

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي.

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE BLIDA-1



جامعة البليدة - 1

Faculté de technologie

Département de Génie des Procédés

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de  
master en Genie des procédés**

Option : matériaux et produits organiques industriels

**Comportement en phase d'un mélange de dérivés  
cellulosiques à base d'un système thermosensible et d'un  
polyélectrolyte**

**Proposé par:**

**Mr : FETTAKA Mohamed**

**Présenté par:**

**M<sup>elle</sup> : FKAIR Asma**

**M<sup>elle</sup> : MOKHTARI Nadia**

Devant le jury composé de :

LEFKIR.N	U.Blida-1	Président
MOULOUD.M	U.Blida-1	Examineur
DJALAB.K	U.Blida-1	Examineur
FETTAKA.M	U.Blida-1	Encadreur

**Promotion : 2014-2015.**



## **Remerciement**

Nous tenons en premier à remercier Dieu qu'il nous a donné durant toutes ces années d'études la volanté, la santé et la patience.

Nous tenons à remercier notre promoteur Mr FETTAKA Mohamed pour son accueil, sa gentillesse, sa disponibilité et ses précieux conseils scientifiques pour terminer ce travail.

Nous tenons à remercier également tous les membres du jury pour avoir accepté et pris le temps de juger ce travail.

Nous désirons exprimer tous nos remerciements à l'ensemble des professeurs du département génie des procédés pour leur goût profond pour une science claire et rigoureuse tout le long de ces années qui restera pour nous un exemple.

Un grand merci pour notre chers parent et tous les membres de notre famille proche et loin pour leurs encouragements.

Nous tenons enfin à remercier tous les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail .

*Asma et Nadia*

## Dédicace

Je tiens à dédier ce travail du mémoire de master à mes chères parents, pour leur soutiens et encouragement permanent, leur support et confiance ma encourger pour terminer se travail.

Je tiens à dédier spécialement M<sup>r</sup> FETTAKA Mohamed, mon promoteur pour sa gentillesse, sans suivi, et ses précieux conseils.

A mes proche et chères amis Hadjer, Randa, Fatima zohra et Asma.

A mes sœurs, Abir, Aya et la petite Zineb et surtout à mon seul frère Abd el Aziz.

A tout membre de ma petite et grande famille.

A tout qui son chère à moi

UN GRAND MERCI à TOUT

*Nadia*

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail avec tout mon profond respect et remerciement :

Je tiens à dédier spécialement M<sup>r</sup> FETTAKA Mohamed, mon promoteur pour sa gentillesse, sans suivi, et ses précieux conseils.

A ma cher mamant, ma raison de vivre, symbole de courage et de sacrifice, qui ont été ma leur d'espoir le long de ma vie. Que Dieu les gardes.

A tous mes collègues du groupe mpoi et de groupe de master 2.

A tout mes amies.

A mes chères amies Fatima, Sarah, Selma, Merieme et Nadia.

A tous personne ayant contribué à la réalisation de ce travail, par un conseil, ou même un sourire

A toute ma famille chacun à son nom.

A tout qui m'aime et surtout qui moi très l'aime.

A toute la famille de mon binome chacun à son nom.

UN SOURIRE à TOUT

*Asma*

# SOMMAIRE

---

## REMERCIEMENTS

## DEDICACES

## RESUME

## SOMMAIRE

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

<b>INTRODUCTION</b>	01
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I.1. Les polysaccharides.....	03
I.2. La cellulose.....	03
I.3. Modification chimique de la cellulose.....	05
I.4. Les éthers de cellulose .....	07
I.5. Éthérisation de la cellulose.....	07
I.5.1. Carboxyméthylation.....	08
I.5.2. Hydroxypropylation.....	09
I.6. Les propriétés physico-chimiques des éthers de cellulose en solution aqueuse...	11
I.6.1. Le caractère associatif des éthers cellulosiques.....	11
I.6.2. La point de trouble.....	12
I.7 Les facteurs influençant le point de trouble.....	14
I.7.1. La concentration de polymère.....	14
I.7.2. La polarité du milieu (effets des sels).....	15
I.8. Mélange des polysaccharides.....	16

## PARTIE EXPERIMENTALE

### CHAPITRE I : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

I.1. Présentation de la matière première.....	27
I.1.1. Hydroxypropylcellulose «HPC».....	27
I.1.2. Carboxyméthylcellulose «CMC».....	28
I.2. Matériel de préparation des solutions.....	28

## SOMMAIRE

---

I.3. Protocole utilisé pour la préparation des solutions .....	29
I.4. Matériel de caractérisation.....	29

### CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.1. Etude de comportement des éthers celluloses en solution aqueuse.....	31
II.1.1. Comportement de CMC dans l'eau.....	31
II.1.2. Comportement en phase de l'Hydroxypropylcellulose HPC.....	34
II.1.3. Comportement de mélange [HPC/CMC] dans l'eau.....	36
II.2. Influence d'ajout du sel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .....	38
II.2.1. Comportement de la CMC en présence du nitrate de cuivre.....	39
II.2.2. Comportement de mélange [HPC/CMC] en présence du nitrate de cuivre....	40
II.3. L'effet de pH sur le comportement en phase des éthers celluloses.....	43
II.3.1. L'acidification par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).....	44
II.3.2. Comportement en milieu alcalin (l'ajout de soude NaOH).....	48
Conclusion générale.....	52

## Liste des figures et tableaux

---

### Liste des figures :

Figure I.1: La cellulose à différentes échelles.....	04
Figure I.2: Structure moléculaire de la cellulose.....	05
Figure I.3: Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.....	06
Figure I.4: Représentation d'un polymère associatif (A) et d'une micelle de type fleur (B).....	11
Figure I.5: Structures associatives et évolution en fonction de la concentration.....	12
Figure I.6: Formation du trouble au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.....	13
Figure I.7: Illustration schématique de chaînes de polymères à différents régimes de concentration.....	14
Figure I.8: Classification de Hofmeister des familles d'anions de sel.....	15
Figure I.9: Schéma représente la formation d'interpolymère complexes (les cercles sont les molécules d'eau).....	21

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Chapitre I : Matériels et méthodes expérimentales

Figure I.1: Schéma représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700.....	30
Figure I.2: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique.....	30

### CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure II.1: Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CMC avant traitement avec l'isopropanol.....	32
Figure II.2: Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CMC après	

## Liste des figures et tableaux

---

traitement avec l'isopropanol.....	33
Figure II.3: Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CMC avant/après traitement avec l'isopropanol.....	33
Figure II.4: Les différents aspects de la solution d'HPC durant le chauffage.....	35
Figure II.5: Variation des points de transition d'HPC dans l'eau.....	35
Figure II.6: Variation des points de transition du mélange [HPC/CMC] dans l'eau....	37
Figure II.7: Variation des valeurs de conductivité des systèmes [HPC/CMC] dans l'eau à différentes concentrations 0, 5, 4 et 12 g/L.....	38
Figure II.8: La floculation de CMC (10 g/L) en présence du $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ à (pH= 4).....	39
Figure II.9: La thermoséparation d'HPC dans le mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence du $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]= 5 \text{ g/L}$ . De gauche à droite ([HPC/CMC] = [25/75], [50/50] et [75/25]).....	40
Figure II.10: Comportement en phase de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de nitrate de cuivre (1 g/L et 5 g/L) (pH= 4).....	41
Figure II.11: Variation des valeurs de conductivité de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de nitrate de cuivre (1 g/L et 5 g/L) (pH= 4).....	42
Figure II.12: Diagramme simplifié des différentes formes du cuivre en solution.....	43
Figure II.13: La précipitation de CMC en présence du $(\text{CuNO}_3)_2$ après acidification (pH= 2).....	44
Figure II.14: Variation des valeurs de conductivité des solutions de CMC en fonction de pH en fonction de la concentration de nitrate de cuivre.....	45
Figure II.15: Comportement en phase de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de nitrate de cuivre après acidification (pH= 2).....	46
Figure II.16: Variation des valeurs de conductivité de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de nitrate de cuivre après acidification (1 g/L et 5 g/L) (pH= 2).....	46
Figure II.17: L'aspect de déphasage de solution de CMC (10 g/l) en présence de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]= 1 \text{ et } 5 \text{ g/L}$ de gauche à droite à pH= 8, 10 et 12.....	48
Figure II.18: Variation des valeurs de conductivité des solutions de CMC en fonction de pH et de concentration de nitrate de cuivre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ .....	49



## Liste des figures et tableaux

---

Figure II.19: L'aspect des solutions [HPC/CMC] (10 g/l) en présence de 1 et 5 g/L de [Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	50
Figure II.20: Variation des valeurs de conductivité de mélange [HPC/CMC] = 10g/l en fonction de pH et de concentration de nitrate de cuivre [Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	51

### Liste des tableaux :

Tableau I.1: Principaux caractéristiques des éthers de la cellulose.....	10
Tableau I.2: Récapitulatif des travaux entrepris sur les mélanges dérivé cellulosique/ polysaccharide.....	24
Tableau I.3: Récapitulatif des travaux entrepris exclusivement sur les mélanges de polymères à base d'éthers cellulosiques.....	26

### PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau II.1: Valeurs des concentrations critiques Cc de la CMC.....	34
Tableau II.2: la variation de $\lambda_{max}$ et l'absorbance de CMC en fonction de concentration de sel et de pH.....	45
Tableau II.3: la variation de $\lambda_{max}$ et l'absorbance pour le mélange [HPC/CMC]10g/l en fonction de concentration de sel et de pH.....	47

# INTRODUCTION GENERALE

---

Les polysaccharides sont des polymères constitués de monosaccharides unis en longues chaînes, certains interviennent dans le stockage des sucres et l'autres ont un rôle structural, les polysaccharides sont également des éléments structuraux importants, chez les plantes le composant principal de paroi cellulaire est un polysaccharide, la cellulose. En fait la moitié de tout le carbone organique de la biosphère est contenue de la cellulose, ce qui fait la molécule organique connue la plus abondante.

La modification chimique des polysaccharides peut changer leur caractère, l'introduction d'hydrophobes, acides, basiques, ou d'autres fonctionnalités dans les structures polysaccharidiques peut modifier les propriétés des matériaux à base de ces substances.

Sur les chaînes polysaccharidiques hydrophiles, il est possible de fixer des groupements hydrophobes afin de les rendre amphiphiles. Ces groupements hydrophobes permettent à ces systèmes de s'auto-associer en milieu aqueux sous forme de nano-agrégats, de micelles polymères ou d'hydrogels.

La cellulose a fait l'objet de plusieurs travaux et les modifications chimiques apportées sur son squelette polysaccharidique ont permis d'élargir ses domaines d'applications. La modification chimique de la cellulose résulte des dérivés cellulosiques avec deux principales classes qui sont les esters et éthers de cellulose.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Les éthers de la cellulose éthers, particulièrement ceux qui sont hydrosolubles, constituent une classe de polymères qui ont suscité un intérêt considérable pour certaines applications, dans de nombreux secteurs industriels. Ces perspectives d'application touchent divers domaines comme les cosmétiques, les peintures, la pharmacie, l'industrie papetière, l'industrie pétrolière ou l'industrie agro-alimentaire.

