nano Letters; N°= 8; Vol. 7; (2007); P: 2417-2421.
- [9] A. Charlier, E. McRae, R. Heyd, M.F. Charlier, D. Moretti ; « Classification for double-walled carbon nanotubes »; Carbon ; 37 ; (1999) ; P : 1779-1783.
- [10] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer; « Carbon Nanotubes--the Route Toward Application »; Science; 297; (2002); P: 787-792.
- [11] Anne-Carine Brosse ; « Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide : Relation morphologie-propriétés électriques » ; these de doctorat ; université PIERRE et MARIE CURIE ; (2009).
- [12] Hongjie Dai ; « Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties »; Acc. Chem. Res; 35; (2002); P : 1035-1044.
- [13] Benjamin Lassagne ; « Transport électronique dans les nanotubes de carbone, étude sous champ magnétique » ; thèse de doctorat ; Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse; (2006).

## Références bibliographiques

---

- [14] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 39 (2001) 507-514.
- [15] P. Landois, Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone, Thèse de doctorat, Toulouse, (2007).
- [16] Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney ; «The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter»; *Carbon*; 48; ( 2010 ); P : 2989 –2999.
- [17] Stage de Shaïma Enouz (Chapitre 1&2) « Etude de nanotubes de carbone dopées à l'azote par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution et Spectroscopie de Pertes d'Energie » Février – Août.
- [18] Thèse de Kyrylo Kazymyrenko 13/10/2005 p11-12« Réseaux de Liquides de Luttinger Couplés ».
- [19] Article du 18/08/2005 « Raquette de tennis en nanotubes de carbone ».
- [20] Journal « Fil d'Ariane » n°21 décembre 2006.
- [21] Article « Ce que l'on pourra aussi faire avec les nanotubes ».
- [22] P. Landois, Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone, Thèse de doctorat, Toulouse, (2007).
- [23] A. Loiseau et al; «Understanding Carbon Nanotubes»; *Lect. Notes. Phys*; Edition Springer; (2006).
- [24] Krystyna PYRZYNSKA; «Application of Carbon Sorbents for the Concentration and Separation of Metal Ions »; *analytical sciences*; Vol. 23; (2007).
- [25] Ay. Ishibashi and N. Nakashima, Individual Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of Steroid or Sugar Compounds and Their Raman and Near-IR Spectral Properties, *Chem. Euro. J.*, 12 (2006) 7595-7602.
- [26] Dan Elgrabli, Steve Abella-Gallart, Olivier Aguerre-Chariol, Franck Robidel, Françoise Rogerieux, Jorge Bockowski, & Ghislaine Lacroix, Effect of BSA on carbon nanotube dispersion for in vivo and in vitro studies, *Nanotoxicology*, 12 (2007) 1(4): 266-278.
- [27] E. Edri, and O. Regev, pH Effects On BSA-Dispersed Carbon Nanotubes Studied by Spectroscopy-Enhanced Composition Evaluation Technique, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 4049-4054.
- [28] J. Glory, M. Bonetti, M. Helezen, M. Mayne-L'Hermite, et C. Reynaud, Thermal and electrical conductivities of water-based nanofluids prepared with long multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 094309.

