

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

Université Blida 1

Département de Génie des procédés



Mémoire de Fin D'étude

Pour l'obtention du diplôme de master en génie chimique

Spécialité : physico-chimique

Thème :

**Effets des sels métalliques sur le comportement
en phase de systèmes thermo-stimulants à base
d'éthers cellulosiques.**

Réalisé par M^{elle} :

Encadré par Mr :

EL KOLEI Hadjer.

FETTAKA Mohamed.

Devant le membre des jurys :

Mr HADJ SADOK

Mme DJEDRI

Mme REBIHA

Promotion : 2014

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier ALLAH pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leurs tendresses, leurs encouragements et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en nous, qu'ils trouvent ici l'expression de nos reconnaissances.

J'adresse mes vifs remerciements à mon promoteur Mr FETTAKA MOHAMED qui a suivi pas à pas le travail que j'ai effectué, pour ses précieux conseils, pour son dévouement, sa patience, sa générosité et la confiance qu'il a placée en moi. Je respecte énormément sa disponibilité et ses remarques pertinentes.

Sensibles, je le sommes face à l'honneur que les membres de jury nous l'ont fait pour avoir accepté d'apprécier et juger ce modeste travail.

J'adresse nos sincères remerciements aux enseignants qui ont participé à notre formation tout au long de nos parcours universitaires, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs efforts et nos sincères gratitude dans ce modeste travail de recherche.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.



Dédicaces

A ma très chère mère **KELKOULI SAIDA**

A mon très cher père **EL KOLEI EL HADI**

Qu'ils ne cessent de me soutenir dans tous les domaines de la vie particulièrement

Mes études ainsi que ce travail à vous

Je vous dis mille fois **MERCI**

A ma très chère sœur **BOCHRA**

A mon très cher frère **FAROUK**

Qu'ils je souhaite la réussite dans ces études et la joie dans la vie

A mes chères amies : Fella, Manel, Hayat, Mounira, Amina, Meriem, Fatiha, Khira, Kaoutar, Sanaa, Ikram, Sarah

A mes collègue de génie chimique surtout Torkia, lamia, lobna

A tous mes cousines et mes cousins surtout marwan, zineb, amel, assma, sarah, sabrina, khadija, meriem

2014 Et toutes les promotions

HADJER



ملخص

في هذا العمل، تم إجراء دراسة سلوك النظم القابلة للذوبان في الماء من أصل صناعي مثل الهيدروكسي بروبيل سلولوز في وسط مائي. وقد درس تأني وجود ملح معدني مثل نترات النحاس و كبريتات النحاس على أطوارها الانتقالي مع الأخذ في الاعتبار مؤثرات الرقم الهيدروجيني استثمار قدرات الفصل الحراري الكامنة للهيدروكسي بروبيل سلولوز في محاولة لالتقاط وبالتالي القضاء على أيونات النحاس في الوسط المائي. كذلك تم دراسة تأثير سترات ثلاثي الصوديوم على سلوك الهيدروكسي بروبيل سلولوز في وسط مائي بوجود نترات النحاس و كبريتات النحاس أما الرقابة التحليلية فتتم بمطابقة الأشعة فوق البنفسجية- المرئية، و بمطابقة الأشعة الحمراء

الكلمات المفتاحية : بواحي قابل للذوبان في الماء، الهيدروكسي بروبيل سلولوز ، السلوك المرحلي، تفاعلات البوليمر- أيونات.

Résumé :

Dans ce travail, une étude du comportement de systèmes hydrosolubles d'origine industrielle comme l'hydroxypropylcellulose en milieux aqueux a été réalisé. L'effet de la présence d'un sel métallique tel que le nitrate de cuivre et le sulfate de cuivre sur leurs transitions de phase a été développé en prenant en considération le stimulus pH.

L'exploitation des pouvoirs de thermoséparation inhérents à l'hydroxypropylcellulose ont été mis en oeuvre pour une tentative de séquestration et par conséquent d'élimination des ions cuivriques en milieu aqueux. Aussi on a fait l'étude d'effet de tri citrate de sodium sur le comportement d'hydroxypropylcellulose en milieux aqueux en présence de nitrate de cuivre et de sulfate de cuivre, Un contrôle analytique a été réalisé par spectrophotométrie UV-Visible et spectroscopé IR et ATG et DRX.

Les mots clés : Polymère hydrosoluble, hydroxypropylcellulose, comportement de phase, interactions polymère-ions.

Abstract :

In this work, a study of the behavior of industrial water- soluble polymers such as hydroxypropylcellulose in aqueous medias was realized. The effect of metallic salt such copper nitrate and copper sulfate on their aqueous transitions was developed with taking into account pH- stimuli.

The use thermoseparation capacities of the hydroxypropylcellulose were implemented for an attempt of sequestration and consequently at elimination of the cupric ions from aqueous media. So we did the study of effect of tri sodium citrate on the behavior of hydroxypropyl cellulose in aqueous in the presence of copper nitrate and copper sulfate, An analytical control was carried out by UV-Visible spectrophotometry and spectroscopy IR and DRX and ATG.

Keywords: Water- soluble polymers, hydroxypropylcellulose, phase behavior, interaction polymer-ions.

Sommaire

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

DEDICACES

EMUSER

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....01

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les polymères	03
I.2. Les polymères associatifs	03
I.3. Les différentes classes de systèmes associatifs	04
I.3.1. Les polymères de type " téléchélique"	04
I.3.2. Les polymères associatifs de type " peigne "	05
I.4. Les polymeres hydrosolubles thermosensibles.....	06
I.4.1. Définition	06
I.4.2. Les polymères à LCST	07
I.5. La notion de point de trouble et de thermoséparation ...	09
I.6. Les facteurs influençant le point de trouble.....	10
I.6.1. La structure du polymère.....	10
I.6.2. La polarité du milieu (effets des sels).....	10
I.7. Les applications du point de trouble	12
I.8. Les dérivés de cellulose ...	12
I.8. 1. Intérêts des éthers de cellulose	13
I.8. 2. Comportement en solution des éthers de cellulose.....	13
I.8.2.1. Interactions intramoléculaires.....	13

Sommaire

I.8.2.2. Interactions intermoléculaires.....	14
I. 9. Objectifs du travail.....	15

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Presentation de la matiere premiere	17
II.2. Comportement en phase d'hydroxypropylcellulose en solution aqueuse.....	18
II.3. L'effet des sels metalliques sur le comportement de HPC.....	19
II.3.1.Comportement de HPC en présence de nitrate de cuivre	19
II.3.2.Comportement de HPC en présence de sulfate de cuivre.....	21
II. 4. L'effet de pH sur le comportement en phase d'hydroxypropylcellulose	23
II. 5. Effet des sels metalliques sur le comportement en phase de hpc en milieu tampon	26
II. 6. Effet de la concentration en polymere sur la nature et les points de transition des solution tampons pH 4	28
II.6. A . Le cas de CuSO_4	28
II.6 .B. Le cas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	30
II.7. Reproduction de la coprecipitation sans le passage par les solutions tampon	31

CONCLUSION.....	34
------------------------	-----------

Références Bibliographiques

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique d'un polymère associatif.04

Figure 2 : Représentation d'un polymère associatif de type " téléchélique ".....05

Figure 3 : Représentation d'un polymère associatif de type " peigne "..05

Figure 4 : Diagrammes de phase de polymères thermosensibles de type LCST (à gauche) et UCST (à droite)..... 06

Figure 5 : Représentation schématique de la transition de phase du PNIPAM d'après Dimitrov et al.....07

Figure 6 : Formation du trouble au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.....09

Figure 7 : Réponses macroscopique et microscopique des solutions de polymères thermosensibles au chauffage.....10

Figure 8 : Classification de Hofmeister des familles d'anions de sels.....11

Figure 9 : Variation typique du point de trouble d'un polymère thermosensible en fonction de la concentration en électrolytes..... 11

Figure10 : Structures moléculaires de dérivés de cellulose.....13

Figure 11 : Représentation d'un polymère associatif (A) et d'une micelle de type fleur(B).....14

Figure 12 : Schémas représentatifs d'un gel physique (a) et d'un autre covalent (b)14

Figure 13 : Effet de sels inorganiques sur les points trouble de 1%(m/m) HPMC...15

Figure 14 : Effet de molécules organiques sur les points trouble de 1%(m/m) MC..16

Figure 15 : Variation des points troubles de HPC (à 4, 10 et 15g/L) en fonction de la Concentration du $Cu(NO_3)_2$19

Liste des figures et tableaux

Figure 16 : Variation des températures de séparation de HPC (à 4, 10 et 15g/L) en fonction de la concentration du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	20
Figure 17 : Variation des points troubles de HPC (4g/l et 10 g/l) en fonction de la Concentration du $[\text{CuSO}_4]$	21
Figure 18 : Variation des températures de précipitation de HPC (à 4, 10) en fonction de la concentration du CuSO_4	22
Figure 19 : Aspect macroscopique des solutions de HPC (15 g/l) (De gauche à droite 0,5 – 5 % CuSO_4).....	22
Figure 20 : Mécanisme de précipitation de HPC.....	23
Figure 21 : la variation de point de trouble en fonction de variation de pH et de concentration de HPC.	24
Figure 22 : la variation de température de précipitation en fonction de pH et de concentration de HPC.....	25
Figure 23 : Thermo séparation en phase de HPC (15 g/l) en solutions tampons (pH 2, pH 4, pH 6) en présence de CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à 1%.	26
Figure 24 : Diagramme de Pourbaix pour le cuivre.....	27
Figure 25 : l'effet de CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 % sur le comportement en phase de HPC 15 g/l en fonction de variation de pH.....	28
Figure 26 : l'effet d'ajout de CuSO_4 (0.5 % et 1 %) en fonction de concentration de HPC a pH 4.....	28
Figure 27 : l'effet d'ajout de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 % en fonction de concentration de HPC a pH 4.....	30
Figure 28 : différents aspects de HPC en solution aqueuse de tri citrate de sodium (Concentration 0.05 M à gauche et 0.005 M au milieu et 0.001 M à droite) en présence de CuSO_4 0.5 %.....	31
Figure 29 : la différence de points de transition de HPC (5 g/l) entre une solution tampon pH 4 et solution de tri citrate de sodium 0.005 M en présence de CuSO_4 0.5 %.....	32
Figure 30 : la différence de points de transition de HPC (5 g/l) entre une solution tampon pH 4 et solution de tri citrate 0.005 M en présence de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 %.....	32

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Liste non exhaustive des principaux polymères thermosensibles à LCST.....	08
Tableau 2 : la variation de lambda max et l'absorbance en fonction de concentration en HPC et CuSO ₄	29
Tableau 3 : la variation de lambda max et l'absorbance en fonction de concentration en HPC et CuSO ₄	30

Introduction

INTRODUCTION

Depuis environ une cinquantaine d'années, les polymères associatifs suscitent un intérêt croissant dans l'industrie. Ils forment une classe importante des polymères regroupant des types très diversifiés de macromolécules depuis les protéines et les polymères naturels modifiés jusqu'aux très nombreux polymères synthétiques.

Les divers comportements observés de ces structures amphiphiles sont expliqués actuellement, en termes de nature, du nombre et de la longueur des substituants hydrophobes, et aussi en termes de distribution des substituants le long de la chaîne macromoléculaire.

Les solutions des polymères associatifs possèdent des propriétés macroscopiques originales exploitées dans de nombreux domaines d'application (revêtement, cosmétologie, agroalimentaire, fluides pétroliers...). Les éthers de cellulose font partie des polymères hydrosolubles associatifs. Ils connaissent également une large consommation dans différents industries notamment l'industrie du bâtiment et l'industrie alimentaire [1]. Ils peuvent remplacer plusieurs polymères synthétiques et même les tensioactifs grâce à leurs performances avec une biodégradabilité et une biocompatibilité très appréciée [1].

Le domaine de génie chimique a toujours utilisé de matière active à caractère associatif dans plusieurs domaines d'application. C'est le cas de l'application des tensioactifs dans la récupération du pétrole ou du traitement des effluents industriels par exemple. Ces dernières décennies, un intérêt particulier s'est accru vis-à-vis de la substitution des tensioactifs par des polymères amphiphiles à caractère associatif [2]. En effet, leur utilisation dans le domaine environnemental est d'actualité pour l'élimination de divers polluants, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Surtout que les réglementations législatives sont de plus en plus restrictives ; les industries devant obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel.

A l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. C'est dans cet esprit qu'on s'est fixé comme objectif de trouver un système qui pourra servir pour le développement d'une technique d'élimination des ions

Introduction Générale

métalliques en milieu aqueux et notamment des effluents industriels. Notons que ces processus sont bien vus s'ils sont simples et performants.

Dans cette thématique, ce travail comprendra :

Le chapitre 1, concerne une étude bibliographique décrivant d'abord les polymères associatifs en solution ainsi que les paramètres qui peuvent influencer leurs propriétés intrinsèques et extrinsèques. Ensuite, une brève description est réservée exclusivement aux éthers de cellulose qui constituent une classe très importante et très variée de ce genre de polymères.