La conception de nouveaux matériaux de plus en plus performants est le souci de tous les industriels. Néanmoins, la synthèse de nouveaux polymères n'est pas toujours aisée et souvent coûteuse. Pour ces raisons, la combinaison des polymères en mélanges plus performants a fait l'objet d'une multitude de travaux en quête de propriétés physico-chimiques plus attrayantes.

L'organisation du manuscrit est comme suit :

Une synthèse bibliographique sur les éthers de cellulose, nous aborderons une description générale sur les polysaccharides (une définition de la cellulose et leur modification chimique, on parlera aussi sur leur réaction d'éthérisation et les propriétés physico-chimiques des éthers de cellulose en solution aqueuse, et enfin on termine par une brève description sur les mélanges des polysaccharides.

La seconde partie est l'étude expérimentale qui constitue une étude physico-chimique d'une carboxyméthylcellulose et d'une hydroxypropylcellulose. Cette étude se limite à l'établissement de diagramme de phase du comportement en solution de ces deux polymères vis-à-vis de la température. Le suivi des propriétés thermoassociatives de ces systèmes est l'objectif principal de cette étude. Les effets de la force ionique sont pris en compte par l'adjonction d'un sel métallique, à savoir le nitrate de cuivre. et à la fin l'effet de pH sur le comportement de CMC et de mélange HPC/CMC en phase aqueuse.

### **I.1. Les polysaccharides :**

Les polysaccharides ou glycanes sont formés de monosaccharides liés entre eux de la liaison glycosidique. En général on appelle polysaccharides ceux qui sont composés de plus de dix unités monosaccharide ( $DP > 10$ ). Les plus grands polysaccharides pouvant compter plusieurs milliers d'unités et avoir des poids moléculaires considérables.

Les polysaccharides sont présents dans la plupart des organismes vivant et ont des fonctions structurales ou métaboliques. Les polysaccharides de stockage les plus importants sont le glycogène (chez les animaux), l'amidon (chez les végétaux) et le dextrane (chez les levures et les bactéries). La cellulose est le principal polysaccharide de structure des parois cellulaires végétales.

Les polysaccharides peuvent être composés d'un seul type de monosaccharide (homoglycane) ou de plusieurs monosaccharides différents (hétéroglycane). La structure de base peut être linéaire (cellulose, l'amylose) ou ramifiée comme amylopectine, glycogène [1].

### **I.2. La cellulose :**

La cellulose est un polymère naturel appartient de la famille des polysaccharides, elle se situe dans la paroi des cellules végétales (Figure I.1). C'est le principal constituant des végétaux, et en particulier de la paroi cellulaire, avec une teneur variant de 15 % à 99 % selon l'espèce végétale. Substance organique la plus abondante dans la nature, elle représente plus de 50 % de la biomasse, soit 90 milliards de tonnes par an synthétisés par les végétaux.

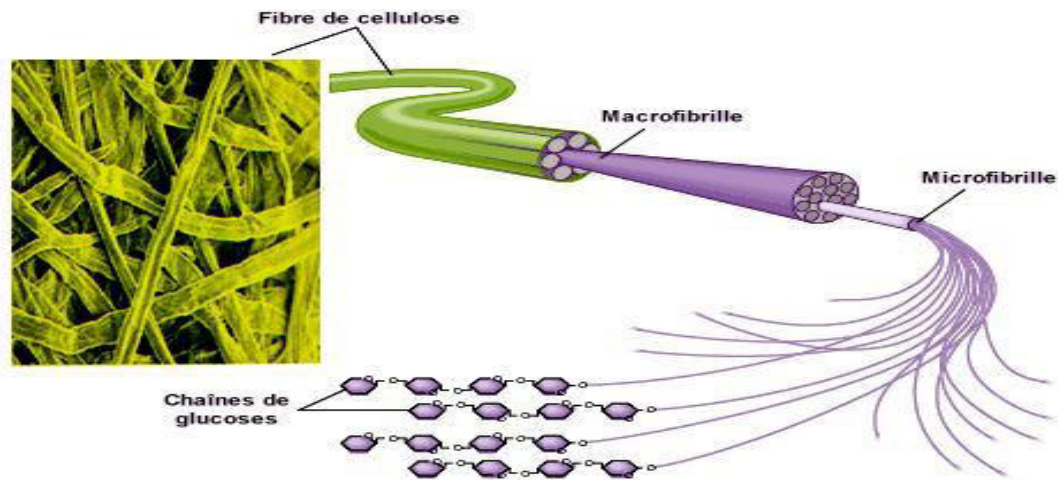


Figure I.1 : La cellulose à différentes échelles [2].

La cellulose est un homopolymère d'unités glucose (Figure II.2) liées entre elles par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Le nombre d'unités, ou degré de polymérisation (DP), détermine la longueur des chaînes. IL varie avec l'origine végétale [2].

Elle est constituée par des longs chaînes d'unités anhydro-D-glucopyranose (AGU) avec chaque molécule de cellulose porte trois groupement hydroxyle par AGU, avec l'exception d'extrémités terminales.

Il consiste à une longue chaîne d'anhydro-D-glucopyranose unités avec chaque molécule de cellulose ayant trois groupes hydroxyle par AGU. A l'exception de la borne est insolubles extrémités. La cellulose est insoluble dans l'eau et les solvants les plus courants, la faible solubilité est attribuée principalement à la forte liaison intramoléculaire et intermoléculaire d'hydrogène entre les chaînes individuelles. En dépit de ses pauvres caractéristiques de solubilité, la cellulose est utilisé dans large a sonné des applications composites, y compris la compensation, upholstery, les revêtements, paking, papier, etc.

La modification chimique de la cellulose cette la est effectuée pour améliorer la capacité de processus et d'roduce dérivés de la cellulose (cellulosiques) de laquelle peuvent adaptés pour les applications industrielles spécifiques [3].

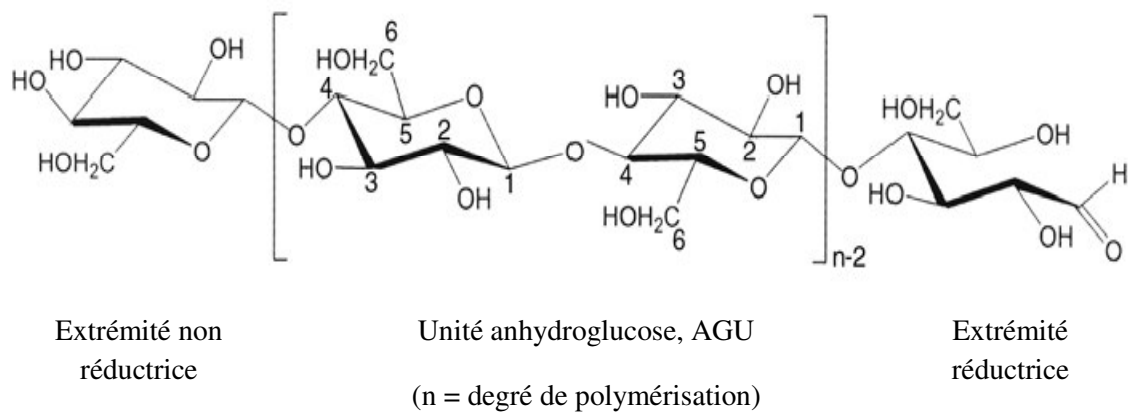


Figure I.2 : Structure moléculaire de la cellulose[3].

### I.3. Modification chimique de la cellulose :

Les polymères modifiés chimiquement ont été investiguer extensivement dans le but de développer des nouveaux biomatériaux avec l'innovation des propriétés physico-chimiques [4], ces dérivés cellulositiques portent des propriétés amphiphiles et des propriétés physico-chimiques originales [4].

Les modifications de cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulositiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces

méthodes chimiques de modification. Il existe cependant d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation.

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure (I.3). Il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C-6) et secondaires (C-2, C-3), aux liaisons cétales (C-2–C-3), aux liaisons éthers (liaisons  $\beta$  (1 4)) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère) [5].

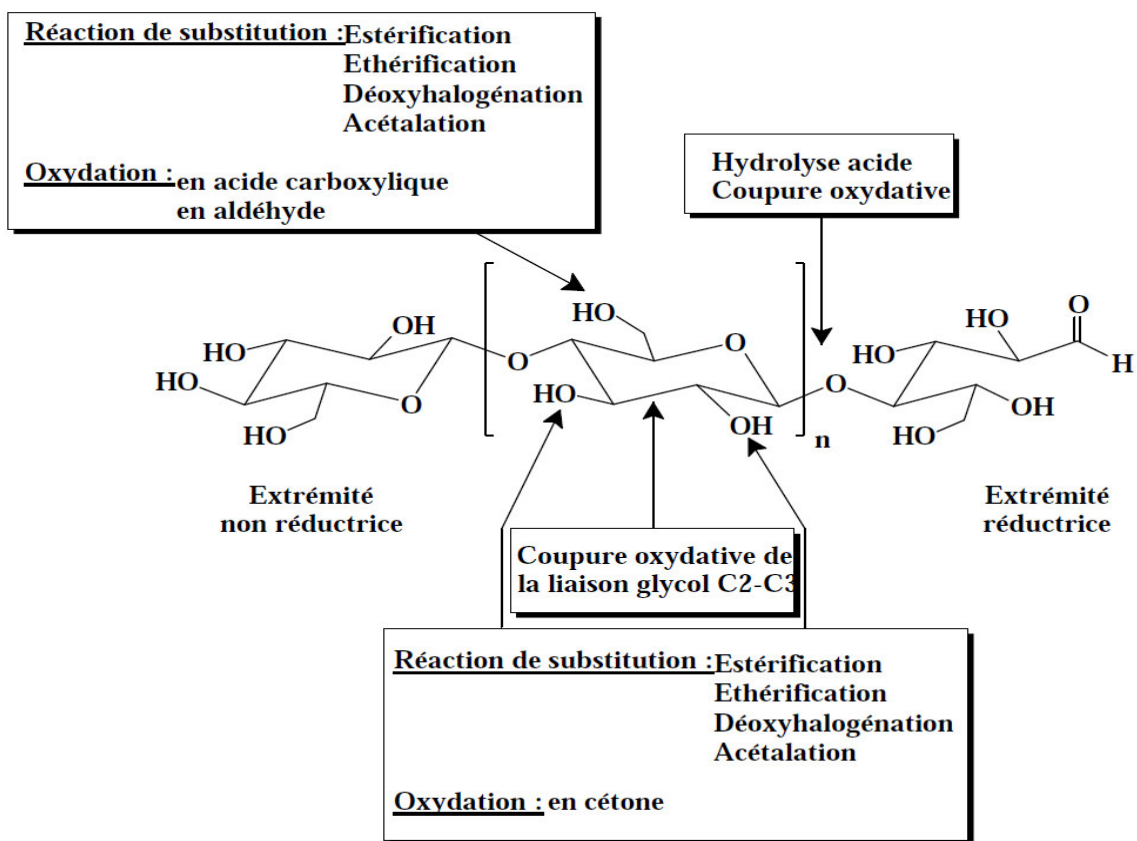


Figure I.3 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère[5].