## Références bibliographiques

---

- [29] R. Haggemueller, S. S. Rahatekar, J. A. Fagan, O Jaehun Chun, O Matthew, L. Becker, R. R. Naik, T. Krauss, L. Carlson, J. F. Kadla, P. C. Trulove, D. F. Fox, H. C. DeLong, Z. Fang, S. O. Kelley, J. W. Gilman, Comparison of the Quality of Aqueous Dispersions of Single Wall Carbon Nanotubes Using Tensioactifs and Biomolecules, *Langmuir*, 24 (2008) 5070-5078.
- [30] L. S. Witus, J. D. R. Rocha, V. M. Yuwono, S. E. Paramonov, R. B. Weisman, J. D. Hartgerink, Peptides that non-covalently functionalize single-walled carbon nanotubes to give controlled solubility characteristics, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 1909-1915, 1909.
- [31] J. Uk Lee, J. Huh, K. H. Kim, C. Park, Won Ho Jo, Aqueous suspension of carbon nanotubes via non-covalent functionalization with oligothiophene-terminated poly(ethylene glycol), *Carbon*, 45 (2007) 1051–1057.
- [32] H. Hyung, J. D. Fortner, J. B. Hughes, and J.-H. Kim, Natural Organic Matter Stabilizes Carbon Nanotubes in the Aqueous Phase, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (1) (2007) 179-184.
- [33] M. O. Lisunova, N. I. Lebovka, O. V. Melezhyk, Y. P. Boiko, Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nonionic tensioactif, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299 (2006) 740-746.
- [34] Z. Han, F. Zhang, D. Lin, and B. Xing, Clay Minerals Affect the Stability of Tensioactif-Facilitated Carbon Nanotube Suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 42(18) (2008) 6869-6875.
- [35] T. Takahashi, K. Tsunoda, H. Yajima, T. Ishii, *Jap. J. Appl. Phys.*, 43 (2004) 3636-3639
- [36] C. M. Sayes, F. Liang, J. L. Hudson, J. Mendez, W. Guo, J. M. Beach, V. C. Moore, C. D. Doyle, J. L. West, W. E. Billups, K. D. Ausmanb, V. L. Colvin, Functionalization density dependence of single-walled carbon nanotubes cytotoxicity in vitro, *Toxicology Letters* 161 (2006) 135-142.
- [37] Carolina Salvador-Morales, Paul Townsend, Emmanuel Flahaut, Catherine Ve'nien-Bryan, Alexis Vlandas, Malcolm L. H. Green, Robert B. Sim, Binding of pulmonary tensioactif proteins to carbon nanotubes; potential for damage to lung immune defense mechanisms, *Carbon* 45 (2007) 607-617.
- [38] Jinping Cheng, Emmanuel Flahaut, and Shuk Han Cheng, Effect of Carbon Nanotubes on Developing Zebrafish, (*Danio Rerio*) Embryos, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26 (2007) No. 4, 708-716.
- [39] Bledzki, A. K. and Gassan, J., "Composite reinforced with cellulose based fibers". *Progress in Polymer Science*, 1999. 24: p. 221-274.
- [40] H Brocannot, *Ann.*, (1833), 1, 242-245.
- [41] JH Jeong, (2000), brevet n° KR 2000012231, application n° KR 1999-43928. CAN 136:327153.

## Références bibliographiques

---

- [42] VS Goncharov, AS Mashikhina, AN Ovchinnikov, AA Vinokurov, VP Tverdokhlebov, IS Garifullin, (2000), brevet n° RU 2148606, application n° RU 1998-120227. CAN 136:103939.
- [43] T. Kubota, C. Yamamoto, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., (2000), 122, 4056-4059.
- [44] TR Dawsey, Applications and Limitations of LiCl/N, N-dimethylacetamide, (1994), 157-171.
- [45] T. Heinze, T. Liebert, P. Klüfers, F. Meister, Cellulose, (1999), 6, 153-165.
- [46] L. Petrus, DG Gray, JN BeMiller, Carbohydr. Res., (1995), 268, 319-323.
- [47] U. Erler, D Klemm, Makromol. Chem., (1992), 13, 195-201.
- [48] T. Heinze, Macromol. Chem. Phys., (1998), 199, 2341-2364.
- [49] D. Klemm, T. Heinze, B. Philipp, W. Wagenknecht, Acta Polymer., (1997), 48, 277-297.
- [50] U. Heinze, T. Heinze, D. Klemm, Macromol. Chem. Phys., (1999), 200, 896-902.
- [51] Dimitriu, S. Polysaccharides in Medicinal Applications, Marcel Dekker, Sherbrooke (Canada)/New York, 1996.
- [52] Engelhardt, J., Sources, industrial derivatives and commercial application of cellulose, Carbohydrates in Europe, (12) , 5, 1995.
- [53] K. B. Wesslén, and B. Wesslén. «synthesis of amphiphilic amylase and starch derivatives ».
- [54] K. Hashimoto, S-I. Imanishi, M. Okada, and H. Sumitomo. «Chemical modification of the reducing chain end in dextrans and trimethylsilylation of its hydroxyl groups ». journal of polymer science :part A, 1991, 29, p, 1271-1279.
- [55] Y. Ohya, S. Maruhashi and T. Ouchi .«Graft polymerization of L-lactide on pullulan through the trimethylsilyl protection method and degradation of the graft copolymers » Macromolecules ,1998,3,p.4662-4665.
- [56] Y. Ohya,S.Maruhashi and T.Ouchi . «preparation of poly(lactic acide)-grafted amylase through the trimethylsilyl protection method and its biodegradation»Macromolecular chemistry and physics ,1998,199,p.2017-2022.
- [57] C. Nouvel, p. Dubois, E Dellacherie and j-L. Six «controlled synthesis of amphiphilic biodegradable polyactide-grafted dextran copolymers»journal of polymer science :part A, 2004, 42, p. 2577-2588.