Le chapitre 2, réservé à la partie expérimentale, comprend une étude physico-chimique du comportement en milieu aqueux de l'hydroxypropylcellulose. Cette étude se limite à l'établissement de diagramme de phase du comportement en solution de ce polymère vis-à-vis de la température. Le suivi des propriétés thermo associatives de ces systèmes est l'objectif principal cette étude. Les effets de la force ionique sont pris en compte par l'adjonction d'un sel métallique, à savoir le sulfate de cuivre et le nitrate de cuivre.

Etude Bibliographique

1. Les polymères

Les polymères hydrosolubles sont d'une très grande variété, ce qui a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, leurs natures, ou encore leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides. En milieu aqueux, certains polymères portent des charges positives ou négatives et deviennent ainsi des « polyélectrolytes » tel que le xanthane. [3-5].

2. Les polymères associatifs

Les polymères associatifs sont généralement des polymères amphiphiles (Fig 1). Dans notre cas, ils sont constitués d'un squelette macromoléculaire hydrophile sur lequel est greffé un petit nombre de groupements très hydrophobes.

Ces groupements hydrophobes sont souvent des chaînons alkyles. En milieu aqueux, au delà d'une concentration d'agrégation critique, ces molécules vont donc s'associer pour former des agrégats appelés micelles.

C'est la thermodynamique qui va déterminer le nombre de molécules constituant la micelle (le degré d'agrégation) et la taille des micelles. Ces polymères sont ainsi hydrosolubles, c'est pourquoi le nombre de leurs applications en peinture, en cosmétique, en industrie pharmaceutique et en émulsification a fortement augmenté.

Les polymères associatifs ont montré des caractéristiques rhéologiques inhabituelles et des propriétés de haute solubilisation en solution diluée. Ces propriétés sont dues à des interactions inter et intramoléculaires entre les groupements hydrophobes en milieu aqueux.

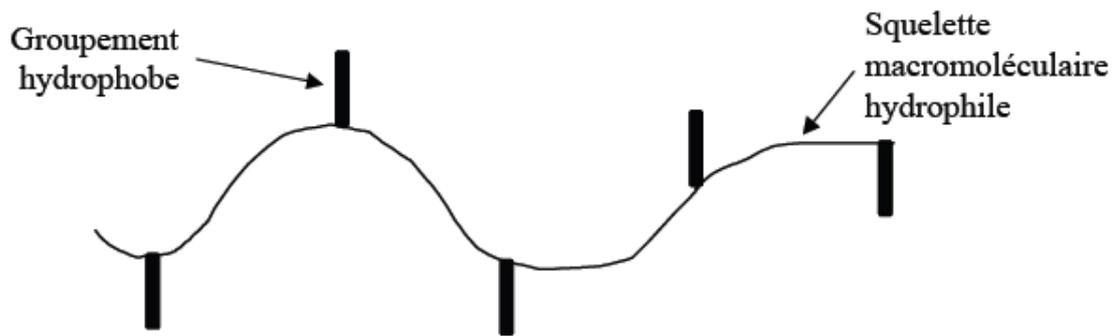


Figure 1 : Représentation schématique d'un polymère associatif.

3. Les différentes classes de systèmes associatifs

Suivant l'architecture moléculaire, deux grandes classes de polymères associatifs existent. Il s'agit des polymères dits « téléchéliques » et ceux dénommés « en peigne ». Aux polymères associatifs appartiennent également la classe des copolymères dits « à blocs », c'est-à-dire des polymères constitués de plusieurs parties [6-12].

3.1. Les polymères de type " téléchélique "

Les polymères associatifs de type " téléchélique " sont des copolymères triblocs constitués d'une chaîne principale généralement de faible masse moléculaire (5000 à 50000 g/mol) dont les deux extrémités sont reliées à des groupements de nature différente (Fig 2). Ces extrémités peuvent être hydrophobes si la chaîne principale intermédiaire est hydrophile, ou peuvent même être des blocs polymères présentant des propriétés différentes. Les groupements hydrophobes sont principalement des chaînes alkyles de 8 à 18 atomes de carbone mais on peut également trouver des groupements aromatiques.



Figure 2 : *Représentation d'un polymère associatif de type " téléchélique ".*

3.2. Les polymères associatifs de type " peigne "

Les polymères associatifs de type " peigne " sont des polymères sur lesquels les groupements hydrophobes sont greffés et répartis sur tout le long de la chaîne principale (Figure 3). On parlera également de copolymères greffés. La répartition des chaînons hydrophobes peut être statistique ou à bloc selon la voie de synthèse choisie. Les masses molaires de cette famille de polymères sont en général plus élevées que celles des polymères de type téléchélique [13-22].

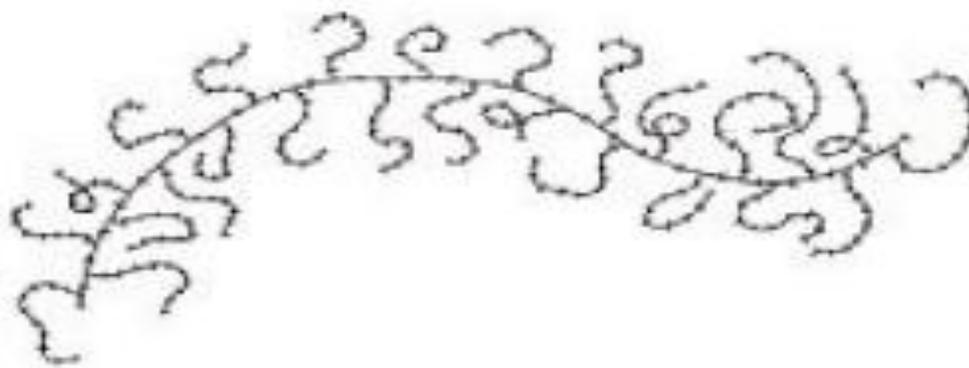


Figure 3: *Représentation d'un polymère associatif de type " peigne ".*

4. LES POLYMERES HYDROSOLUBLES THERMOSENSIBLES

4.1. Définition

Les polymères thermosensibles deviennent insolubles lors d'une augmentation ou d'une diminution de la température. Cette transition de phase est généralement marquée par une augmentation de la turbidité de la solution suivie de l'apparition d'un précipité macroscopique : la température de transition de phase est désignée par un point de trouble. De plus, la transition de phase varie avec la concentration en polymère et le diagramme de phase évolue en fonction de la masse molaire du polymère. Lorsqu'il possède un minimum (respectivement maximum), ce point de trouble critique correspond à la LCST (respectivement UCST).

Selon la littérature, Il existe deux types de polymères thermosensibles (Fig 4):

1. Les polymères à LCST (Lower Critical Solution Température ou température critique inférieure de solubilité en français), qui sont les plus répandus.
2. Les polymères à UCST (Upper Critical Solution Température ou température critique supérieure de solubilité), dans des cas plus rares.

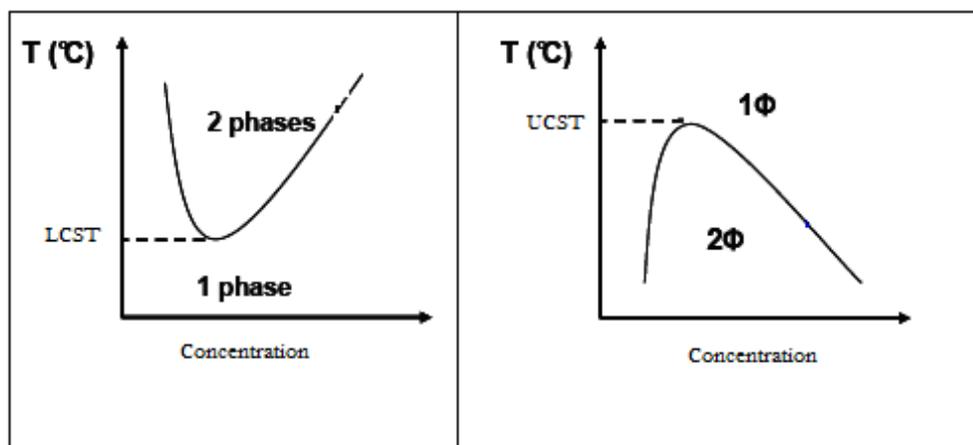


Figure 4 : Diagrammes de phase de polymères thermosensibles de type LCST (à gauche) et UCST (à droite).

4.2. Les polymères à LCST

Dans le cas de polymères possédant un comportement de type LCST, ce sont les liaisons hydrogène qui promeuvent la solubilité du polymère en solution aqueuse. Ces liaisons hydrogène sont la force motrice de la solubilité de polymère dans l'eau. En dessous de la température de transition de phase, ce sont les interactions polymère-solvant, basées sur la formation de liaisons hydrogène, qui prédominent : le polymère est soluble dans l'eau et gonflé.

Au-delà de la température de transition de phase, il y a un affaiblissement des liaisons hydrogène, qui entraîne une déshydratation des chaînes de polymère et facilite les interactions attractives hydrophobes polymère-polymère au détriment des interactions polymère-solvant. Les chaînes de polymère deviennent alors hydrophobes et insolubles dans l'eau. Elles expulsent l'eau et se replient sur elles-mêmes afin de présenter une surface minimale à l'eau. Ce changement de conformation rend la solution turbide et entraîne la précipitation du polymère (fig 5).

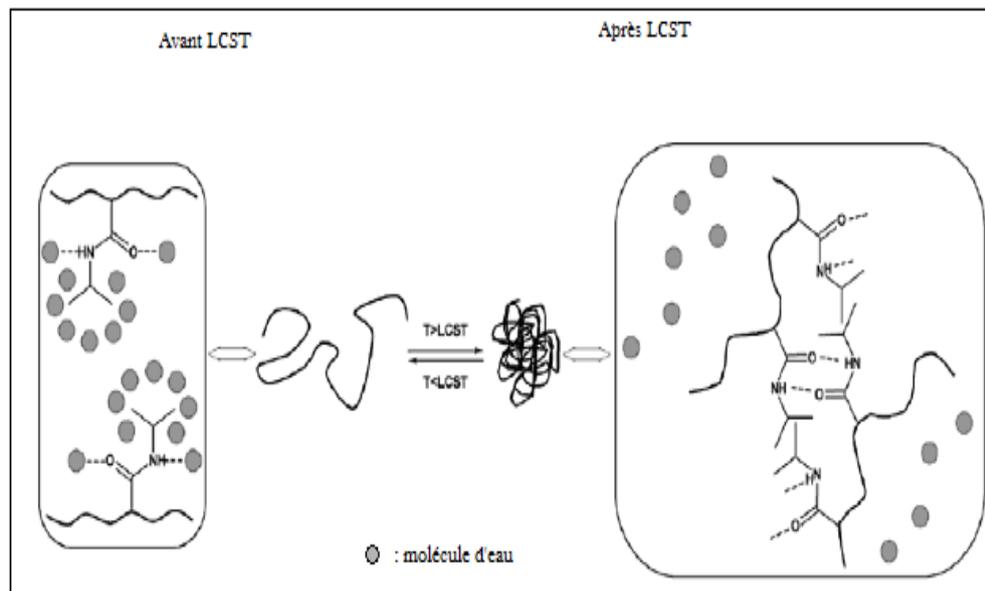
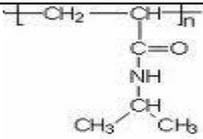
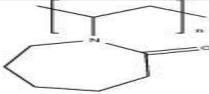
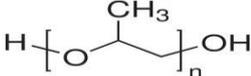
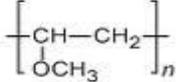
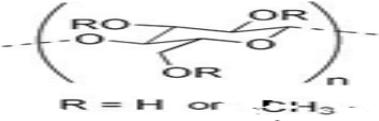
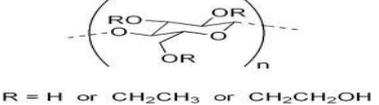
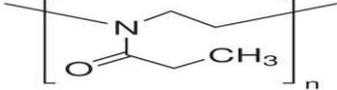
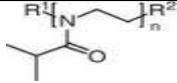


Figure 5 : Représentation schématique de la transition de phase du PNIPAM d'après Dimitrov et al.

Les polymères à LCST sont très variés et le tableau 1 présente un échantillon symbolique de ces modèles moléculaires [23].

Tableau 1 : Liste non exhaustive des principaux polymères thermosensibles à LCST

Polymère	Structure	Abbréviatin	LCST (°C)
Poly (N-isopropylacrylamide)		PNIPAm	32
Poly (N-vinylcaprolactam)		PVCL	31
Poly (propylène oxyde)		PPO	10-20
Poly (vinyl methyl éther)		PVME	33.8
Méthylcellulose		MC	50
Ethyl (hydroxy ethyl) cellulose		EHEC	65
Poly (2-ethyl-2-oxazoline)		PEOZ	~62
Poly (2-isopropyl-2-oxazoline)		PIPOZ	~36

5. La notion de point de trouble et de thermoséparation

Le point de trouble peut constituer une caractéristique pour plusieurs systèmes qui contiennent essentiellement des chaînons polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés [24]. Ces systèmes aqueux ont la particularité de se séparer quand la température s'élève. La température à laquelle se produit la séparation de phases est appelée : la température critique (à 1% du soluté dans la solution) ; la composition correspondante est la composition critique [25].