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère :

- modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire).
- modifications des groupements hydroxyles.

Cependant, dans presque tous les cas de transformations, la cellulose doit subir un traitement préalable en raison du nombre important de liaisons hydrogène [5].

#### **I.4. Les éthers de cellulose:**

Les éthers de cellulose sont issus de la cellulose [6], ils sont obtenus par la réaction de substitution des groupements hydroxyle par des groupements éther. Ces composés peuvent être solubles dans l'eau ou les solvants organiques. Il existe différents types de réactions en fonction du dérivé à synthétiser.

Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner les éthers de cellulose. Les éthers de cellulose sont ainsi synthétisés par alcalisation et alkylation sur les groupes hydroxyles de la cellulose. L'emploi d'un réactif approprié permet alors d'obtenir l'éther souhaité [7].

#### **I.5. Ethérisation de la cellulose :**

L'éthérisation de la cellulose est un vaste secteur industriel et la production de dérivés cellulosiques issue de cette voie se chiffre en centaines de milliers de tonnes par an [8].

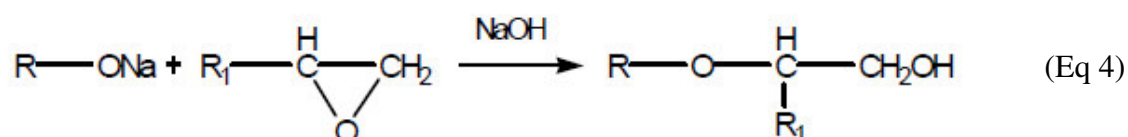




La carboxyméthylation a été réalisée dans les étapes de remorquage alcalinisation et étherification dans des conditions hétérogènes et le procédé a été optimisé en ce qui concerne DS en faisant varier les paramètres de la réaction tels que la concentration de NaOH, de l'acide monochloroacétique (MCA), la température et la durée de réaction[9].

### I.5.2. L'Hydroxypropylation:

L'HEC et l'HPC sont des dérivés celluloses qui sont synthétisés par réaction de l'alcali cellulose avec l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène respectivement par un procédé en milieu organique. Après la réaction d'étherification le produit brut est purifié par lavage avec de l'eau chaude.



Le tableau I.1 présente les principaux éthers celluloses, le nom du réactif utilisé pour la synthèse de chacun d'eux, ainsi que leur solubilité dans l'eau et leur application.

**Tableau (I.1) :** Principaux caractéristiques des éthers de la cellulose :

<b>Ether de cellulose</b>	<b>Agent d'éthérisation</b>	<b>solubilité</b>	<b>Application</b>
Methylcellulose (MC)	methyl chloride	Soluble dans l'eau	Épaississant et adhésif, émulsifiant
sodium carboxyméthyl- cellulose (CMC)	Acidechloroacétique	soluble dans l'eau	Modificateur de viscosité, épaississant, stabilisant
Hydroxypropyl- cellulose (HPC)	Oxide de polypropylène	soluble dans l'eau	Agent ophtalmique, épaississant et lubrifiant
Hydroxyethyl- cellulose (HEC)	Oxide d'éthylène	soluble dans l'eau	Agent gélifiant, Epaississant et rétenteur d'eau
Ethylcellulose (EC)	éthylchloride	insoluble dans l'eau	Agent de broyage des pigments, Liant pour pigment et Charge
Hydroxypropylméthyl- cellulose ( HPMC)	Chlorométhane et d'oxyde de propylène	soluble dans l'eau	Epaississant, gélifiant, agent moussant et liant

## I.6. Les propriétés physico-chimiques des éthers de cellulose en solution aqueuse :

### I.6.1. Le caractère associatif des éthers cellulosiques:

Les éthers de cellulose portent des propriétés amphiphiles, ils représentent une classe particulière des polymères amphiphiles : les polymères associatifs.

Les éthers de cellulose sont des polymères associatifs de type "peigne" car les chaînes hydrophobes sont greffées et réparties 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" [10].

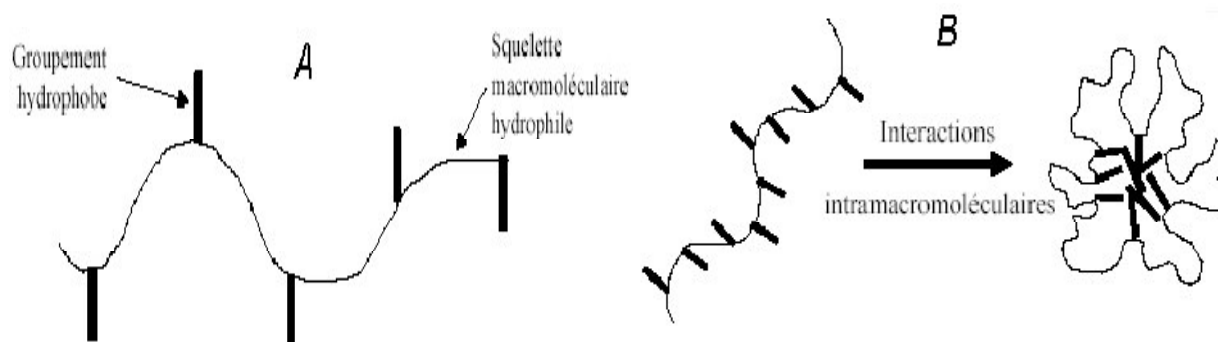


Figure I.4 : Représentation d'un polymère associatif (A) et d'une micelle de type fleur (B) [10].

Ces molécules sont donc caractérisées par une forte propension à l'association de façon à minimiser le contact eau-chaînon hydrophobe. Les chaînons hydrophobes s'associent en micro-domaines et jouent le rôle de nœuds de réticulation réversibles entre les chaînes.

Les polymères associatifs montrent ainsi une haute solubilisation et des propriétés rhéologiques remarquables qui expliquent leur emploi fréquent dans les formulations industrielles (cosmétiques, peintures, pharmacie, émulsifiants, stabilisants) [10].

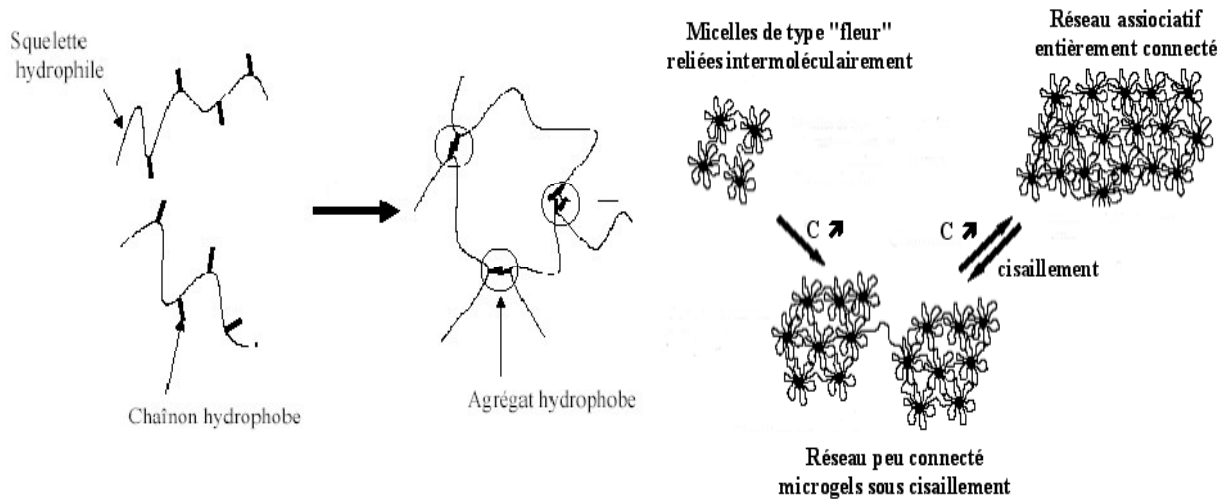


Figure I.5 : Structures associatives et évolution en fonction de la concentration [10].

### I.6.2. La point de trouble :

Un groupe des dérivés cellulosiques, pour la plus part des cas les éthers de cellulose, procèdent des propriétés physico-chimiques inhabituelles d'une diminution de la solubilité dans l'eau lors du chauffage, ils phase séparée à une certain température. La température de séparation de phase est communément appelée la température de point de trouble  $T_c$ , les solutions phase séparée en une phase riche en polymère et une phase appauvrie en polymère [11].

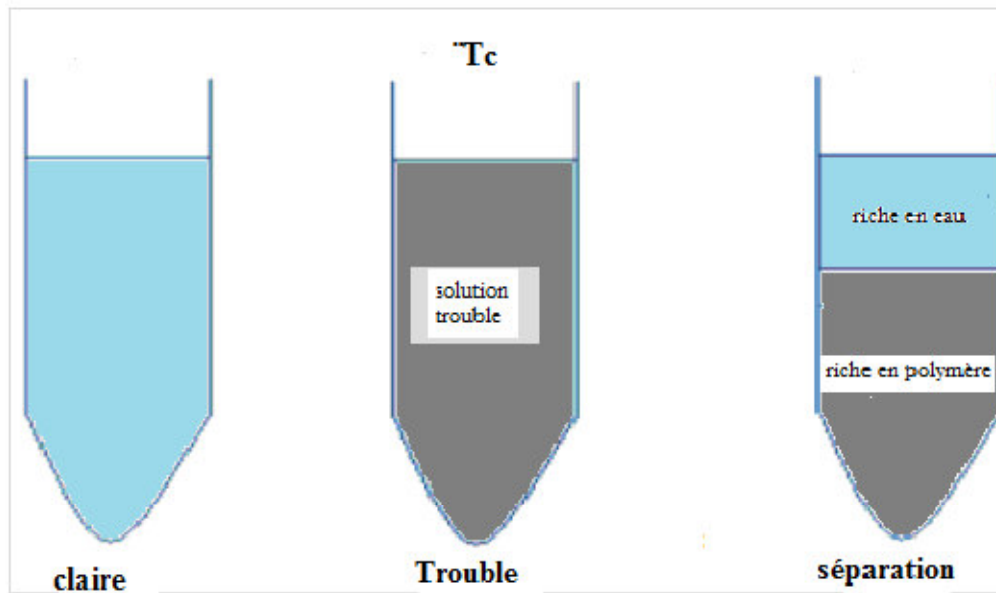


Figure I.6 : Formation du trouble au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.

Le phénomène de  $T_c$  d'éthers de cellulose est considérée comme étant due à la diminution du caractère de liaison C–O à la suite de chaque augmentation de température ou de rendre l'environnement solvatant moins polaire[12].

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

---

**I.7. Les facteurs influençant le point de trouble :****I.7.1. La concentration de polymère :**

La concentration en polymères est également un paramètre essentiel ; aux faibles concentrations, les chaînes n'interagissent pas entre elles, elles sont isolées, la solution est 'diluée'. Lorsque la concentration augmente, les chaînes commencent à être en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime 'semi-dilué'. La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration de recouvrement  $c^*$ .