## Références bibliographiques

---

- [58] C. Nouvel, C. frochot, V. Sadler, p. Dubois, E. Dellacherie, and j-L. Six «poly lactide-grafted dextrans: synthesis and properties at interfaces and in solution». *Macromolecules* , 2004, 37, p. 4981-4988.
- [59] I. Ydens, D. Rutot, P. Degrée, j-L.Six, E Dellac herie, and P. Dubois «controlled synthesis of poly( $\epsilon$  - *caprolactone*)-grafted dextran copolymers as potential environmentally friendly surfactants »*Macromolecules* , 200, 33, p. 6713-6721.
- [60] T. H. Chan, and M. lalonde. «Use of organosilicon reagents as protective grop in organic synthesis ». *Synthesis* , 1985, 9, p. 817-845.
- [61] B. Wong, K, Ohno, and D. M. Haddleton. «Synthesis of star polymers containing a cyclodextrin core by living radical polymerization» *Polymeric Materials:science and engineering* , 2001, 84, 957-958.
- [62] E. J. corey, and A.Venkateswarlu«protection of hydroxyl groups as tert-butyl dimethylsilyl derivatives »*journal of American chemical society*, 1972, 94, p. 6190-6191.
- [63] M. sanchez-chaves, and F. Arraz «Water-insoluble dextran polymers by grafting of hydrophobic groups. I. Reaction WITH butylic anhydride and heterogeneous hydrolysis of the partially modified dextran»*angewandte Makromolekulare chemie*, 1983, 118, p. 53-63.
- [64] Heinze, T. and Liebert, T., «Unconventional methods in cellulose functionalization». *Progress in Polymer Science*, 2001. 26(9): p. 1689-1762.
- [65] Thèse " MODIFICATION CHIMIQUE DE L'AMIDON PAR EXTRUSION REACTIVE ", université " DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE ", année 2005.
- [66] Würzburg O. B., *Modified Starch in Food Polysaccharides and its Application*. Ed. Stephan A. M., Dekker, New-York, p. 67-97, 1995.
- [67] De Graaf R., Broekroelofs A., Janssen L. P. B. M., *The Acetylation of Starch by Reactive Extrusion*. *Starch*, 50 p. 198-205, 1998.
- [68] Miladinov V. D., Hanna M.A., *Starch Esterification by Reactive Extrusion in Food Products*. *Industrial Crops and Products*. Elsevier, 11 p. 51-57, 2000.
- [69] Tomasik P., Wang Y. J., Ames J. J., *Facile Route to Anionic Starches. Succinylation, Maleination and Phtalation of Corn Starch on Extrusion*. *Starch*, 47 p. 96-99, 1995.
- [70] Carr M.E., Bagby M.O., *Preparation of Cationic Starch Ether: A Reaction Efficiency Study*. *Starch*, 33 p. 310-312, 1981.
- [71] Della Valle G., Colonna P., Tayeb J., *Use of Twin-Screw Extruder as a Chemical Reactor for Starch Cationization*. *Starch*, 43 p. 300-307, 1991.
- [72] Thèse " Nouveaux matériaux composites thermo formables à base de fibres de cellulose", institut " NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE ", année 2008.