Les polymères à haut poids moléculaire provoquent une séparation à faible température alors que ceux à bas poids moléculaire la provoquent à haute température [26]. Mais si le polymère contient une partie hydrophobe, la séparation se produit à une plus basse température.

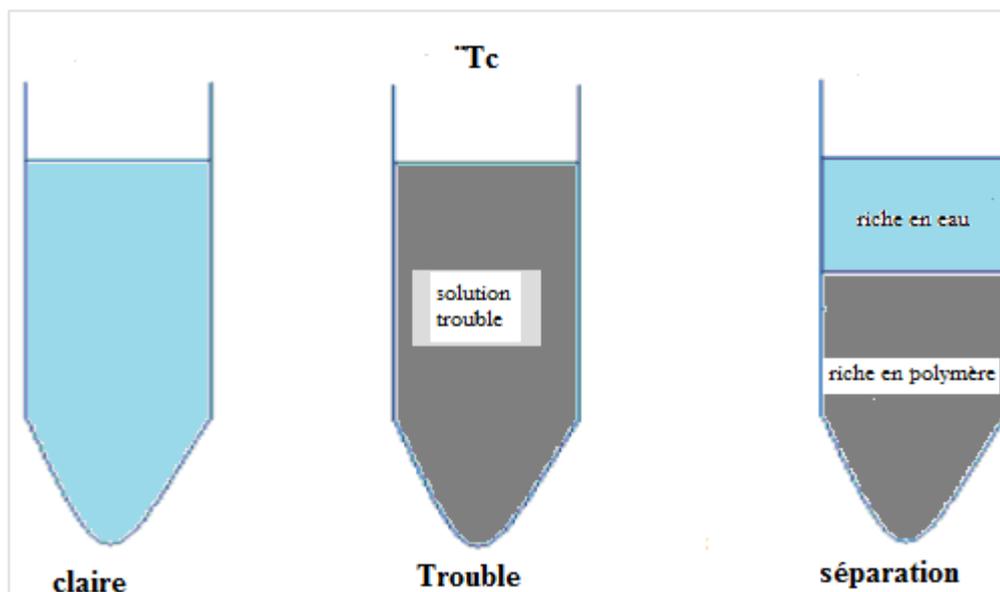


Figure 6 : Formation du trouble au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.

On assiste alors à une séparation de phases de la solution aqueuse. Un milieu concentré en agrégats (grosses particules colloïdales) donne naissance à la phase coacervat tandis que la seconde constitue la phase diluée.

Le chauffage des solutions de polymères provoque d'un point de vue thermodynamique une déshydratation des polymères. Les molécules sont chassées au voisinage des macromolécules. Les interactions polymère – polymère vont dominer au lieu des interactions polymère – solvant.

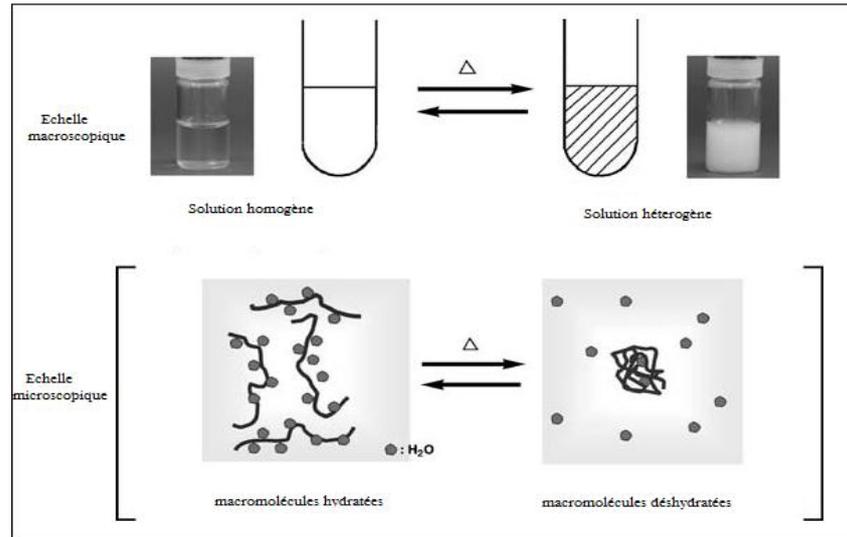


Figure 7: Réponses macroscopique et microscopique des solutions de polymères thermosensibles au chauffage.

6. Les facteurs influençant le point de trouble

6.1. La structure du polymère

Le point de trouble est grandement influencé par la structure du polymère considéré. La balance hydrophile/lipophile (HLB) joue un rôle primordial dans ce phénomène. Le degré d'hydrophobisation, la longueur du greffon fixé sur le précurseur en tenant compte de la concentration vont énormément moduler les valeurs des points de trouble.

6.2. La polarité du milieu (effets des sels)

La présence des électrolytes peut affecter les points de trouble ; les co-solutés peuvent les faire augmenter ou diminuer. L'effet des sels sur le point de trouble dépend de la nature et de la concentration en sel. Depuis le 19^{ème} siècle, Franz Hofmeister avait établi que l'effet du cation joue un rôle mineur, alors que l'effet de l'anion est majeure. Il avait classé les sels en deux familles : les sels chaotropes et les sels lyotropes (Figure 8).

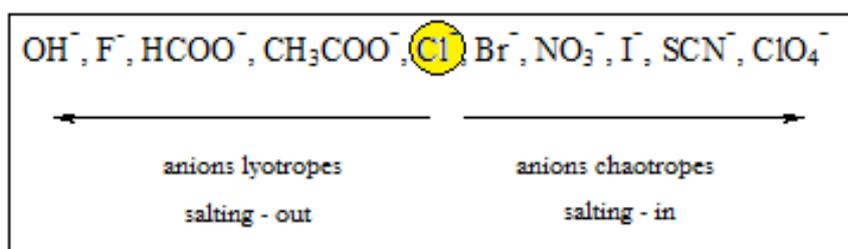


Figure 8: *Classification de Hofmeister des familles d'anions de sels.*

Il existe des sels qui favorisent l'auto-association ou ce qu'on appelle le phénomène de « salting-out ». Ces sels vont se distinguer des sels solubilisants en provoquant le « salting-in ». Les anions lyotropes (à gauche de Cl^-) sont de petites tailles et possèdent d'importantes couches de solvation. Ne cédant pas facilement l'eau, ils défavoriseraient la solvation des polymères. Au contraire, les anions chaotropes (à droite de Cl^-) ont une faible hydratation et une plus importante taille par rapport à celle des anions lyotrope. Lors de leur interaction avec des macromolécules, les anions chaotropes sont supposés céder facilement l'eau de solvation au profit du polymère. Cette eau permettra d'augmenter sa solubilité dans l'eau.

La figure 9 illustre l'effet dominant des anions SCN^- qui montrent une préférence relative au polymère par rapport au solvant tout en enrichissant le voisinage des groupements hydroxyéthylénés. D'autres comme Cl^- se conduisent différemment. Dans la première la solubilité et le point de trouble P_T augmentent, tandis que dans l'autre cas ils diminuent [27].

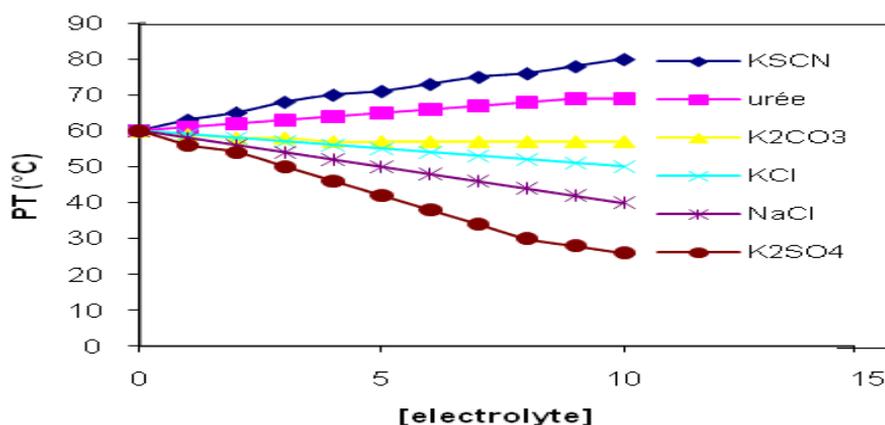


Figure 9: *Variation typique du point de trouble d'un polymère thermosensible en fonction de la concentration en électrolytes.*

7. Les applications du point de trouble

Les systèmes thermo-associatifs tels que les systèmes LCST peuvent être exploités pour des phénomènes de séparation tels que : la chromatographie micellaire, l'ultrafiltration membranaire ou les extractions par transition de phase. Cette dernière technique se base sur le point de trouble, au-delà duquel la séparation de phase survient pour donner naissance à une phase riche en polymère amphiphile et une autre riche en eau.

La capacité des polymères à favoriser des interactions hydrophobes en milieu aqueux, va faciliter le piégeage d'entités organiques au sein des enchevêtrements des chaînes macromoléculaires.

Cette dernière est exploitée pour l'élimination, par coagulation, de plusieurs polluants organiques tels que les pesticides, les phénols, les chlorophénols et les hydrocarbures aromatiques d'un milieu aqueux.

8. Les dérivés de cellulose

Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner des dérivés cellulosiques aux propriétés spécifiques.

Les principales familles de dérivés de la cellulose sont les :

- Esters de cellulose comme par exemple l'acétate de cellulose.
- Ethers de cellulose.

Quelques structures moléculaires des plus importants des dérivés cellulose sont résumées dans la figure 10 [28].

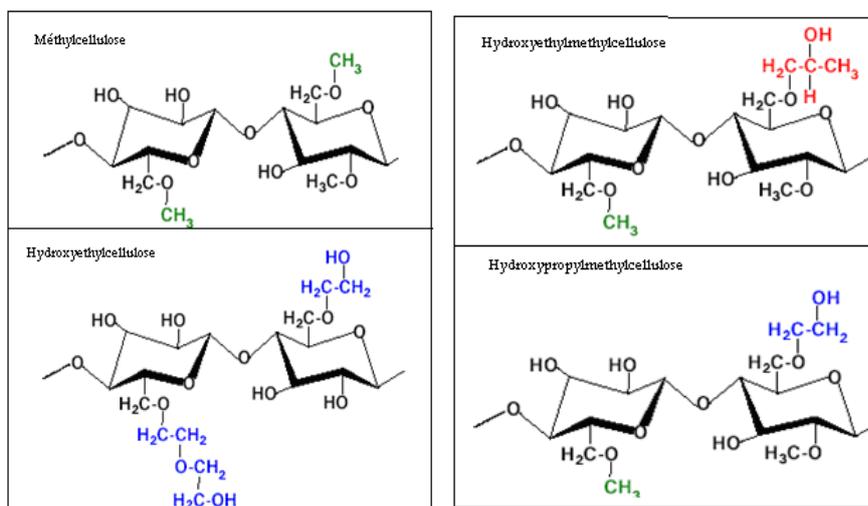


Figure 10 : Structures moléculaires de dérivés de cellulose.

8.1. Intérêts des éthers de cellulose

Les éthers de cellulose sont des polymères amphiphiles largement employés dans divers domaines industriels. Même s'ils sont introduits dans de faibles proportions, ils modifient significativement les propriétés des matériaux. On les utilise pour contrôler la viscosité d'un milieu, en tant qu'épaississants ou bien gélifiants par exemple dans l'industrie alimentaire, dans l'industrie pharmaceutique, dans les peintures et les colles ou encore dans les cosmétiques. Ils servent aussi d'émulsifiants dans l'industrie alimentaire ou les laques. Ils permettent également d'alléger certains matériaux plastiques. Enfin on les utilise comme colloïdes protecteurs ou pour réguler la taille des micelles dans les polymérisations en suspension [29].

8.2. Comportement en solution des éthers de cellulose

8.2.1. Interactions intramoléculaires

Les éthers de cellulose sont considérés comme des polymères associatifs de type "peigne" car les chaînons hydrophobes sont greffés et répartis le long de la chaîne principale. En solution aqueuse, et au-delà d'une concentration d'agrégation critique, ces polymères vont s'associer pour former des agrégats appelés micelles de type "fleur" (figure ...) [30].