Enfin aux très fortes concentrations, les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est 'concentrée'. [11], des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère - polymère deviennent prédominantes (Figure I.7).

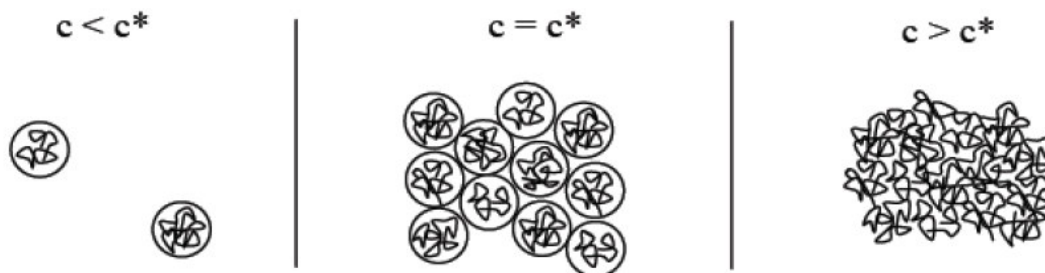


Figure I.7 :Illustration schématique de chaines de polymères à différents régimes de concentration [11].

---

**I.7.2. La polarité du milieu (effets des sels) :**

Lorsqu'on travaille en une solution aqueuse, il est possible de modifier la température de trouble des éthers de cellulose dans le sens d'une diminution ou d'une augmentation. Ceci peut être réalisé en ajoutant dans le système binaire (eau/EC) : un sel, un soluté organique plus ou moins polaire (co-solvant ou autre), ou bien un autre éther cellulosique. Selon les cas, l'additif va principalement modifier la structure de l'eau et/ou interagir avec les agrégats micellaires.

Les électrolytes peuvent soit augmenter ou diminuer le point de trouble et l'on peut appeler le salage ou le relargage, respectivement, ce qui est généralement tributaire de la série de Hofmeister [12].

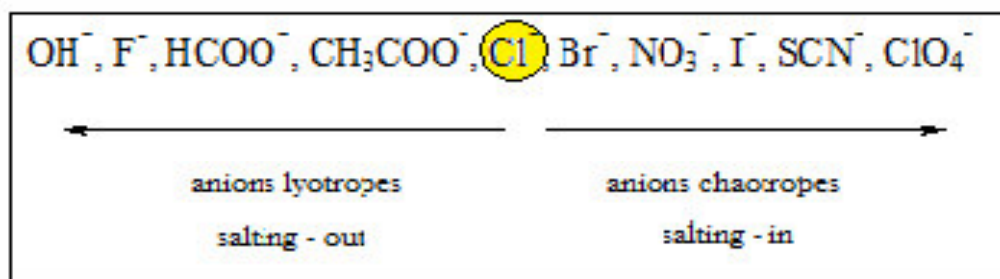


Figure I.8 : classification de Hofmeister des familles d'anions de sel.

Les ions de la série de Hofmeister ont un effet significatif sur la solubilité des substances macromoléculaires [14]. 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<sup>-</sup>) 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<sup>-</sup>) 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.

### **I.8. Mélange des polysaccharides :**

Lors de la combinaison des polymères, on doit éviter l'immiscibilité qui conduit forcément à des séparations de phase. Celles-ci s'avèrent être désastreuses pour les différents domaines d'application des polymères en solution.

Parmi les solutions adoptées afin de palier la séparation de phase, on cite l'incorporation d'entités amphiphiles capables d'assurer la cohésion entre les macromolécules. Ces entités se résument à l'introduction de tensioactifs ou de copolymères à blocs [15].

Parmi les avantages des mélanges de polymères miscibles figure la formation de gels physiques favorisés à travers l'établissement de liaisons hydrogènes coopératives.

Cette dernière partie de ce travail est réservée à l'examen du comportement des mélanges HPC/CMC.

Quand aux mélanges de dérivés cellulosiques peu de travaux ont été enregistrés

Citons les travaux russes ...toutefois, leurs réponses vis-à-vis de la température n'a pas été suffisamment abordé. (MC/HPC)

➤ Dans des solutions mixtes de polymères, des écarts positifs de la viscosité de la solution à partir des valeurs théoriques ont été observées, ce qui suggère la formation de nouveaux éléments structurels mixtes dans des solutions à la suite d'itérations intermoléculaires entre analogue et la différence des macromolécules et aussi la formation d'un nouveau système 3D de l'hydrogène obligations.

➤ La solubilité du méthyle cellulose et l'hydroxypropyl cellulose a été étudiée par la méthode en phase vapeur de solvant sorption à différentes compositions. Il été constaté que les polymères sont thermodynamiquement compatible dans des mélanges contenant 10 et > 75% en poids d'hydroxypropyl cellulose. Dans des mélanges contenant 25 à 75% en poids d'hydroxypropyl cellulose, les polymères sont incompatibles. Dans les mélanges de polymères, molécules adsorbées du solvant des entreprises associées, dont la quantité et contenant 50% incompatibles d'hydroxypropyl cellulose.

➤ Avec l'augmentation de la fraction d'hydroxypropyl cellulose, le point de gélification augment et le point de trouble diminue[16].

Mélanger des dérivés cellulosiques a fait l'objet déjà de travaux. C'est le cas de la combinaison HEC/CMC [17]. Un effet de synergie a été noté et où les mélanges à toutes proportions ont montré un regain de la viscositéet notamment à 67% en HEC. Les liaisons hydrogènes établies entre les composantes des mélanges ont été responsabilisées par la

---

spectroscopie IR et UV. De tels mélanges ont été supposés utiles pour le contrôle de la mobilité des solutions dans la RAP parmi d'autres applications.

La miscibilité des dérivés cellulosiques en milieu aqueux a été également abordé entre MC et CMC [18]. La compatibilité des mélanges MC/CMC a été relevée à tout régime de concentration grâce aux liaisons hydrogènes pouvant s'établir entre les différents polymères.

D'une manière générale, l'incompatibilité des mélanges des polymères est expliquée par des raisons thermodynamiques liés à l'entropie d'une part et l'enthalpie d'autre part. [19-20]. Cependant, la température joue un rôle prépondérant que les systèmes soient thermosensibles en LCST ou en UCST.

Un bon exemple de ce type de systèmes est le mélange de xanthane et de galacto- ou glucomannane qui forme des gels thermoréversibles, stabilisés par des ponts hydrogène [21-22]. Le mélange de ces deux polysaccharides a un caractère synergique puisque les interactions entre les polymères peuvent donner naissance à des gels même à basse concentration. Les interactions entre ces deux polymères et les propriétés mécaniques du gel dépendent de la conformation du xanthane, de la concentration ionique et de la température.

L'établissement de liaisons hydrogène par mélange de deux polymères est mis également en évidence dans le cas des polymères synthétiques. Le PAA et l'acide polyméthacrylique (PMA) forment des complexes avec le POE [23]. Ces complexes sont stabilisés par la formation de liaisons hydrogène mais aussi d'interactions hydrophobes dans le cas du mélange du PMA avec des POE de masse molaire élevée [19]. Les liaisons

hydrogène sont formées uniquement lorsque les groupements acide carboxylique sont protonés ce qui explique que ces gels soient sensibles au pH.

Plus récemment, Percec et coll. ont développé une nouvelle stratégie pour la préparation de réseaux tridimensionnels stabilisés par des liaisons hydrogène [24]. Les hydrogels résultent de la miscibilité entre des petites chaînes de polymères hydrophobes insolubles en milieu aqueux et des longues chaînes hydrosolubles. La miscibilité de ces différents polymères est induite *via* l'établissement de liaisons hydrogène. Lorsque le degré de polymérisation des polymères hydrosolubles est beaucoup plus élevé que celui des polymères insolubles, les gels formés peuvent absorber des quantités d'eau très importantes et possèdent des propriétés mécaniques remarquables.

(HPC/PAA) LCST se déplace vers des températures plus basses en raison de l'établissement de liaisons hydrogènes entre HPC et PAA mais dépendamment du pH qui doit se situer entre 4,0 et 7,4 [25].

Des mixtures MC/  $\kappa$ -carraghénanes ont été également qualifiés en tant que systèmes colloïdaux, à caractère vectoriel, doublement thermosensibles [26].

Le mélange acide hyaluronique / MC conduit à un gel physique biocompatible avec une température de gélification très proche de celle du corps humain ainsi qu'un effet thixotrope moins prononcé que celui de MC esseulée. Ce comportement a été attribué aux anions carboxylates appartenant à l'acide hyaluronique[27].

Les interactions en solution entre HPC et l'amidon vis-à-vis de la gélification ont été également abordées. Cameron et coll ont surtout mis en évidence l'effet des granules

d'amidon sur l'inhibition de la précipitation de HPC à travers l'encapsulation des granules d'amidon par les chaînes moléculaires de HPC[28].

Les associations entre polymères peuvent donner naissance à des structures interpénétrées (IPN) plus ou moins hydrosolubles. C'est le cas des combinaisons (HPMC/PAA) et (HPMC/PMMA) donnent naissance à des complexes interpolymères hydrophobes à la suite de la formation de liaisons hydrogènes mais en milieu acide. Les omplexes à base de PMMA sont plus stables que ceux à base de PAA. Par ailleurs, la tendance à la complexation de MC a paru être proche de celle de HPMC mais plus faible que celle de HPC et plus importante que celle de HEC. Les interactions hydrophobes ont été supposées être à l'origine de cette complexation vu que le PMMA a un caractère plus hydrophobe que celui du PAA[29].

(MC / AAP) la principale contribution aux résultats de l'agrégation des particules polycomplexe primaire de chaleur de complexation. Microscope électronique à transmission de nanoparticules produites à 1,4 et 2,4 a montré qu'ils sont des nanoparticules sphériques et denses structures. Ils variaient de 80 à 200 nm, tandis que les particules sont formées à 3,2 nm et 20 à 30 ont été stabilisé contre l'agrégation par un réseau de macromolécules non complexés.[30].

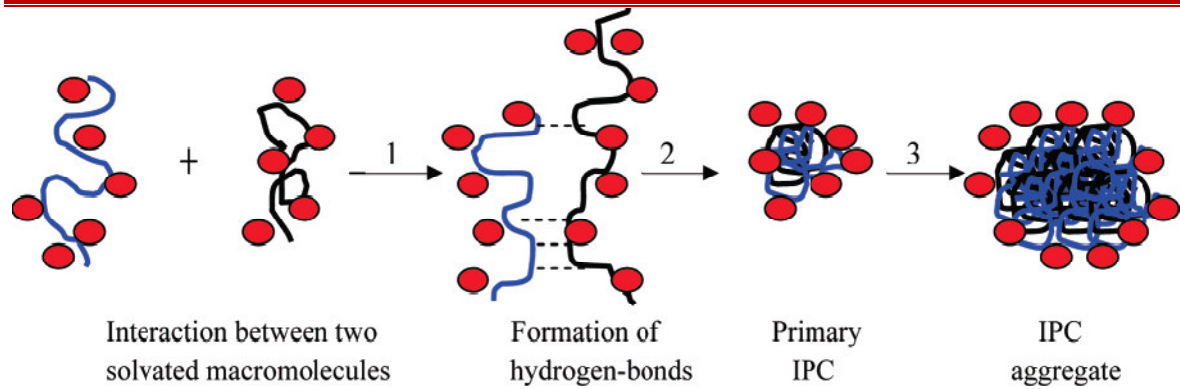


Figure I.9 : Schéma représente la formation d'interpolymères complexes (les cercles sont les molécules d'eau).