## Références bibliographiques

---

- [73] PEDERSEN J. K.;1990 :Seaweed extracts. Sources and production methods. in stabilizers for the food industry". PHILLIPS G. O., WEDLOCK D. J., WILLIAMS P. A., eds. London, Pergamon Press, 5,475-481.
- [74] Stéphane Bouquelet « polysaccharides alimentaires», Université des Sciences et Technologies de Lille, année 2008.
- [75] Thèse « Carraghenanes et cancer du colon : étude expérimentale chez des rats a flore humaine mécanismes d'action», Université « Paul-sabatier de Toulouse », année 2002.
- [76] IMESSON A. P., 1990Applications of alginate. In : "Gums and stabilizers for the food industry", PHILLIPS G.O., WEDLOCK D. J., WILLIAMS P. A., eds. London, pergamon Press, 5, p. 553-569.
- [77] MC NELLY W. H., PETTITT D. J., 1973 Algin. In : "Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives", WHISTLER R. I.,BE MILLER J. N., eds, Academie Press, New-York, p. 49-83.
- [78] Diliansa, D. S. (2004). "Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I Et de l'Université de Sofia "St. Kliment Ohridsky".
- [79] ADRIAN J., ASSOUMANI M., 1979Les propriétés chimiques et physiologiques des additifs épaississants et gélifiants (agents de texture). Rev. Fr. Diet., 23,3-25.
- [80] DOUBLIER J. L., THIBAUT J. E, 1984, Les agents gélifiants épaississants de nature glucidique. In : " Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires", MUCRON J. L, ed, Tee. Doc., Lavoisier, Paris, p. 305-341.
- [81] GLICKSMAN M., 1976 Hydrocolloïdes utilisation in fabricated foods. Cereal. Fds. World, 21, 17-23.
- [82] GLICKSMAN M., 1969 Gum technology in the food industry. Academie Press New-York.
- [83] REES D. A., 1969128 Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharides gels and networks. Adv. Carboh. Chem. Biochem., 24, 267-332.
- [84] VAN DE VELDE (F.), PEPPELMAN (H.A.), ROLLEMA(H.S) et HANS TROMP (R.). – On the structure of k/-i hybrid carrageninas.
- [85] GRANT G. T., MORRIS E. R., REES D. A., SMITH P. J., THOM O., 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent . Egg box model. fibs letters. 22, 195.

## Références bibliographiques

---

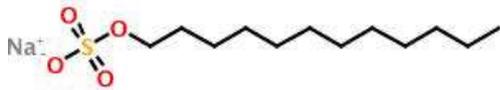
- [86] BENITZ K. F., GOLDBERG I, COULSTON F., 1973 Intestinal affects of carrageenans in the Rhesus Monkey (Macaca Mu/atta) Fd. Cos met. Toxicol., 11, 565-575.
- [87] WEINER M. L., 1991 Toxicological properties of carrageenan. Agents and Action, 32, 46-52.
- [88] GLICKSMAN M., 1969 Gum technology in the food industry. Academic Press New-York.
- [89] GUCKSMAN M., 1987 Utilization of seaweed hydrocolloids in the food industry. Hydrobiologia, 1511152, 31-47.
- [90] Hamcerencu et al, New unsaturated derivatives of Xanthan gum: Synthesis and characterization, Polymer 48 (2007).
- [91] Leonard et al, coating polystyrene particles by adsorption of hydrophobically modified dextran, Langmuir 1995.

# Annexe

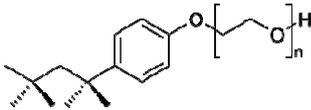
## Annexe I

Les structures chimiques :

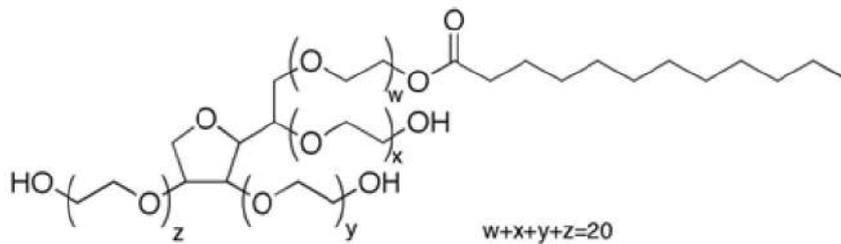
❖ Sodium Dodecyl sulfate (SDS) :



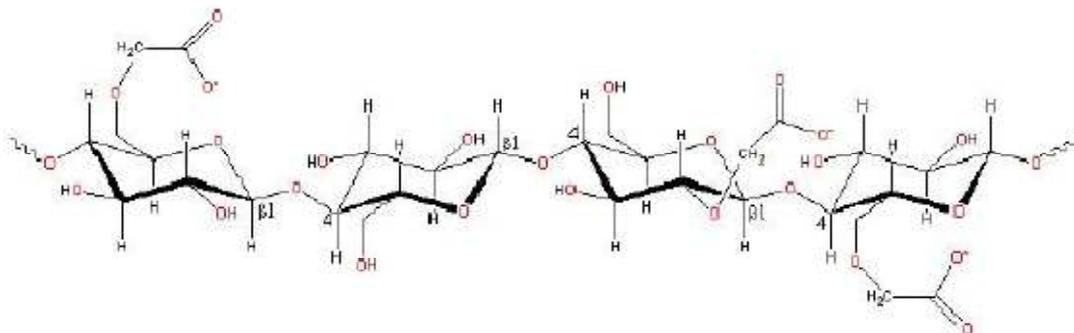
❖ Triton X-100 :