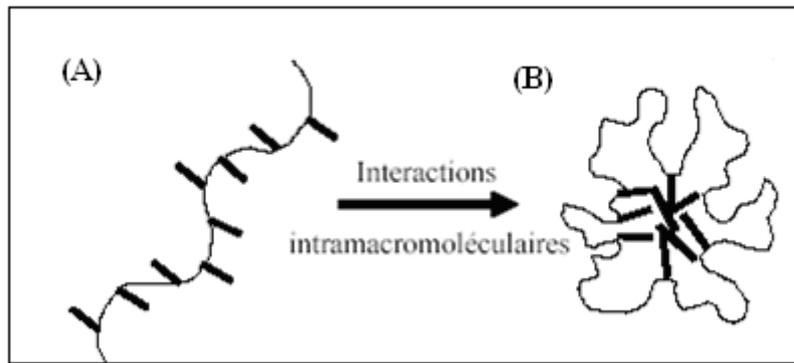


Figure 11: *Représentation d'un polymère associatif (A) et d'une micelle de type fleur (B).*

8.2.2. Interactions intermoléculaires

Ces associations peuvent se développer en multipliant le nombre de connexions entre les chaînes macromoléculaires. Ces connexions peuvent être des interactions électrostatiques et générer des gels physiques ou des liaisons covalentes et ainsi donner des gels chimiques.

a) Les gels physiques

La particularité des gels physiques réside dans la nature des ponts inter-chaînes qui résulte de liaisons de nature physiques. Il est ainsi possible d'obtenir des gélifications réversibles en variant par exemple la température du système ou encore la force ionique

b) Les gels covalents

Ils sont appelés gels chimiques ou gels vrais. Contrairement aux gels physiques les ponts inter-chaînes sont constitués de liaisons covalentes irréversibles [30].

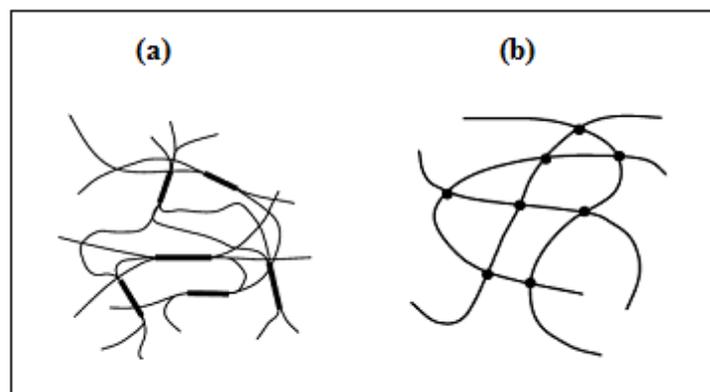


Figure 12: *Schémas représentatifs d'un gel physique (a) et d'un autre covalent (b)*

9. Objectifs du travail

La littérature est très riche en travaux traitant l'effet de la force ionique sur le comportement en phase des éthers de cellulose. La modulation de la force ionique s'est faite par un contrôle des quantités des sels inorganiques admis. C'est le cas de NaCl, KBr, KCl, Na₂SO₄... Les températures de trouble sont beaucoup affectées par ce type de mélanges. La figure 13 illustre l'un des travaux, des plus récents, déjà abordés dans ce domaine où apparaît la variation des points de trouble d'une solution de 1% de HPMC en fonction de la force ionique imposée par de divers sels inorganiques.

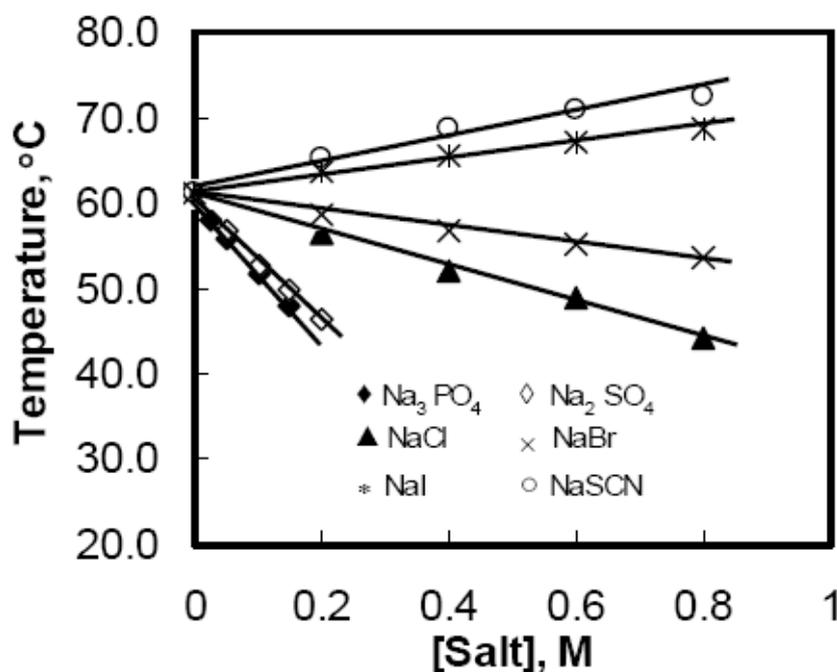


Figure 13: Effet de sels inorganiques sur les points trouble de 1%(m/m) HPMC [31].

En effet, l'influence de ces différents types d'électrolytes, sur le point de trouble d'une solution d'éther cellulosique peut provoquer l'élévation ou la diminution de sa température de trouble, comme le montre la figure ci-dessus.

Par ailleurs, d'autres études se sont intéressées à l'ajout d'aditifs organiques sur des systèmes thermosensibles à base d'éthers cellulosiques. Ces additifs organiques peuvent être des molécules neutres ou des sels organiques. La figure 14 montre bien l'effet du pyrrole (Pr), du pyrogallol (Pg), du résorcinol (Rc) ou du paratoluene sulfonate de sodium (NaS) sur les points de trouble d'une méthylcellulose (à 1% en masse). Il est clair aussi qu'il existe des molécules organiques capables d'abaisser les points de transition des éthers cellulosiques alors que d'autres les font augmenter.

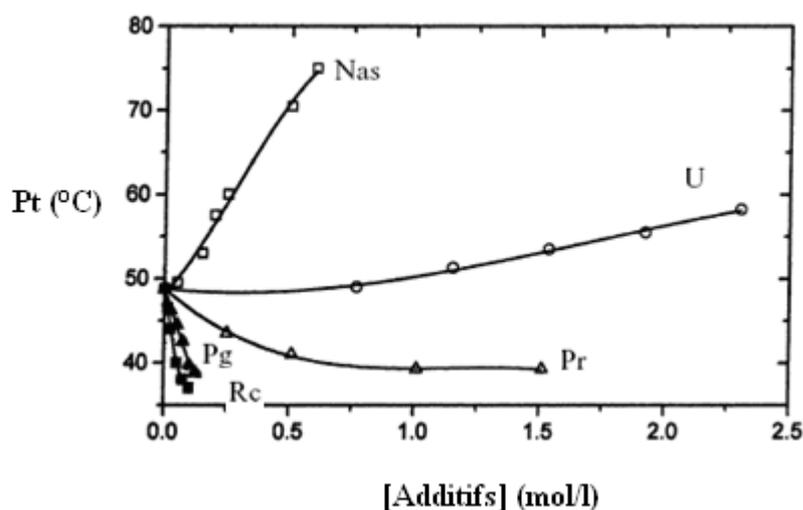


Figure 14: *Effet de molécules organiques sur les points trouble de 1%(m/m) MC [32].*

En ce qui nous concerne, l'objectif principal de notre travail est d'étudier l'effet de sels métalliques, tels que CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sur le comportement en solution des éthers cellulosiques. Les raisons du choix de cette entité est le manque de données bibliographiques du comportement des éthers cellulosiques vis-à-vis de ce genre d'électrolytes. Rappelons que la plupart des travaux enregistrés dans cette thématique n'abordent pas suffisamment l'effet des sels métalliques à base de métaux de transition. Cette étude nous permettra de situer les interactions polymère-cation métallique en solution aqueuse lors des transitions de phase d'un système LCST.

Chapitre II

Partie

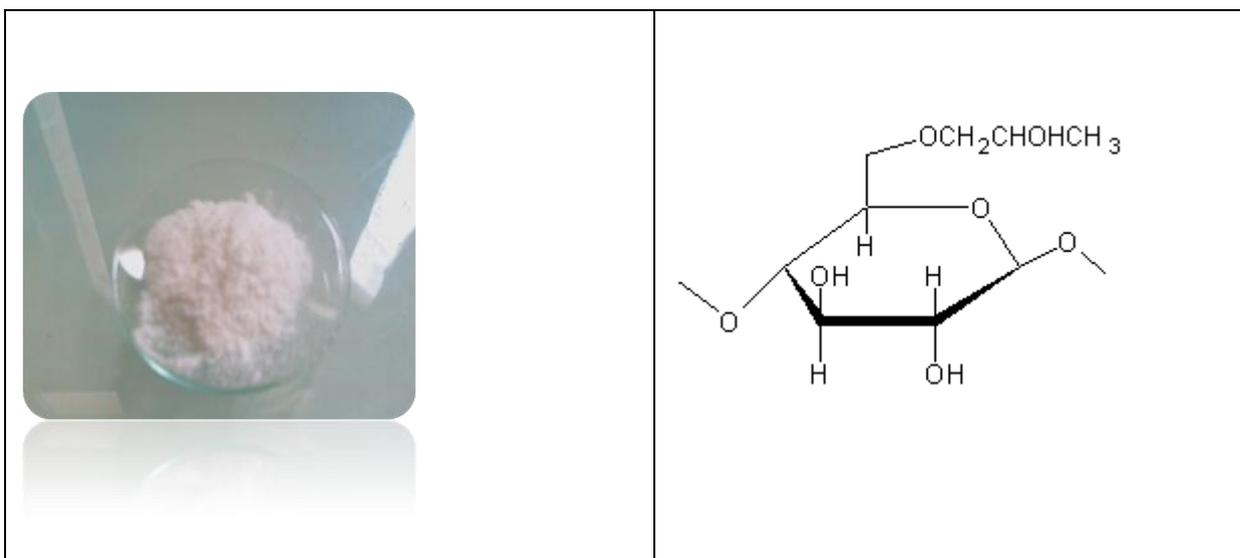
expérimentale

CHAPITRE II

II.1. Présentation de la matière première

Notre choix s'est porté sur les dérivés cellulosiques d'origine industrielle de la famille des éthers cellulosiques, à savoir hydroxypropylcellulose : HPC.

Hydroxypropylcellulose HPC :



HPC est un éther de cellulose dans lequel une partie des groupes hydroxyle dans les unités répétitifs de glucose ont été hydroxypropylés en utilisant l'oxyde de propylène. C'est une poudre grisâtre, inodore et insipide.

L'HPC a une structure amphiphile (une combinaison de groupements hydrophobes et hydrophiles), de sorte qu'il possède une température de solution critique inférieure (LCST) à 45 ° C. À des températures inférieures à la LCST, HPC est facilement soluble dans l'eau; au-dessus de la LCST, elle n'est pas soluble.

Elle est soluble dans beaucoup de solvants organiques polaires tels que l'éthanol, le propylène glycol, le dioxane, l'alcool d'isopropyle, le sulfoxyde diméthylque et le formamide diméthylque [33].

Dans cette partie du travail, on commence par étudier le comportement de phase de hydroxypropylcellulose selon le protocole suivant :

1. On met HPC dans l'eau pure, à des concentrations de 0.5 g/l, 4 g/L, 10g/L, 15g/L respectivement et sous les conditions de préparation suivantes :
 - Une agitation modérée pendant 24h.
 - Une nuit conservation à une température de 5°C.
2. On met les solutions dans des tubes en verre bien fermés puis on les plonge dans un bain thermostat en augmentant graduellement la température (2°C/5min) jusqu'à 80°C.
3. On suit visuellement l'aspect de ces solutions.

II.2. Comportement en phase d'hydroxypropylcellulose en solution aqueuse :

Pendant le chauffage, on observe qu'il y a une formation de trouble suivi par une thermo séparation puis une précipitation.

Les différents aspects des solutions observées durant le chauffage sont présentés :



Isotrope



Trouble



Thermo séparation



Précipitation

II. 3. L'effet des sels métalliques sur le comportement de HPC :

II. 3. 1. Comportement de HPC en présence de nitrate de cuivre :

D'après la figure (15), on remarque que les points troubles de HPC sont influencés par la concentration du polymère. Ainsi, plus la concentration en polymère est élevée plus les points de trouble deviennent faibles. Par ailleurs, la présence du sel fait augmenter légèrement les points de trouble.