Les hydrogels (MC/alginates) chargés de NaCl (à 0,7 M) possèdent une température de gélification de 32°C ont montré une sensibilité vis-à-vis du pH et des potentialités de pouvoir d'encapsulation de principes actifs et de leurs libérations en milieu intestinal[31].

Même les mélanges ternaires ont été abordés à travers les combinaisons (MC/PEG), en présence d'acide citrique, en tant que gels physiques. La température de thermogélification dépend des concentrations en PEG et MC mais non de la masse moléculaire des PEG. Une diminution du pH causerait une augmentation de Tg[32].

---

Le principal avantage des mélanges de polymères hydrosolubles est la formation de gels physiques plus performants favorisés à travers l'établissement de liaisons hydrogènes plus coopératives. Un bon exemple de ce type de systèmes est le mélange du xanthane avec duglucomannane qui forme des gels thermoréversibles, stabilisés par des ponts hydrogène [21]. Le mélange de ces deux polysaccharides présente une synergie à travers des interactions qui peuvent donner naissance à des gels même à basse concentration. Les interactions entre ces deux polymères et les propriétés mécaniques du gel dépendent de la conformation du xanthane, de la concentration ionique et de la température.

L'établissement de liaisons hydrogène par mélange de deux polymères est mis également en évidence dans le cas des polymères synthétiques. Le PAA et l'acide polyméthacrylique (PMA) forment des complexes avec le POE [23]. Ces complexes sont stabilisés par la formation de liaisons hydrogènes mais aussi d'interactions hydrophobes dans le cas du mélange du PMA avec des POE de masses molaires élevées [19]. Toutefois, les liaisons hydrogènes sont formées uniquement lorsque les groupements carboxyliques sont protonés ce qui explique que ces gels soient sensibles au pH.

Dans ce contexte, l'adjonction d'un polymère hydrosoluble à un dérivé cellulosique a fait l'objet de plusieurs travaux au début de ce millénaire. C'est le cas de la combinaison (HPC/PAA) où la LCST se déplace vers des températures plus basses en raison de l'établissement de liaisons hydrogènes, à condition que le pH se situe entre 4,0 et 7,4 [25].

On cite aussi le mélange acide hyaluronique / MC qui conduit à un gel physique biocompatible avec une température de gélification très proche de celle du corps humain ainsi qu'un effet thixotrope moins prononcé que celui de MC esseulée.

Même les mélanges ternaires ont été abordés à travers les combinaisons (MC/PEG), en présence d'acide citrique, en tant que gels physiques. La température de thermogélification dépend des concentrations en PEG et MC mais non de la masse moléculaire des PEG. Une diminution du pH causerait une augmentation de la température de gélification [32].

Les principaux travaux entrepris dans la thématique des mélanges de polymères sont rassemblés dans le tableau E.1 ; les travaux cités se limitent aux mélanges contenant au moins un dérivé cellulosique.

Par ailleurs, quelques travaux ont accordé de l'intérêt aux mélanges de dérivés cellulosiques. C'est le cas des combinaisons HEC/CMC [17]. Un effet de synergie est noté là où les mélanges à toute proportion ont montré un regain de la viscosité et notamment à 67% en HEC. Les liaisons hydrogènes établies entre les composantes des mélanges ont été responsabilisées par la spectroscopie IR et UV. De tels mélanges ont été supposés utiles pour le contrôle de la mobilité des solutions dans la récupération assistée du pétrole parmi d'autres applications.

La miscibilité des dérivés cellulosiques en milieu aqueux a été également abordée entre MC et CMC [18]. La compatibilité des mélanges MC/CMC a été relevée à tout régime de concentration grâce aux liaisons hydrogènes pouvant s'établir entre les deux structures macromoléculaires.



**Tableau I.2:** Récapitulatif des travaux entrepris sur les mélanges dérivé cellulosique / polysaccharide.

Mélange : dérivé cellulosique / polymère	Techniques de caractérisation	Avantages	Auteurs (année)
<b>HPC/amidon</b>	Viscosimétrie, rhéologie, DSC, spectroscopie UV, microscopie	Inhibition de précipitation de HPC, encapsulation des granulés de l'amidon	Cameron et coll (1993)
<b>HPC/PAA</b>	Turbidimétrie, QELS	Diminuer les LCST de HPC en raison des liaisons hydrogènes, possibilité de formation d'un IPN à pH~3,2	Lu et coll (2002)
<b>MC/PEG/AC</b>	rhéologie	Diminuer les Tg en augmentant le pH	Takeuchi et coll (2003)
<b>MC/alginate</b>	microscopie	Hydrogels à pH sensibles, Tg~32°C, bon pouvoir d'encapsulation	Liang et coll (2004)
<b>MC/AH</b>	rhéologie	Gel biocompatible, Tg~37°C, et diminution de l'effet thixotrope	Guptaa et coll (2006)
<b>HPMC/ protéines</b>	DSC	Formation d'un gel physique mixte plus rigide	Chen (2006)
<b>HPMC/PAA HPMC/PAM</b>	Turbidimétrie, viscosimétrie	Formation d' IPNà travers des liaisons hydrogènes	Mangazbaeva et coll, (2006)
<b>MC/PAA</b>	ITCalorimétrie, turbidimétrie, microscopie	Formation de nanoparticules et de films en hydrogels ultrafins	Khutoryanskaya (2007)
<b>MC/ κ- carraghénane</b>	SAXS, DSC, rhéologie	Systèmes doublement thermosensibles	Tomsic et coll (2008)
<b>MC/Giladine</b>	Rhéologie	Interactions intermoléculaires (induisant une résistance aux cisaillements)	Yihu et coll (2009)
<b>MC/PTAA-NH<sub>4</sub></b>	Rhéologie, μ-DSC	Une synergie vis-à-vis du pouvoir viscosifiant de MC ( aux faibles vitesses de cisaillement)	Renliang et coll (2011)
<b>MC/SBP</b>	Microscopie, Pouvoir émulsifiant, QELS	Contrôle des tailles et stabilité des émulsions mixtes	Xiangyang et coll (2013)
<b>HPC/caséines</b>	Turbidimétrie, microscopie, viscosimétrie, QELS	Stabilisation par homogénéisation à haute pression	Ye et coll (2014)

Le tableau I.2 regroupe les plus importants des travaux entrepris sur les mélanges d'éthers cellulosiques ainsi que les techniques choisies à cet effet.

Les travaux de Kutenskoont assuré la compatibilité de HPC et MC à des proportions de moins de 10% et au-delà de 75% en HPC. La formation d'interactions intermoléculaires entre les macromolécules semblables et dissemblables ainsi qu'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène a été mis en évidence. Le résultat majeur de ce travail a conduit à admettre que les Tg augmentent alors que les Tc diminuent suite à l'incorporation de HPC dans MC.

Des interactions intermoléculaires mixtes ont été mises en évidence par des suivis de viscosimétrie suite aux nouvelles interactions intermoléculaires se nouant entre les macromolécules dissemblables. D'un point de vue compatibilité, des études thermodynamiques ont été également entrepris pour s'assurer de la compatibilité de HPC et MC

Toutefois, on notera l'absence d'une étude comparative entre les milieux dilué et concentré. En plus, une étude rhéologique aurait pu aider à mieux comprendre l'effet des groupements HP et Me qu'ils soient isolés ou portés par le même squelette hydrophile comme dans le cas de HPMC.

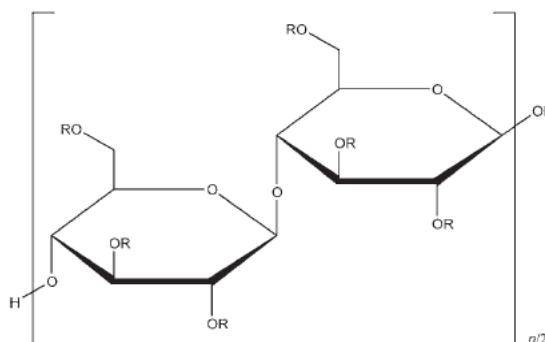
**Tableau I.3:** Récapitulatif des travaux entrepris exclusivement sur les mélanges de polymères à base d'éthers cellulosiques.

<b>Mélange</b>	<b>Techniques utilisées</b>	<b>Avantages</b>	<b>Auteurs (année)</b>
<b>HEC/CMC</b>	Viscosimétrie	Effet viscosifiant	Zhang L.M. et coll (1999)
<b>MC/CMC</b>	Viscosimétrie	Réseau de liaisons hydrogène	Wanchoo et coll (2003)
<b>HPC/MC</b>	Viscosimétrie, mesures thermodynamiques	La contribution de la fraction HPC fait diminuer les Tc et augmente les Tg	Kutsenko et coll (2003)

## I.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 l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose : HPC et CMC.

### I.1.1. Hydroxypropylcellulose HPC:

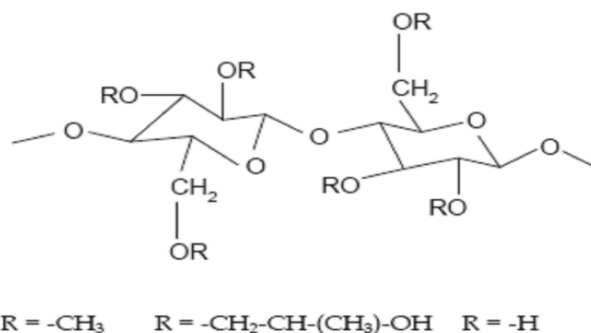


L'HPC est un éther de cellulose hydrosoluble, non ionique. Il associe une bonne solubilité dans les solvants organiques, une thermo plasticité et une tensioactivité.

La production de l'HPC est réalisée par une activation de la cellulose en milieu basique avec NaOH, avant l'introduction de substituant sous forme d'hydroxypropyl.

L'HPC est soluble dans l'eau à température ambiante, insoluble au-dessus de 45°C, et soluble dans de nombreux solvants organiques polaire à chaud ou à froid telle que l'éthanol, le propylène glycol, le dioxane, l'alcool d'isopropyle, le sulfoxyde diméthylque et le formamide diméthylque [33].

### I.1.2. Carboxymethylcellulose CMC:



La carboxyméthylcellulose sodique est le sel de sodium d'un polyéther carboxyméthyle de la cellulose est un dérivé de la cellulose. La préparation comprend la transformation de la cellulose en alcalicellulose par un traitement par la soude suivi par une réaction avec le monochloracétate de sodium. Le chlorure de sodium et l'eau sont obtenus comme produits secondaires de cette étherification. Selon la manière dont la réaction est conduite, différents degrés de substitution sont obtenus.