❖ Tween® 20 (TW20) :

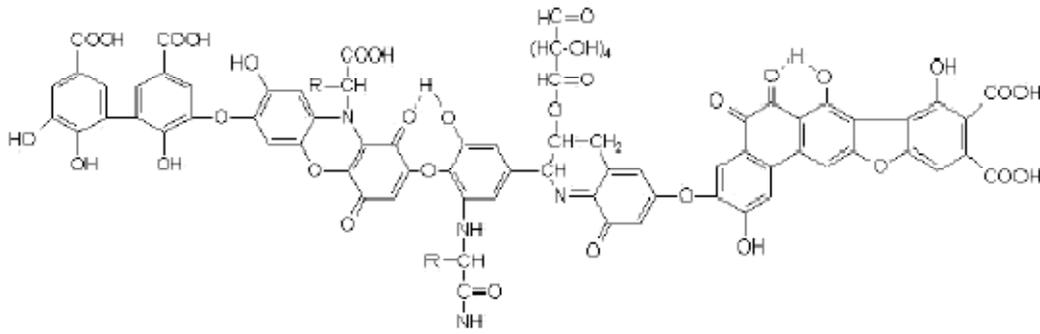


❖ Carboxyméthylcellulose :



# Annexe

## ❖ acide humique :



## Annexe II

### Liste des produits utilisée :

- ❖ **L'acétone** : C'est le composé le plus simple de la famille des cétones. Il est utilisé pour la précipitation.

**Formule brute** : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

**Apparence**: liquide transparent

**Masse molaire** : 58,079 g/mol

**Solubilité**: soluble dans le benzène, ester, le diméthylformamide, le chloroforme et la plupart des huiles.

- ❖ **Ethanol** : C'est un alcool, il est volatile et inflammable, il est souvent utilisé comme solvant et pour le rinçage pendant la filtration.

**Formule brute** : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O

**Apparence** : liquide incolore

**Masse molaire** : 46,078g/mol

**Densité** : 0,789 g/cm<sup>3</sup>

- ❖ **L'eau distillée** : Pour les préparations des solutions, l'eau distillée utilisée dont les propriétés sont :

**pH** entre 6 et 6,89

- ❖ **N, N-diméthylformamide** : Le diméthylformamide ou N, N-diméthylméthanamide

## Annexe

---

est un solvant courant en chimie organique. Communément abrégé DMF, ce liquide incolore est miscible à l'eau et à la majorité des liquides organiques, il est utilisé comme solvant.

**Formule brute :**  $C_3H_7NO$

**Apparence:** liquide incolore à jaune

**Masse molaire :** 73,09 g/mol

**Densité :** 0,9487 g/cm<sup>3</sup>

❖ **Anhydride phtalique :** C'est l'anhydride de l'acide phtalique, Il est utilisé pour l'estérification.

**Formule brute :**  $C_6H_4(CO)_2O$

**Apparence :** cristaux blancs, brillants

**Masse molaire :** 148,12 g/mol

**Densité :** 1,53 g/cm<sup>3</sup>

❖ **Acide chlorhydrique(HCl) et Hydroxyde de sodium (NaOH):**

Pour varier le pH entre la zone acide et basique, on utilise le NaOH et le HCl dont les caractéristiques sont les suivantes :

- **Acide chlorhydrique (HCl) :**

**Formule brute :** HCl

**Apparence :** solution aqueuse

**Masse molaire :** 36,461 g/mo

- **Hydroxyde de sodium (NaOH) :**

**Formule brute :** NaOH



## Annexe

---

**Apparence:** forme de pastilles ou de bille

**Masse molaire :** 39,9971 g/mol

❖ **Epichlorhydrine :**

**Formule brute :**  $C_3H_5ClO$

**Apparence :** liquide incolore

**Masse molaire :** 92,52 g/mol

**Densité :** 1,18 g / cm<sup>3</sup>

❖ **Phénol :** Le phénol, appelé aussi hydroxybenzène, acide phénique, est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols.

**Formule brute :**  $C_6H_6O$

**Apparence :** cristaux incolores à jaunes ou rose clair, d'odeur caractéristique

**Masse molaire :** 94,11 g/mol

### Annexe III

❖ **Procédure de dispersion des nanotubes de carbone double paroi avec un agent dispersant amphiphile (carraghénane et alginate fonctionnalisé).**