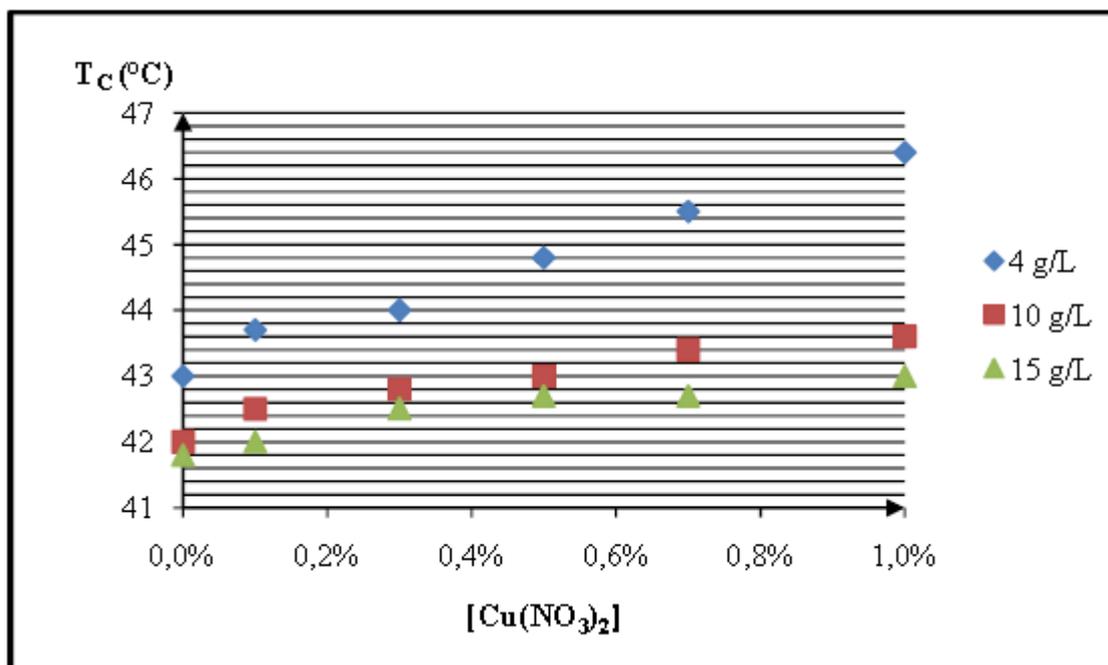


Figure 15 : Variation des points troubles de HPC (à 4, 10 et 15g/L) en fonction de la Concentration du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Le nitrate de cuivre est considéré alors comme un sel chaotrope en raison de l'anion nitrate qui n'est pas suffisamment solvaté par les molécules d'eau. Ce comportement va engendrer des macromolécules excessivement solvatées nécessitant des températures plus fortes pour une éventuelle déshydratation.

En ce qui concerne l'aspect laiteux, on ne peut dire que c'est un prolongement de l'aspect trouble. Il est provoqué par le processus de déshydratation où les chaînes sont plus dégarnies

des molécules d'eau ce qui confère aux solutions correspondantes un aspect plus trouble, qu'on qualifie de laiteux.

D'une manière générale, HPC possède un autre état de transition qui est la thermo séparation ou le déphasage dont une phase est riche en polymère et l'autre est riche en eau. Cet état de transition se produit par l'effet de chauffage car l'HPC est un éther cellulosique qui possède une température de solution critique inférieure (LCST) à 45 °C.

Au dessus de cette température l'HPC devient insoluble et par conséquent précipite quelque soit sa concentration.

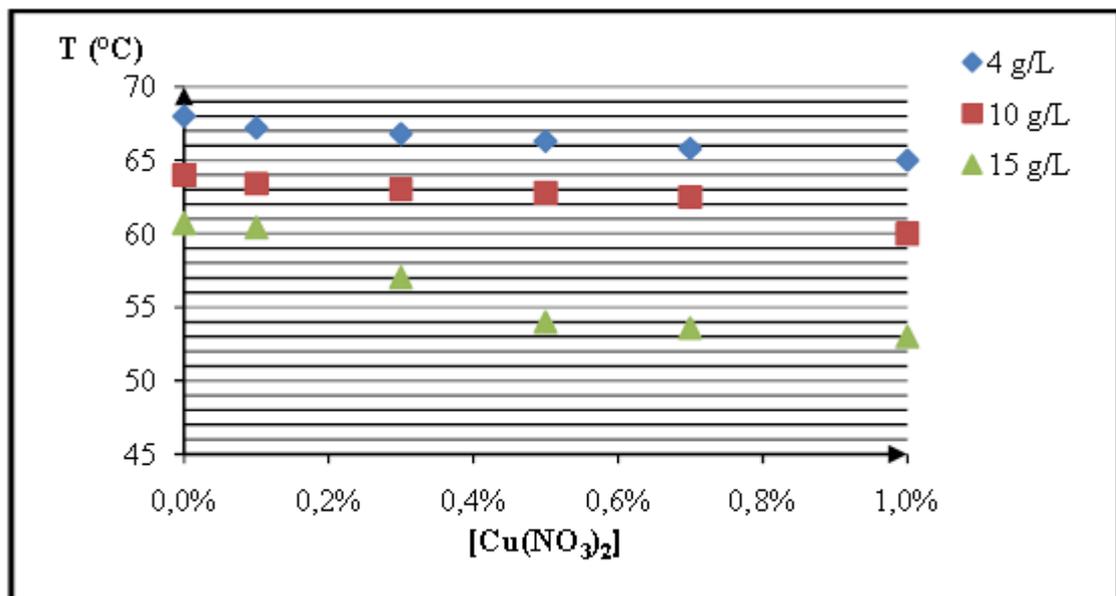


Figure 16 : *Variation des températures de précipitation de HPC (à 4, 10 et 15g/L) en fonction de la concentration du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.*

D'après la figure (16), il apparaît qu'à la concentration élevée en polymère, HPC possède des basses températures de précipitation ainsi la présence du nitrate cuivrique avec des concentrations élevées renforce cette tendance (l'apparition de précipitation du plus au moins concentré).

Notons qu'après quelques heures (un retour à des faibles températures), la phase riche en polymère possède un état pareil à un pseudo-gel.

Conclusion :

A propos de l'effet de la force ionique exercé par un sel chaotrope tel que le $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, le dérivé HPC présente une évolution inversé pour le phénomène de précipitation. Effectivement, si les températures de transition relatives au trouble augmentent avec la concentration du sel suscité, les températures de précipitation en chutent. Ainsi HPC possède la caractéristique de provoquer des séparations de phase qui pourraient constituer un moyen pour une éventuelle élimination par rétention en phase liquide d'entités organiques ou inorganiques dans un cadre environnemental. Dans cet esprit, on s'est proposé d'envisager l'application de cette thermoséparation pour la séquestration des métaux.

II. 3. 2. Comportement de HPC en présence de sulfate de cuivre :

Par la même procédure qu'avec le nitrate de cuivre, on a étudié l'influence de sulfate de cuivre sur le comportement d'HPC.

❖ [HPC] = 4 g/l et 10 g/l.

A 4 g/l et 10 g/l (la figure 18) montre une diminution des points de trouble, Ces anions se composent effectivement comme des entités lyotropes conformément à la classification de Hofmeister.

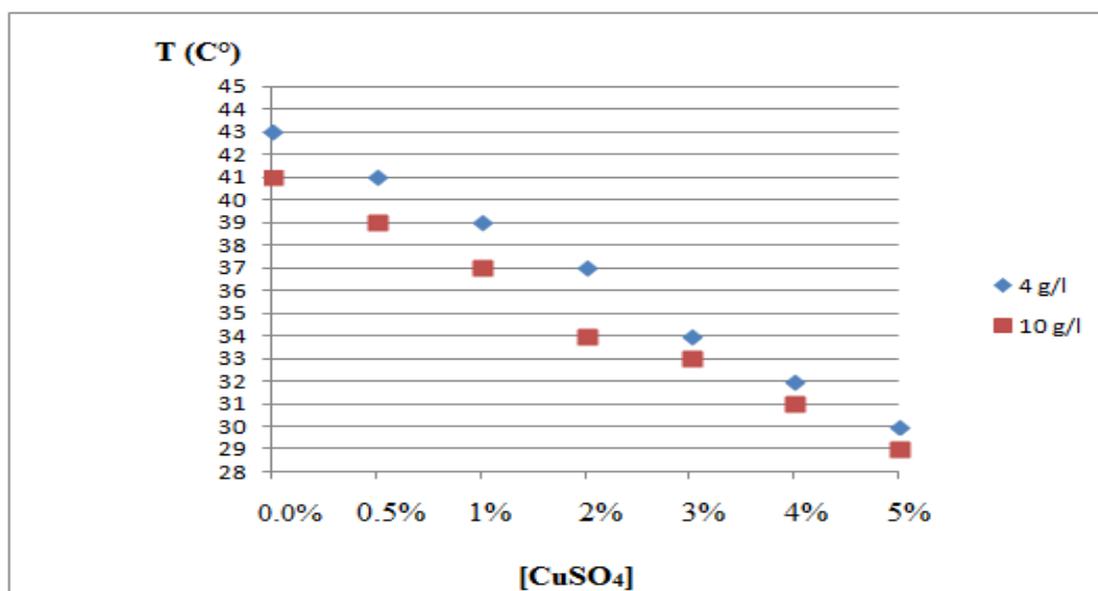


Figure 17 : Variation des points troubles de HPC (4g/l et 10 g/l) en fonction de la Concentration du [CuSO₄].

En ce que concernent les points de précipitation, le même phénomène est noté à travers des diminution des températures de transition à travers la concentration en polymère.

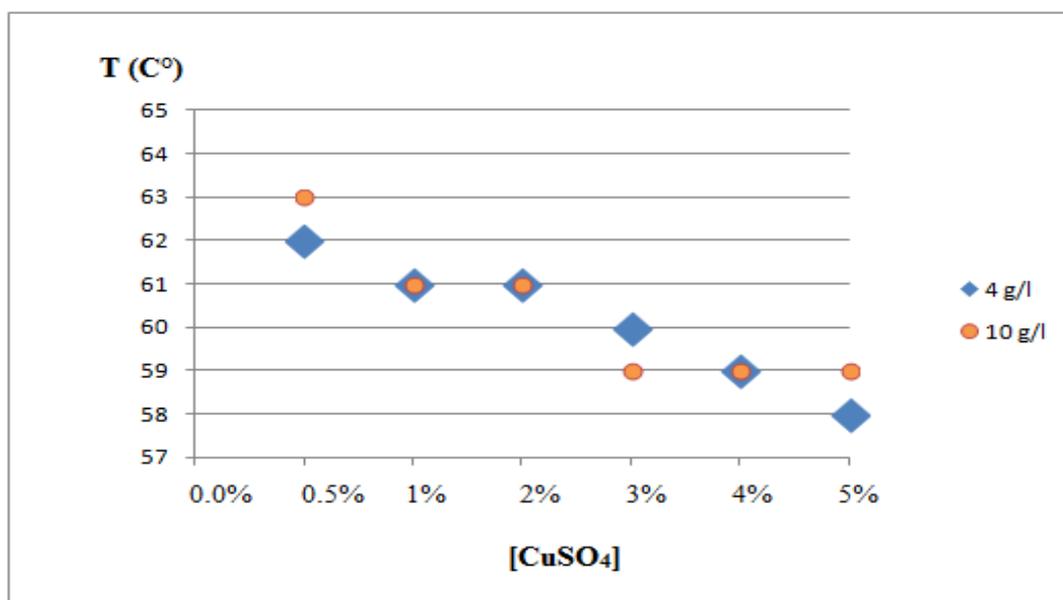


Figure 18 : Variation des températures de précipitation de HPC (à 4, 10) en fonction de la concentration du CuSO_4 .

Notons que l'importance de la phase riche en polymère au-delà du déphasage est proportionnelle à la concentration initiale du polymère en question. Par ailleurs, le refroidissement des solutions est accompagné par une pseudo-gélification de la phase inférieure riche en matière active (figure 19). Notons que la texture de la phase précipitée après refroidissement est grandement influencée par la présence de CuSO_4 .



Après chauffage



Après refroidissement

Figure 19 : Aspect macroscopique des solutions de HPC (15 g/l) (De gauche à droite 0,5 – 5 % CuSO_4).

A l'issu des résultats obtenus, il est possible que la précipitation de l'hydroxypropylcellulose est la résultante d'une agrégation à deux niveaux. Le premier correspond au passage des macromolécules d'un état solvate à une pelote gonflée, le second à un état plus déshydraté des macromolécules sous forme de pelotes compactes. Celle-ci se réunissant en agrégats plus volumineux pour former une phase précipitant (figure 20).

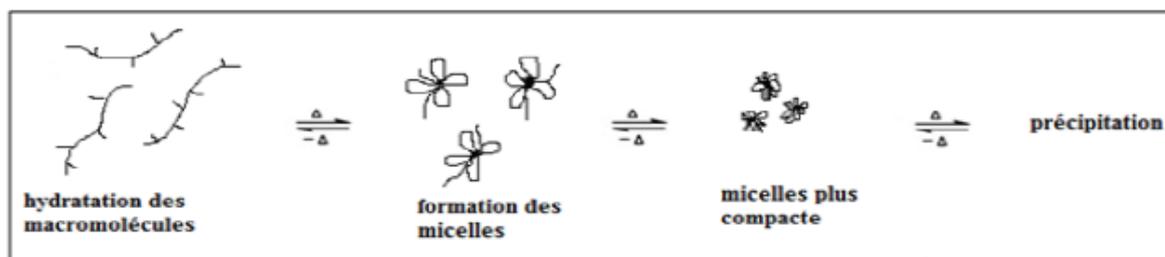


Figure 20 : Mécanisme de précipitation de HPC.

Le caractère thermo associatif de HPC, en présence du CuSO_4 nous a laissé perplexe envers une application de ce phénomène dans la séparation des ions cuivrique. En effet, la thermoséparation de HPC pourrait être exploitée dans la migration sélective d'ions métalliques vers l'une des deux fractions engendrées lors du déphasage.