La carboxyméthylcellulose sodique (CMCNa) est une poudre pratiquement blanche, granuleuse et hygroscopique. Ses propriétés d'hydratation sont influencées par le pH, la température ainsi que la présence d'électrolytes dans le milieu aqueux [34].

### I.2. Matériel de préparation des solutions:

- Bain thermostaté « Memmert » pour le chauffage des échantillons afin de poursuivre le point trouble.
- Balance électronique « Sartorius analytic A200S » avec une précision de 0,0001g et un poids maximal de 202 g pour la pesée des échantillons.

- Agitateurs magnétiques de type IKA RH-KT/C.
- Verrerie usuelle (Béchers, fioles, pipettes graduées, tubes à essais,...etc.).

### **I.3. Protocole utilisé pour la préparation des solutions :**

Les solutions des dérivés cellulosiques (HPC et CMC) sont préparées selon les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Une agitation modérée pendant 24h.
- ❖ Une nuit conservation à une température de 5°C.

On met les solutions dans des tubes à essais bien fermés puis on les plonge dans un bain thermostat en augmentant graduellement la température (2°C/5 min) jusqu'à 60°C.

On suit visuellement l'aspect de ces solutions.

La deuxième partie du travail est réservée pour étudier l'influence d'une force ionique imposée par la présence d'un sel métallique, dans notre cas le nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à des concentrations 1g/l et 5g/l. Le nitrate de cuivre est un sel hydrosoluble, est mis en solution sous agitation pendant quelques minutes puis on verse la masse de polymère progressivement et on suit les mêmes conditions de préparation précédant.

### **I.4. Matériel de caractérisation :**

- Spectromètre UV-Visible de type Shimadzu UV-17 à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un « blanc » d'absorbance nulle ou connue, l'autre passe par l'échantillon. Le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du blanc Figure (I.1).



Figure I.1: Schéma représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700.

- Conductimétrie : nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre WTW 720 (inolab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$  à l'aide d'un thermostat à circulation. La valeur affichée directement sur l'appareil est la conductivité ( $\delta$ ) de la solution (Figure I.2).



Figure I.2: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au comportement de deux éthers celluloses hydrosolubles en solution aqueuse à savoir : la carboxyméthylcellulose (CMC) et l'hydroxypropylcellulose (HPC). Le premier est un polymère à pH-sensible alors que le second est thermosensible. La première étape dans notre travail consiste à étudier le comportement de chaque polymère en solution aqueuse, ensuite on va suivre l'influence de la force ionique imposée par la présence d'un sel métallique :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sur le comportement de la CMC.

La deuxième étape est consacrée aux mélanges HPC/CMC sans sel puis en présence du sel métallique en prenant en considération l'effet du pH. Le but essentiel de cette étude étant de voir l'influence d'un polymère thermosensible sur le comportement d'un polyélectrolyte à caractère séquestrant vis-à-vis des ions métalliques.

### **II.1. Etude de comportement des éthers celluloses en solution aqueuse :**

On a choisi d'étudier le comportement d'une solution aqueuse de chaque polymère en trois concentrations : 0,5 ; 4 et 12 g/L. Le comportement de ces polymères dépend du régime de concentration. Pour cette raison, les changements de l'aspect des solutions de HPC avec l'augmentation de la température sont suivis visuellement sous l'effet du chauffage et ceux de la CMC le sont par conductimétrie.

#### **II.1.1. Comportement de CMC dans l'eau :**

Les solutions de CMC ne possèdent aucun changement durant le chauffage, leur consistance augmente rapidement avec la concentration. On a suivi le comportement de CMC en solution aqueuse par conductimétrie à différentes concentrations.



La mise en œuvre de la CMC commerciale n'élimine pas totalement le sel formé in situ alors on l'a fait dans le but de réduire les valeurs de conductivité jugées trop élevées.

L'élimination du sel s'est effectuée par la méthode de précipitation du polymère dans l'isopropanol.

La variation des valeurs de conductivité dans le cas ou le CMC sans traitement et avec traitement avec l'isopropanol est présentée dans les figures suivantes:

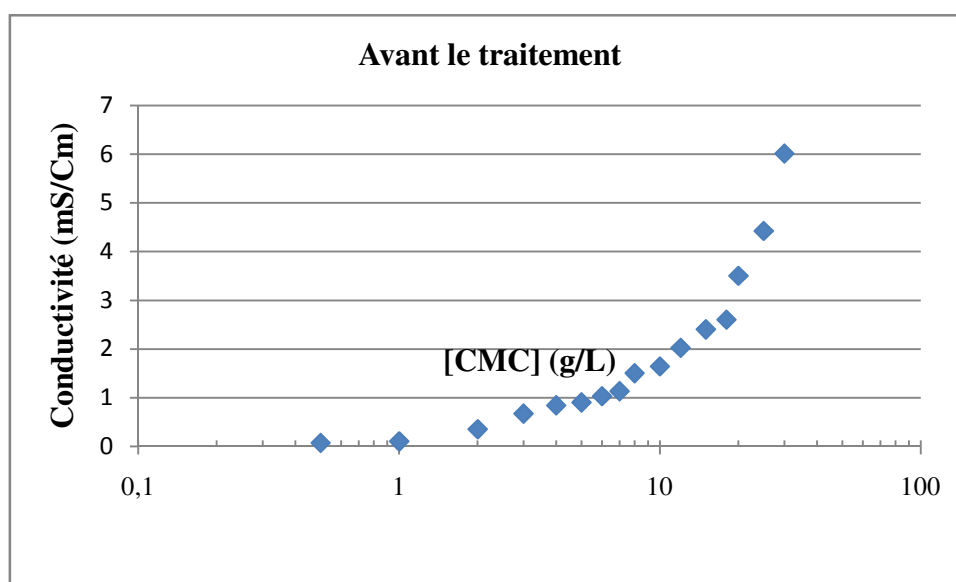


Figure II.1 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CMC avant traitement avec l'isopropanol.

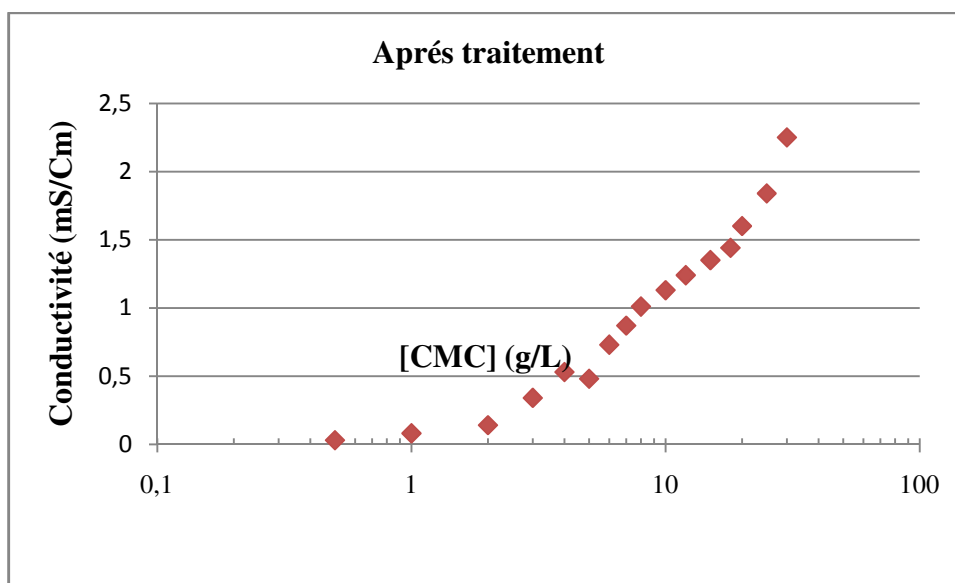


Figure II.2 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CMC après traitement avec l'isopropanol.

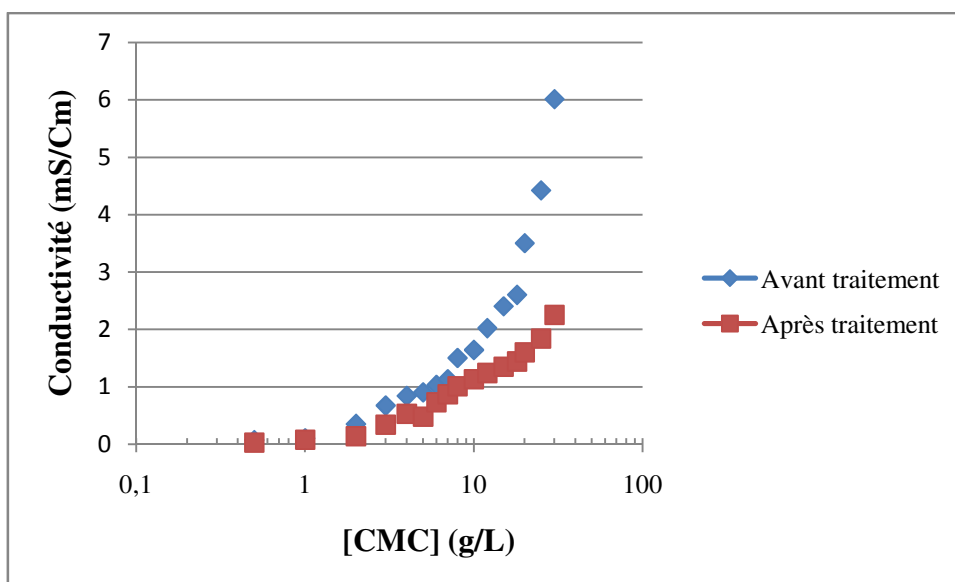


Figure II.3 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CMC avant/après traitement avec l'isopropanol.

Les figures (II.1) et (II.2) montre que les valeurs de conductivité augmentent avec la concentration de CMC, mais après la précipitation du polymère avec l'isopropanol la conductivité des solutions diminuent d'une manière sensible. Toutefois, les deux courbes présentent des changements d'allures similaires avec des cassures aux mêmes concentrations. Celles-ci peuvent correspondre aux concentrations critiques délimitant les régimes de concentration.

Le tableau II.1 reprend les valeurs des concentrations critiques déduites par conductimétrie.

**Tableau II.1** Valeurs des concentrations critiques  $C_c$  de la CMC

Système (CMC)	$C_1$ (g/L)	$C_2$ (g/L)
Sans traitement	2,0	18,0
Après traitement	2,0	18,0

### II.1.2. Comportement en phase de l'Hydroxypropylcelluloce HPC :

Pour étudier le comportement d'HPC en solution aqueuse on a suivi les différents changements de solutions isotropes pendant le chauffage à différentes concentrations.

Les observations qu'on a remarqué pendant le chauffage sont :

- Une formation de trouble.
- Suivie par un passage à un aspect laiteux.
- Puis le début d'une précipitation de l'HPC.
- Et enfin un déphasage solide -liquide du à la thermoséparation .

Les différents aspects des solutions observées durant le chauffage sont présentés dans les figures suivantes :

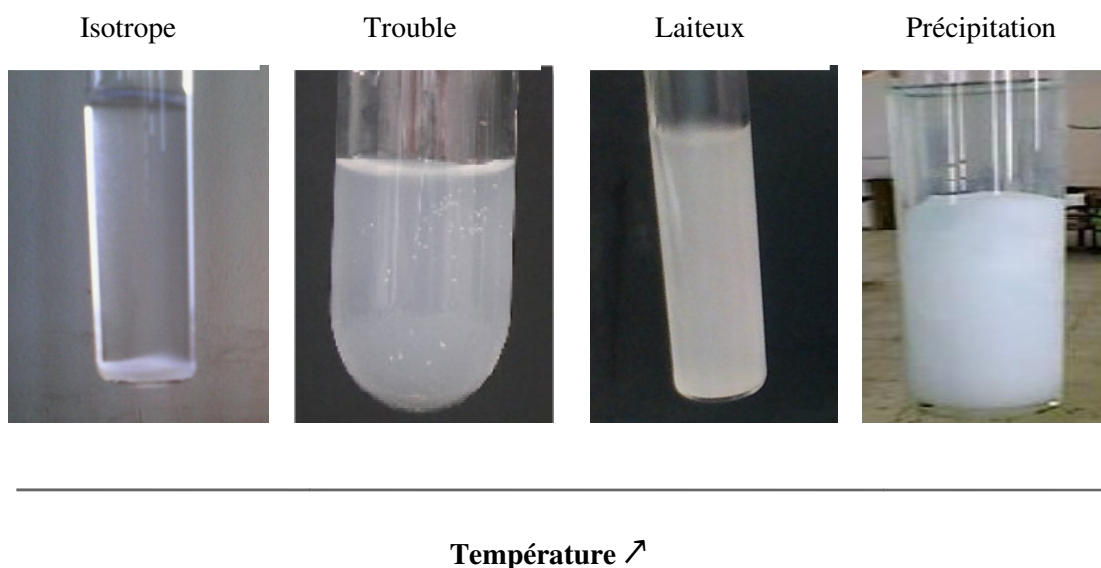


Figure II.4 : Les différents aspects de la solution d’HPC durant le chauffage.

Cette examination des solutions de HPC est réalisée en trois régimes : dilué, semis-dilué et concentré avec les concentrations respectives de chaque régime, à savoir: 0,5 ; 4 et 12 g/L. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure II.5.

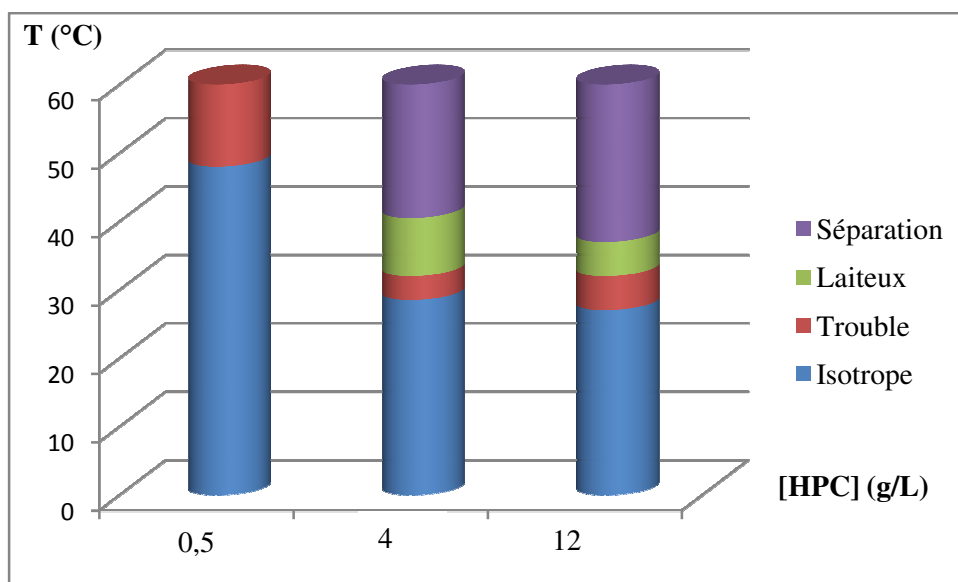


Figure II.5 : Variation des points de transition d’HPC dans l’eau.

La figure (II.5) montre que plus la concentration en polymère est plus élevée plus les points de trouble deviennent faibles. En plus, les valeurs des points de trouble et la nature des transitions de HPC sont grandement influencés par la concentration en polymère.

En milieu dilué (0,5 g/L), il n'y a que la transition isotrope-trouble. Lorsque on arrive à un régime semi-dilué (4 g/L), une accentuation du trouble pourrait aboutir à une phase laiteuse qui est provoquée par le processus de déshydratation ou les chaînes sont plus dégarnies des molécules d'eau ce qui confère aux solutions correspondantes un aspect plus trouble, qu'on qualifie de laiteux ce phénomène est accompagné par une précipitation.

Enfin, en milieu concentré (12 g/L), il apparaît que les points de trouble diminuent clairement et la précipitation est plus considérable (le déphasage est mise en évidence).

A l'issue 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.

### **II.1.3. Comportement de mélange [HPC/CMC] dans l'eau :**

L'HPC et la CMC sont connus comme étant des polymères hydrosolubles, l'HPC est un polymère thermosensible mais la CMC est un polyélectrolyte à pH-sensible. On s'est alors proposé d'envisager des systèmes mixtes (thermosensible – pH-sensible) afin d'étudier les effets que pourrait exercer l'un sur l'autre. Pour ce faire, le comportement de ses systèmes sera suivi par contrôle de l'influence de la température ainsi que la variation de la conductivité.

Les points de transitions des systèmes (HPC/CMC) aux concentrations : 0,5g/L, 4 g/L et 12 g/L et les valeurs de conductivité sont regroupés dans les figures II.6, II.7.

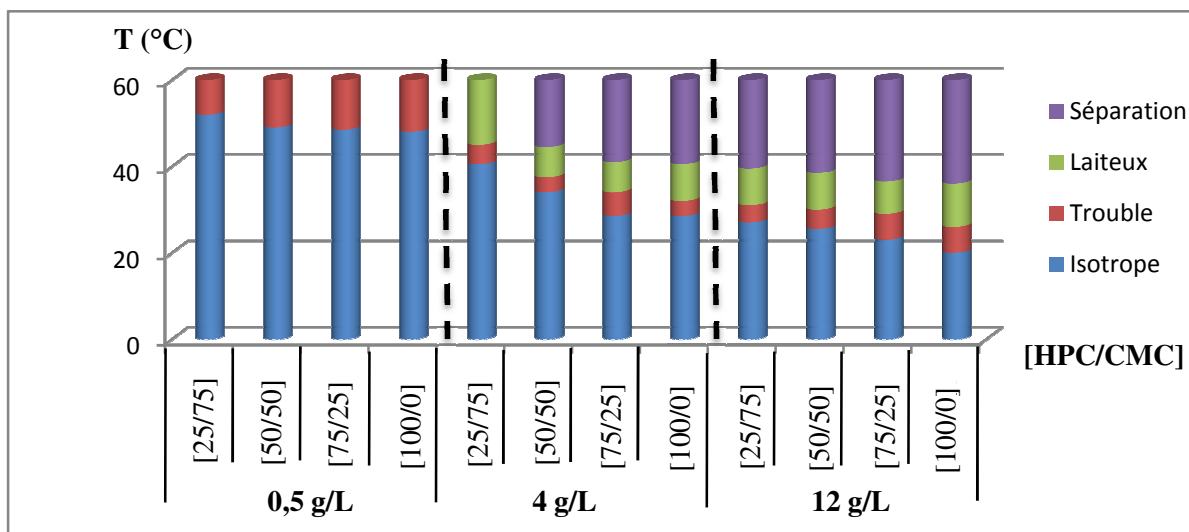


Figure II.6 : Variation des points de transition du mélange [HPC/CMC] dans l'eau.

Comme le montre la figure II.6, il est clair que le changement des transitions est proportionnel à l'importance de la fraction HPC. En milieu dilué, la seule transition observée est la transition isotrope-trouble pour chaque fraction en polymères. En passant aux régimes semi- et concentré, le déphasage s'ajoute au panel des transitions de ces mixtures qu'on doit qualifier de thermosensibles.

Après déphasage, le culot doit représenter la phase riche en polymère alors que le surnageant celle riche en eau. Pour vérifier si les deux polymères participent ou non à la thermoséparation, on s'est proposé d'effectuer un suivi de mesures de conductivité de la phase supérieure (pauvre en polymère). Cette opération pourrait nous informer sur la quantité de substance de la CMC en phase aqueuse.

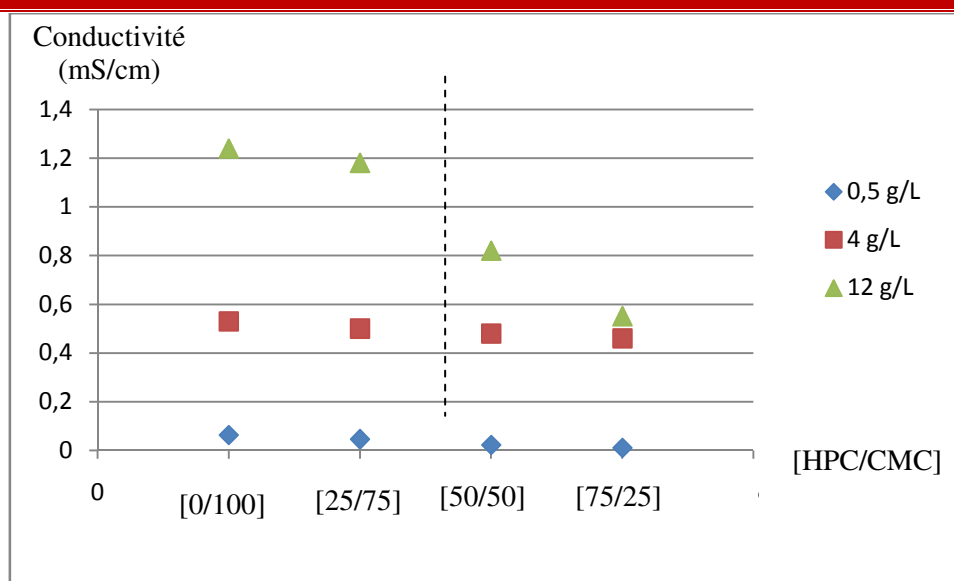


Figure II.7 : Variation des valeurs de conductivité des systèmes [HPC/CMC] dans l'eau à différentes concentrations 0,5, 4 et 12 g/L.

D'après les résultats de conductivité rapportés dans la figures (II.7), aucune influence majeure n'est enregistrée an milieux dilué et semi-dilué. Ce comportement pourrait nous faire penser que la CMC ne participe pas au pouvoir de thermoséparation de l'HPC. Toutefois, l'influence de l'incorporation de la CMC est apparente à 12g/L où la convergence des valeurs des conductivités rejoint celle des 4 g/L.