II. 4. L'effet de pH sur le comportement en phase d'hydroxypropylcellulose :

La structure des ions métalliques en solution aqueuse dépend étroitement du pH du milieu environnant. Pour cette raison, on s'est proposé de tenir en considération le stimuli pH. La suite du travail est accomplie dans des solutions tampons aux pH fixés à 2, 4 et 6.

Par cela, on commencer par l'utile de l'évolution des températures de trouble de HPC sans sel, aux limites de pH entre 2 et 6, Les concentration en polymère vari du régime dilué au régime concentré.

On a suivie le même protocole que le protocole d'étudier le comportement de phase de hydroxypropylcellulose mais cette foi les solvants sont des solutions tampons de pH 2 et pH 6.

Rappelons qu'une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu lors d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution.

La figure (21) rapporte les valeurs des points de troubles alors que la figure (23) rapporte les valeurs des points de précipitation.

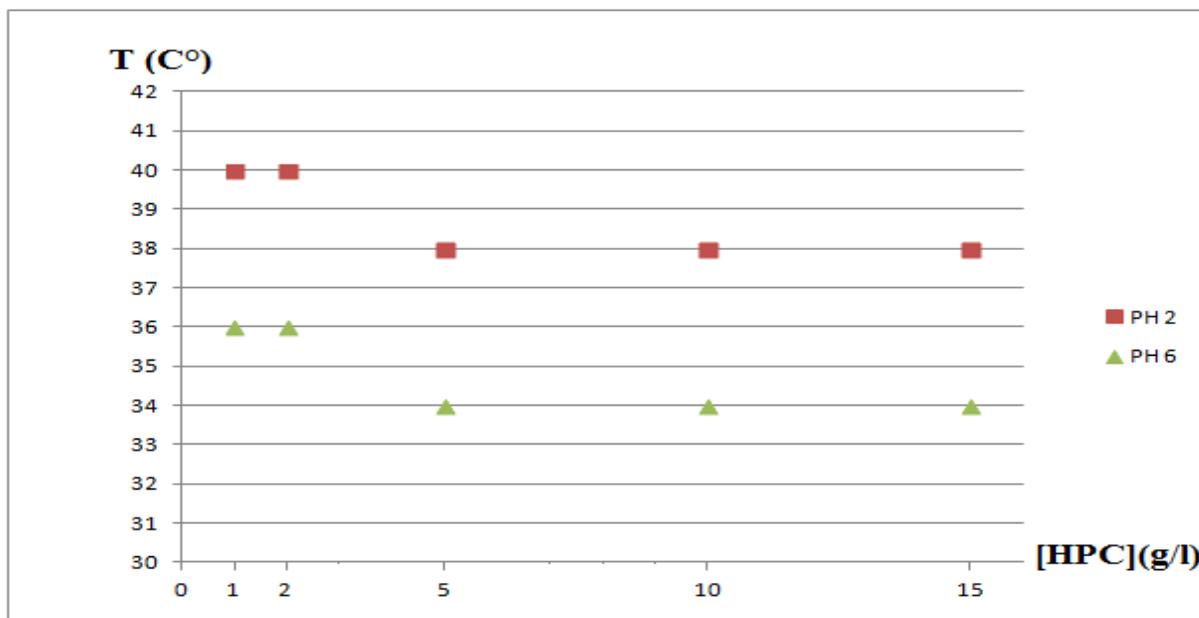


Figure 21 : la variation de point de trouble en fonction de variation de pH et de concentration de HPC.

Suite aux valeurs des points de trouble enregistrés, il s'avère qu'à pH 6 où les entités citrates sont plus présentes, les points de troubles sont plus faibles. Les tris citrates se comportent comme des anions lyotropes. À pH 2, les entités anioniques dérivées d'acide citrique sont moins chargées (mono et di) et par conséquent les points de troubles sont élevés.

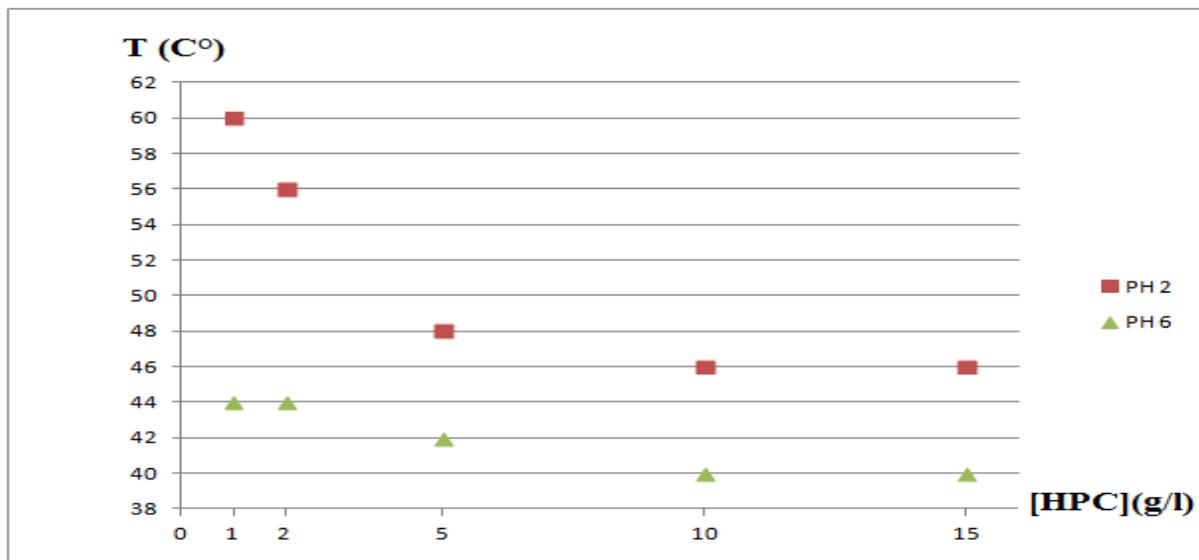
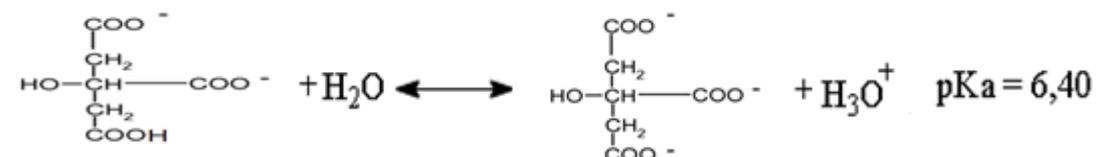
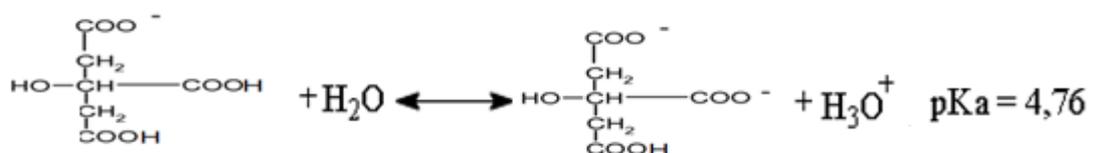
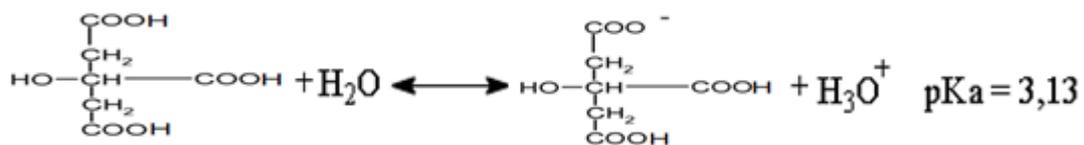


Figure 22 : la variation de température de précipitation en fonction de pH et de concentration de HPC.

Cette figure montre que le point de précipitation aussi diminue en fonction de l'augmentation de concentration de HPC et de valeur de pH.

Par la variation du pH va dépendre la présence d'entités ioniques en mono, di ou tri citrates. L'importance de chaque fraction est directement liée aux valeurs des pKa correspondant aux dérivés des bases conjuguées de l'acide citrique.

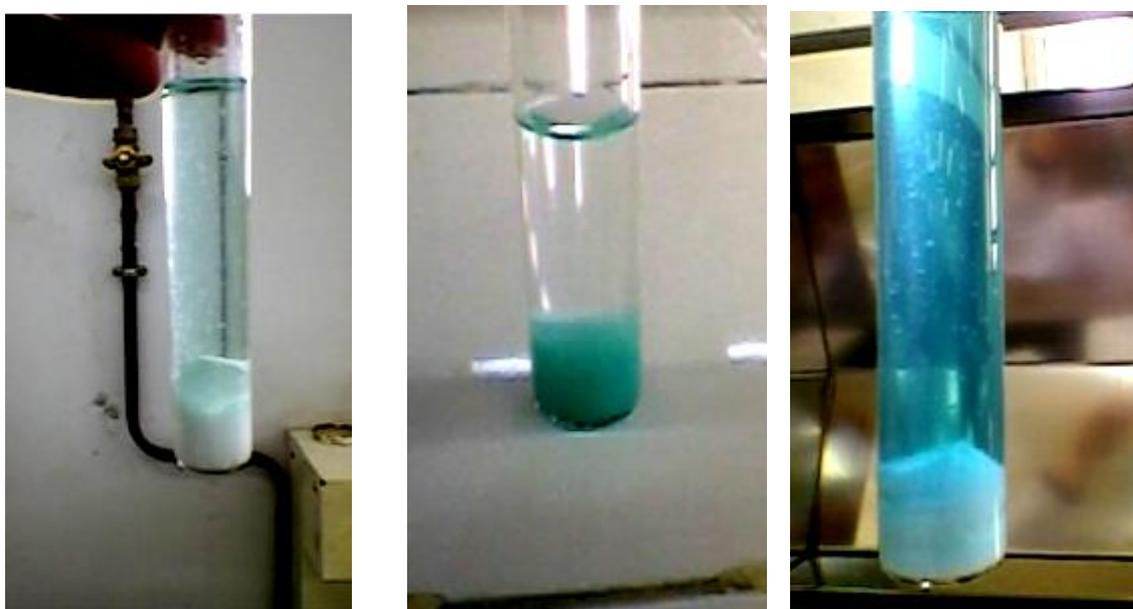
Rappelons que les pKa de l'acide citrique sont pK₁ (3.13), pK₂ (4.76), pK₃ (6.40),



Par la suite, il reste à vérifier l'effet de la force ionique, en sels métalliques sur les températures de transition de HPC.

II. 5. Effet des sels métalliques sur le comportement en phase de HPC en milieu tampon :

A cet effet, trois solutions de HPC à 15 g/l ont été préparées mais en présence de CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à 1%. Il s'avère qu'à la suite de l'incorporation du sel métallique, l'aspect de la phase précipitée riche en polymère change en fonction de la nature ainsi que du pH du tampon.



Tampon pH = 2

Tampon pH = 4

Tampon pH = 6

Figure 23 : Thermo séparation en phase de HPC (15 g/l) en solutions tampons (pH 2, pH 4, pH 6) en présence de CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à 1%.

En effet seul le tampon à pH 4 montre une migration de la couleur bleu (symptôme de présence de cuivre) vers la phase précipitée.

On estime que ce résultat est très important, parcequ'on a bien reconnu la couleur bleu vert des ions cuivriques. On estime qu'à cette fois d'autant plus que d'après le diagramme de

Pourbaix, le cuivre se présente dans une solution sous plusieurs formes qui varient selon le pH de cette dernière (figure 24).

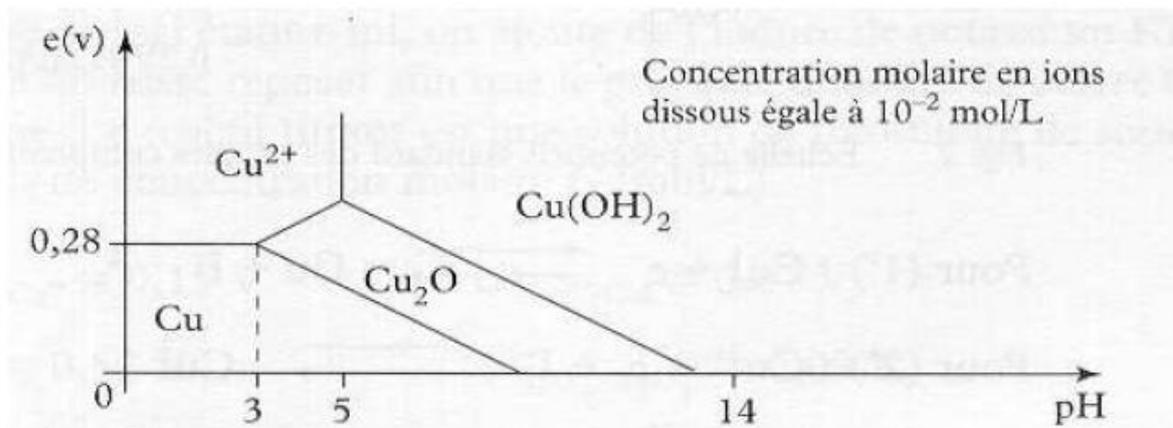


Figure 24 : Diagramme de Pourbaix pour le cuivre.

La figure (24) montre que le pH agit en effet très fortement sur la spéciation des métaux dans l'eau, c'est à dire sur les proportions de leurs différentes formes chimiques. Il apparaît que le cuivre peut se présenter sous plusieurs formes :

- à $\text{pH} < 4$: la forme Cu est majoritaire.
- à $4 < \text{pH} < 5$: la forme dominante est Cu^{2+} .
- à $\text{pH} > 5$: les formes dominantes sont $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) et Cu_2O (s).

D'une manière générale, le cuivre est plus soluble et plus mobile à des pH inférieurs à 5 [34].

En ce qui nous concerne, les milieux acides ($\text{pH} < 5$) sont propices pour l'existence des ions Cu^{2+} . Par conséquent, c'est pour ça la précipitation des ces dernier fait à pH 4 et ne pas fait à pH 2 et pH 6.

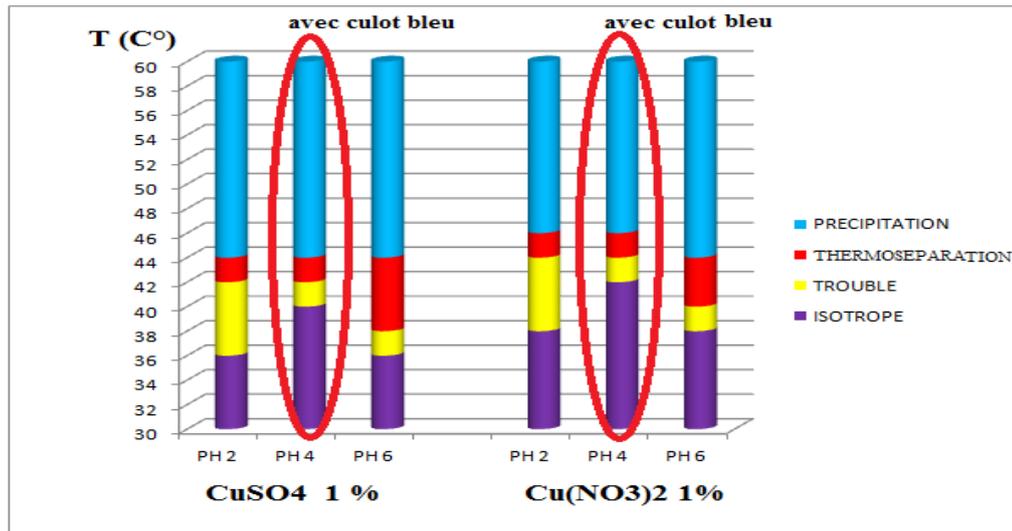


Figure 25 : l'effet de $CuSO_4$ et $Cu(NO_3)_2$ 1 % sur le comportement en phase de HPC 15 g/l en fonction de variation de pH.

En plus, on note à titre comparatif (qu'à pH 4 plus de la précipité de culot coloré, les points de troubles sont plus élevés que celle à pH 2 et pH 6.

II. 6. Effet de la concentration en polymère sur la nature et les points de transition des solutions tampons pH 4 :

A / le cas de $CuSO_4$:

Dans cette partie, il est convenu de faire varié la concentration en HPC, à deux concentration différent en sel cuivrique (à 0.5% et 1%). Les concentrations en HPC varié entre 5 et 15 g/l.

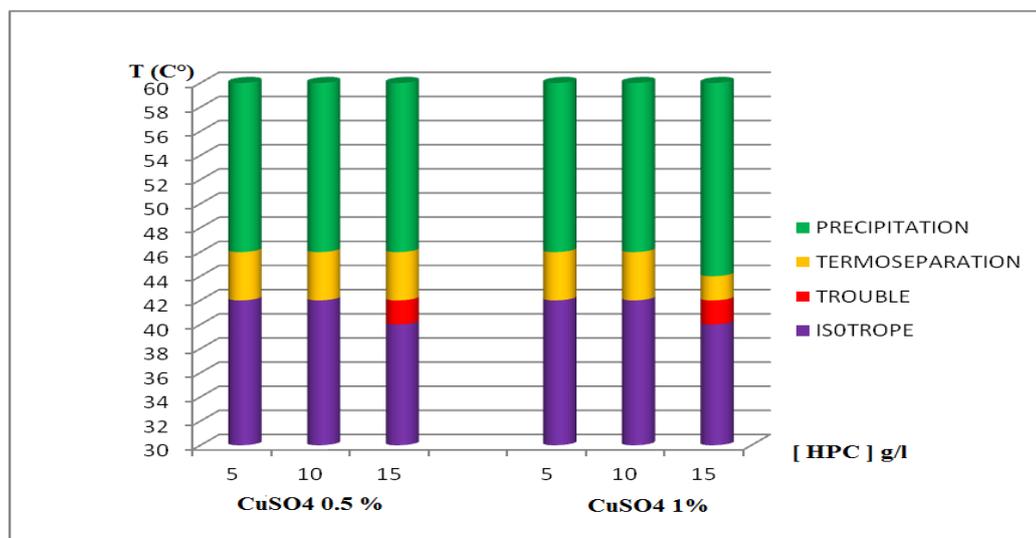


Figure 26 : l'effet d'ajout de $CuSO_4$ (0.5 % et 1 %) en fonction de concentration de HPC a pH 4.

On remarque d'abord (figure 26) qu'à 5 et 10 g/l aucun trouble n'est noté contrairement à la concentration de 15 g/l en HPC.

On estime que le trouble, qui n'est que la conséquence de l'aggrégation de HPC, est enregistré à des concentrations de l'ordre du régime très concentration (15 g/l).

Les solutions moyennement concentré (5 et 10 g/l) ce mettent pas en relief l'aspect anisotrope (trouble) car la co-précipitation est engagé sans aucune possibilité d'aggrégation du HPC.

une examination de la teneur en sels cuivrique (par calorimétrie) à travers un dosage par UV – Visible à la longueur d'onde maximale d'absorption a été engagée. En effet, après thermo séparation, on s'est proposé de doser par absorbance les phases surnagent sans et avec polymère.

Tableau 2 : la variation de λ_{\max} et l'absorbance en fonction de concentration en HPC et CuSO_4 .

[HPC] g/l	CuSO ₄ 0.5 %	
	λ_{\max}	ABS Surnagent
0	788	0.355
5	788	0.218
10	788	0.157
15	788	0.118

Le tableau regroupe les λ_{\max} ainsi que les absorbances des phases superieures. On s'est limité aux solution à 0.5 % en CuSO_4 qui ont montré qu'avec la thermo séparation, une migration de cuivre est démontrée suite à la diminution sensible des valeurs d'absorbance aux longueur d'onde maximale d'absorption.

B / le cas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

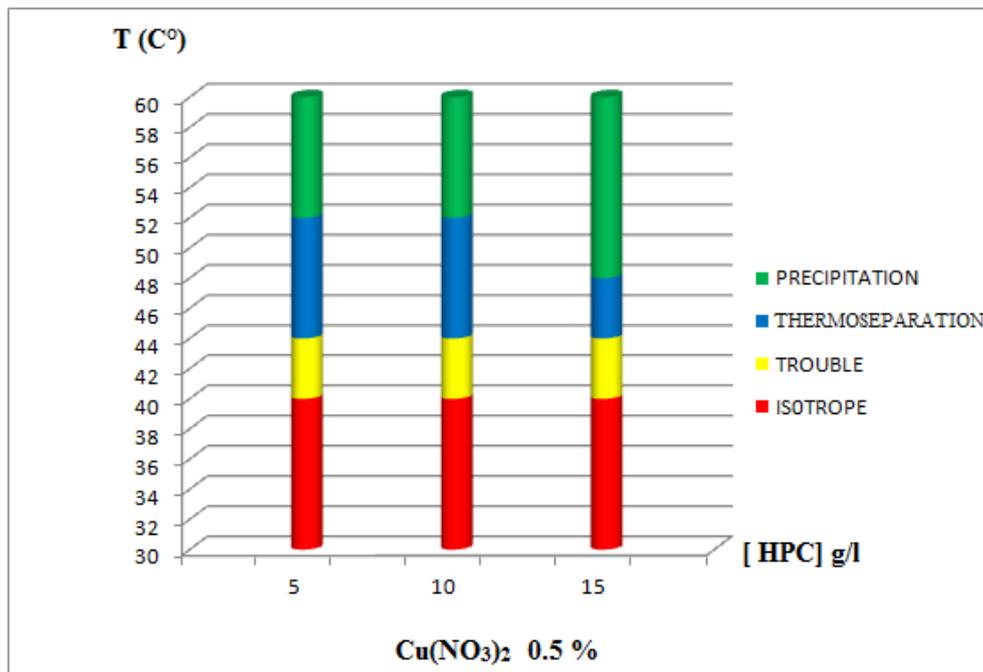


Figure 27 : *l'effet d'ajout de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 % en fonction de concentration de HPC a pH 4.*

Avec le nitrate de cuivre, la phase trouble apparaît à tous les concentrations. Ce qui prouve que l'effet de l'anion dérivé du sel est primordial dans ce comportement en phase. **Tableau 3** : *la variation de λ_{max} et l'absorbance en fonction de concentration en HPC et CuSO_4 .*

[HPC] g/l	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 %	
	λ_{max}	ABS
0	782	0.376
5	795	0.183
10	795	0.173
15	795	0.144

En général, la même tendance est exprimée pour les phases surnagants corépond au nitrate, les systèmes les plus concentrés en HPC, arrivent à éliminer plus d'entités cuivrique après précipitation.

II. 7 . Reproduction de la co-précipitation sans le passage par les solutions tampon :

Le deuxième volet de cette partie est réservé à la reproduction du phénomène de thermo-co-précipitation sans le passage par les milieux tampon. On tenra de réaliser une co-précipitation (HPC/CuSO₄) et (HPC/Cu(NO₃)₂) en utilisant le mélange [tri citrate de sodium / Cu].

En incorporant du tri citrate de sodium, on a peut reproduire tous les phénomènes de de co-précipitation enregistré avec les solutions tampons à pH 4, la concentration en tri citrate la mieux adapté est à 0.005 M. pour une concentration en HPC (5 g/l) et en CuSO₄ à 0.5% (figure 28).



Figure 28 : défirent aspects de HPC en solution aqueuse de tri citrate de sodium (Concentration 0.05 M à gauche et 0.005 M au milieu et 0.001 M à droite) en présence de CuSO₄ 0.5 %.

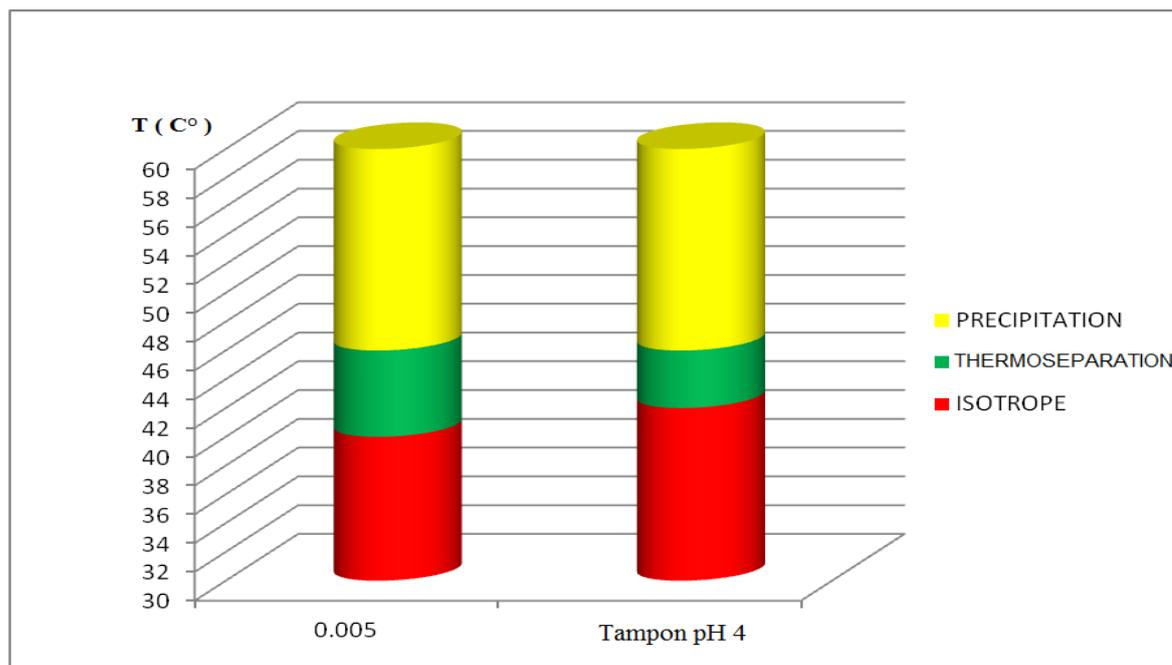


Figure 29 : la difirence de points de transition de HPC (5 g/l) entre une solution tampon pH 4 et solution de tri citrate de sodium 0.005 M en présence de CuSO_4 0.5 %.

La figure (29) montre une comparaison des comportement en phase du tampon pH 4 réalisée en face de la solution ou on a admis le tri citrate. Pratiquement aucune différence n'est enregistrée.

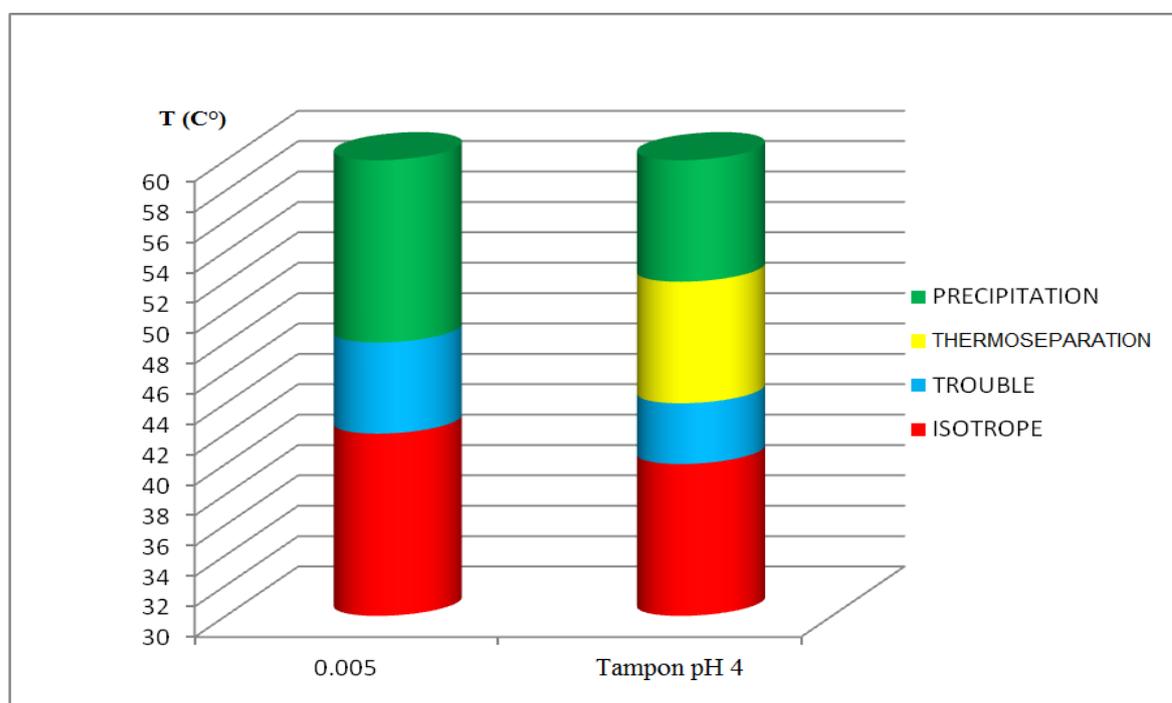


Figure 30 : la difirence de points de transition de HPC (5 g/l) entre une solution tampon pH 4 et solution de tri citrate 0.005 M en présence de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 %.

Les mêmes résultats sont notés pour le nitrate de cuivre et la figure (30) montre une présentation comparative des comportements en phase avec et sans tampon. Notons une légère différence dans la nature des transitions suite à l'apparition de la thermoséparation uniquement en solution tampon.

Conclusion

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons contribué à la caractérisation du comportement physicochimique d'éthers cellulosiques en milieu aqueux. Cette contribution a visé à porter un apport supplémentaire à une littérature déjà riche en matière des effets des sels inorganiques sur le comportement en phase de polymères hydrosolubles.

En particulier, les mécanismes d'agrégation de l'hydroxypropylcellulose en température ont été étudiés dans l'eau pure et en présence des sels métallique : le nitrate cuivrique, le sulfate de cuivre. Ceci a été relié à la structure chimique du polymère et à la force ionique apportée par les sels en question.

Ce travail a été développé en trois étapes : la première a porté sur le choix d'un système approprié pour une éventuelle thermoséparation qui pourrait conduire vers un déphasage «intelligent» entraînant une élimination sélective d'entités indésirables.

Dans la seconde étape, une mise en évidence d'une migration sélective d'ions métalliques a été réalisée. L'adjonction d'un complexant convenable tel que les ions citrates, vérifiée en milieu tampon, s'est montré inévitable pour une telle tâche.

Et dans la troisième étape, c'est une reproduction du phénomène de thermo-co-précipitation (HPC/CuSO₄) et (HPC/Cu(NO₃)₂) sans le passage par les milieux tampon.

Enfin, cette étude ouvre de larges perspectives qu'il faudra exploiter pour une meilleure compréhension de phénomènes non encore totalement élucidés.

Références Bibliographiques

Référence Bibliographique

- [1] Pourchez, J., Aspect physico-chimique de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire]
- [2] Mata J.P, Journal of Colloïde and Interface science 230 [275-282] (2008)
- [3] Baudez, J, C, « Rhéologie et phisico-chimique des boues résiduaïres pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage » Thèse de doctorat de l'engref (2001).
- [4] Esquenet, c, « Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides est et semirigides et de polysaccharides associatifs, « Thèse de doctorat de l'université Josph Fourier (2003).
- [5] Feret, B, « Interaction dans les systèmes montmorillonite / carboxymethylcellulose : application aux fluides de forage » Thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie (1992).
- [6] Magny, B.; *Polyélectrolytes associatifs: Méthode de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1992).
- [7] Petit, F.; *Etude du comportement de polyélectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1996).
- [8] Bataille, I.; Propriétés associatives en solution aqueuse de dérivés alkylés de carbométhylpullulanes, Université de Rouen (1998).
- [9] Shalaby, S.W., McCormick, C.L., Butler, G.B., *Water-Solubles Polymers: Synthesis, Solution Properties and Application*. ACS Symposium Series 467, Washington (1991).
- [10] Glass, J.E., *Polymers in Aqueous Media: Performance through Association*. Advances in Chemistry Series 223, ACS, Washington (1989).
- [11] Dubin, P., Bock, J., Davis, R.M., Schulz, D.N., Thies, C., *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1994).
- [12] Bock, J., Valint Jr, P.L., Pace, S.J., Siano, D.B., Schulz, D.N., Turner, S.R., *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*. G. A. Stahl, D. N. Schulz, Plenum Press, Chap 9, 147, New York(1988).
- [13] Abrahmsen-Alami, S., Stilbs, P.; *J. Phys. Chem.*, 98(25), p. 6359-6367(1994).

Référence Bibliographique

- [14] Jenkins, R.D., Sinha, B.R., Bassett, D.R.; *Polymeric Materials Science and Engineering*, 65, p. 72-73 (1991).
- [15] Hill, A., Candau, F., Selb, J.; *Progress in Colloid & Polymer Science*, 84(5), p. 61-65 (1991).
- [16] Karunasena, A., Brown, R.G., Glass, J.E.; *Advances in Chemistry Series*, 223, p. 495-525 (1989).
- [17] Emmons, W.D., Stevens, T.E., in *U.S.*, p. 21 (1978).
- [18] Hoy, K.L., Hoy, R.C., in *Eur. Pat. Appl.*, p. 84 (1983).
- [19] Hu, Y.Z., Zhao, C.L., Winnik, M.A., Sundararajan, P.R.; *Langmuir*, 6(4), p.880-883 (1990).
- [20] Wang, Y., Winnik, M.A.; *Langmuir*, 6(9), p. 1437-1439 (1990).
- [21] Maechling-Strasser, C., François, J., Clouet, F., Tripette, C.; *Polymer*, 33(3), p. 627-636 (1992).
- [22] Kaczmariski, J.P., Glass, J.E.; *Macromolecules*, 26(19), p. 5149-5156. (1993),
- [23] Dimitrov.K et coll, *Prog. Polym. Sci.* 32, 1275–1343, (2007).
- [24] Shirahama.K,*Colloid.polym.Sci.* 265, 96, (1987).
- [25] Mukherjee.P,*Advanced in colloid and interface science.*162,59,(2011).
- [26] Lindman.B, *C.R.chimie.*12, 121, (2009).
- [27] Hainae.W.L, Pramauro.E, *Crit.Rev.Anal.*24, 133, (1993).
- [28] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., and Wagenknecht, W. Etherification of cellulose.In *Comprehensive Cellulose Chemistry*, volume 2, pages 207–248. WILEY-VCH (1998).
- [29] GPF, *Initiation à la chimie et a la physic-chimie des polymères*, vol.13 :les polymères naturels :structure, modification, application, GEP. (Ed), Strasbourg, (2000).

Référence Bibliographique

[30] Esquenet, C. Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semirigides et de polysaccharides associatifs. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble. (2003)

[31] [Joshi, S.C., *Materials*, 2011, 4, 1861-1905]

[32] Roy.B et coll; Functions of hydrotropes (sodium salicylate, proline, pyrogallol, resorcinol and urea) in solution with special reference to amphiphile behaviours/ B.K. Roy, S.P. Moulik/ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 203,155–166], (2002).

[33] Immaneni.A et coll, *Macromolécules*. 30, 4613, (1997).

ANNEXE

- les points de trouble de HPC en solution aqueuse pour différentes concentration du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ % \n [HPC]g/l	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
4	43	43.7	44	44.8	45.5	46.4
10	42	42.5	42.8	43	43.4	43.6
15	41.8	42	42.5	42.7	42.7	43

- les points de précipitation de HPC en solution aqueuse pour différentes concentration du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ % \n [HPC]g/l	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
4	68	67.2	66.8	66.3	45.5	65
10	64	63.4	63	62.8	43.4	60
15	60.7	60.4	57	54	53.6	53

- les points de trouble de HPC en solution aqueuse pour différentes concentration du CuSO_4 .

$[\text{CuSO}_4]$ % \n [HPC]g/l	0.5	1	2	3	4	5
4	41	39.2	37.6	33.9	31.8	29.5
10	38.8	37.3	34.5	33.6	31.3	29

ANNEXE

- les points de précipitation de HPC en solution aqueuse pour différentes concentration du CuSO_4 .

[CuSO ₄] % \ [HPC]g/l	0.5	1	2	3	4	5
4	62	61.7	61	60	59	58
10	63	62.8	61	59	59	59

- les points de trouble de HPC en solution tampon pH 4

Point de trouble		CuSO ₄		Cu(NO ₃) ₂	
		0.5 %	1 %	0.5 %	1 %
[HPC] g/l	5	-	-	40 (C°)	-
	10	ND	ND	40 (C°)	-
	15	40 (C°)	40 (C°)	40 (C°)	42 (C°)

ND : non déterminé en raison de la couleur bleue des solutions

- les points de thermo séparation de HPC en solution tampon pH 4

Point de thermoséparation		CuSO ₄ %		Cu(NO ₃) ₂ %	
		0.5	1	0.5	1
[HPC] g/l	5	42 (C°)	42 (C°)	44 (C°)	-
	10	42 (C°)	42 (C°)	44 (C°)	-
	15	42 (C°)	-	44 (C°)	44 (C°)

ANNEXE

- les points de précipitation de HPC en solution tampon pH 4

Point de précipitation		CuSO ₄		Cu(NO ₃) ₂	
		0.5 %	1 %	0.5 %	1 %
[HPC] g/l	5	46 (C°)	46 (C°)	46 (C°)	–
	10	46 (C°)	46 (C°)	52 (C°)	–
	15	46 (C°)	42 (C°)	48 (C°)	46 (C°)

- les points de trouble de HPC en solution aqueuse de tri citrate de sodium

Point de trouble		CuSO ₄ 0.5 %	Cu(NO ₃) ₂ 0.5 %
		[HPC] 5 g/l	[HPC] 5 g/l
Tri citrate de sodium %	0.001	38	42
	0.005	ND	42
	0.01	ND	–
	0.05	ND	38
	0.1	ND	–

ANNEXE

- les points de thermo séparation de HPC en solution aqueuse de tri citrate de sodium

Point de thermo séparation		CuSO4 0.5% [HPC] 5 g/l	Cu(NO3)2 0.5% [HPC] 5g/l
Tri citrate de sodium %	0.001	44	ND
	0.005	40	ND
	0.01	36	–
	0.05	38	42
	0.1	34	–

- les points de précipitation de HPC en solution aqueuse de tri citrate de sodium

Point de précipitation		CuSO4 0.5% [HPC] 5 g/l	Cu(NO3)2 0.5 [HPC] 5 g/l
Tri citrate de sodium %	0.001	46	48
	0.005	46	48
	0.01	46	–
	0.05	40	44
	0.1	43	–

ND : non déterminé à l'œil Il y a une différence de couleur en fonction de concentration de tri citrate de sodium la solution doit être foncée que concentration augmente.