## II.2. Influence d'ajout du sel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ :

Après avoir vérifié le comportement en phase des deux polysaccharides esseulés puis en combinaison mutuelle, notre attention s'est tourné vers l'influence d'un sel métallique sur les paramètres suscités (point de trouble, température de séparation, densité électronique ...).

---

Pour cela, on fixe la concentration en matière active à 10 g/L et la concentration du sel à 1 et 5 g/L) ; le suivi du comportement des différentes solutions s'effectuant durant le chauffage.

### II.2.1. Comportement de la CMC en présence du nitrate de cuivre :

Avec l'ajout du nitrate de cuivre, on remarque une précipitation de couleur bleue. La CMC précipite immédiatement lors de contact avec le sel. Le pH du milieu devient acide (pH= 4). En plus, tout au long du chauffage la solution de CMC reste sans changement.

[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] = 1g/L



[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] = 5g/L



Figure II.8 : La floculation de CMC (10 g/L) en présence du [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] à (pH= 4).

Les solutions de CMC présentent une précipitation bleue lors de contact avec le sel, cette précipitation disparaît avec l'ajout d'acide mais revient lorsque la solution repose. Une examination de la teneur en sels cuivriques à travers un dosage de la phase surnageant par UV-Visible à la longueur d'onde maximale d'absorption a été engagée.



---

**II.2.2. Comportement de mélange [HPC/CMC] en présence du nitrate de cuivre :**

La figure (II.9) rapporte les points de transition des systèmes (HPC/CMC) à la concentration 10 g/L avec différentes concentrations de nitrate de cuivre : 1 g/L et 5 g/L.

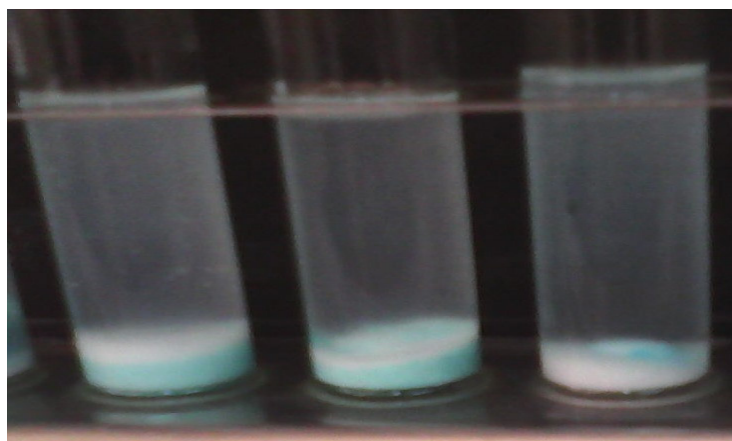


Figure II.9 : La thermoséparation d'HPC dans le mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence du  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 5 \text{ g/L}$ . De gauche à droite ([HPC/CMC] = [25/75], [50/50] et [75/25]).

Il paraît que dans la fraction HPC/CMC : (25/75) la couche supérieure du culot est du HPC alors qu'à (75/25) elle est en CMC. La synchronisation de la précipitation dépendrait alors de la composition des mélanges.

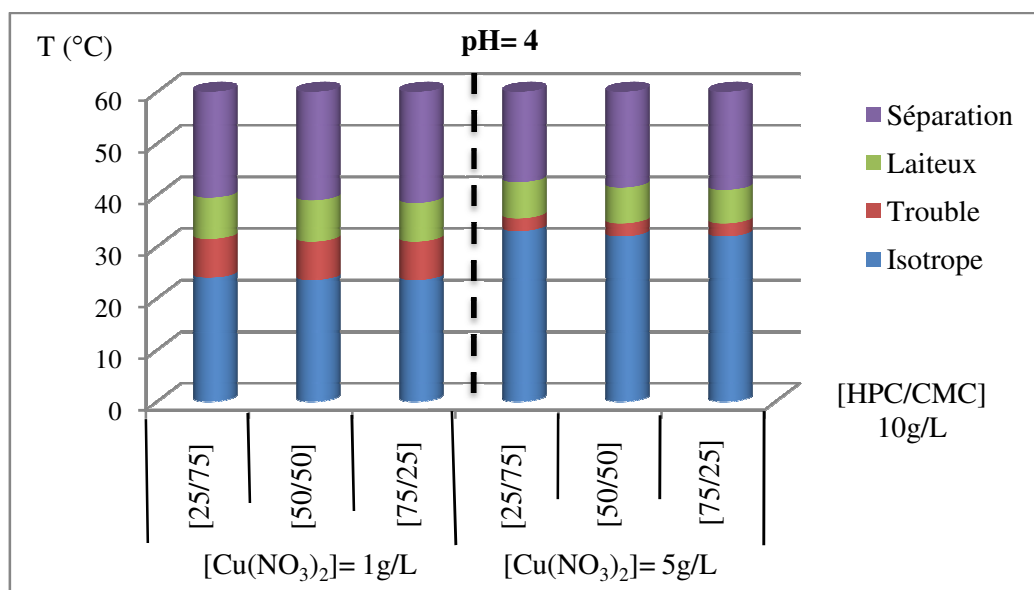


Figure II.10 : Comportement en phase de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de nitrate de cuivre (1 g/L et 5 g/L) (pH= 4).

En ce qui concerne les transitions de phase (à pH= 4), et à toute composition, la force ionique imposée par le nitrate de cuivre suit l'ordre établi par les sels chaotropes. Celui-ci se résume à l'augmentation des températures de transition proportionnellement à l'augmentation de la force ionique.

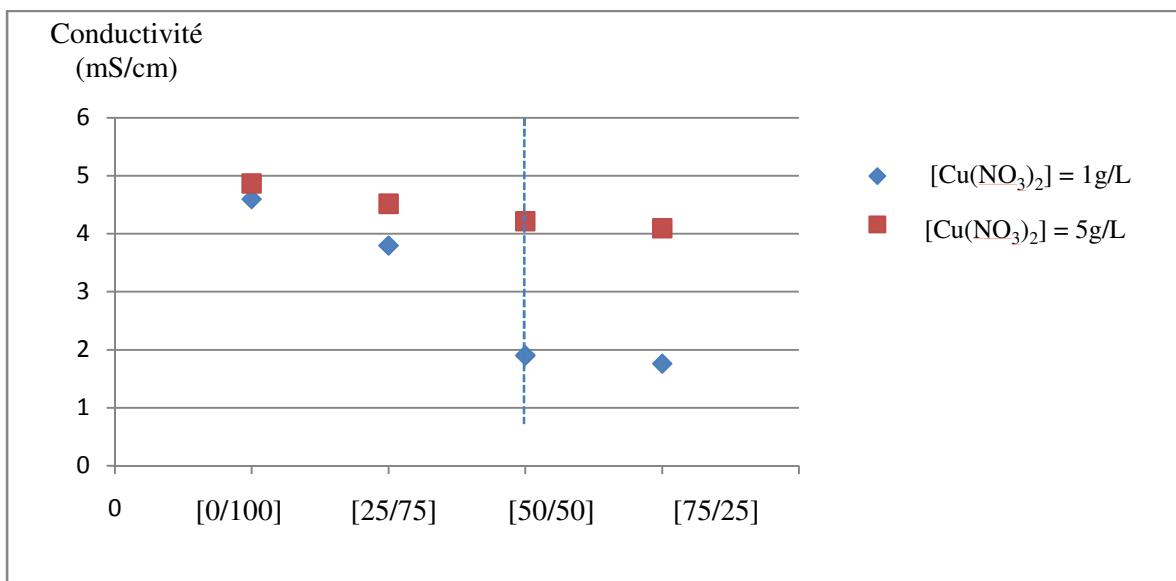


Figure II.11 : Variation des valeurs de conductivité de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de nitrate de cuivre (1 g/L et 5 g/L) (pH= 4).

L'effet de séquestration des entités cuivriques se confirme à travers le suivi de la conductivité du surnageant. Le plus important à signaler est l'effet de synergie vis-à-vis de ce phénomène en incorporant le HPC.

Devant cette situation, qui met face à face un système thermosensible à un autre thermorésistant (mais à pH sensible), il était important de vérifier l'effet du pH sur le comportement au chauffage des mixtures considérées.

### II.3. L'effet de pH sur le comportement en phase des éthers cellulosiques :

D'après le digramme de Pourbaix, le cuivre se présente en solution sous plusieurs formes qui varient selon le pH du milieu figure II.12.

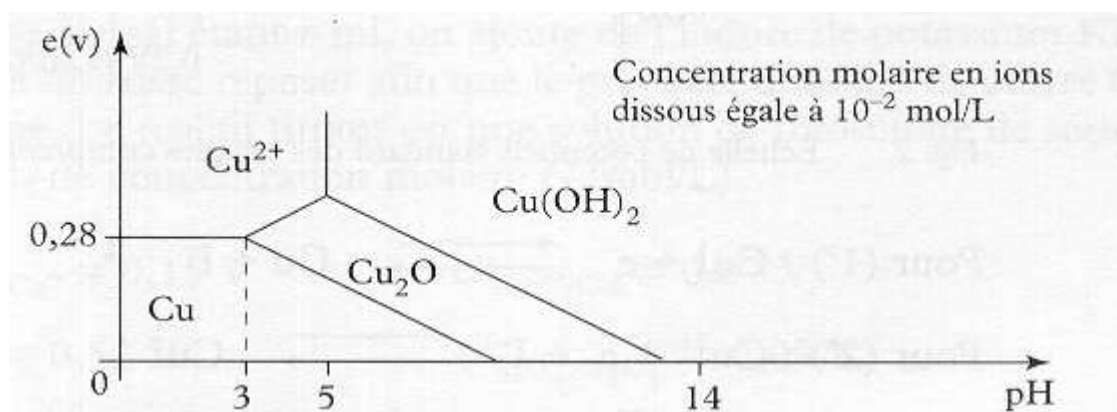


Figure II.12 : Diagramme simplifié des différentes formes du cuivre en solution.

La figure (II.12) 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. Le cuivre se présente alors :

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

Dans ce qui suit, on va étudier le comportement de phase de CMC en premier temps puis des systèmes [HPC/CMC] en milieu acide à  $\text{pH} = 2$ , imposé par une acidification à l'aide de l'acide nitrique. Le deuxième volet comportera une basification à l'aide de NaOH afin de voir le comportement de ces systèmes dans un milieu alcalin.

### II.3.1. L'acidification par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) :

La conservation des entités cuivrique sous forme de  $\text{Cu}^{2+}$  doit être réalisée sous pH acide inférieur à 5. Le contrôle du paramètre pH acide d'une solution pourra être réalisé l'ajout d'un acide approprié.

#### ❖ Le cas de la CMC :

Après que la CMC ait précipité en présence de nitrate de cuivre et que le pH vire à la valeur (pH= 4), on a acidifié par l'ajout d'acide nitrique jusqu'à (pH= 2). La figure suivante représente l'aspect de CMC en présence du nitrate de cuivre après acidification :

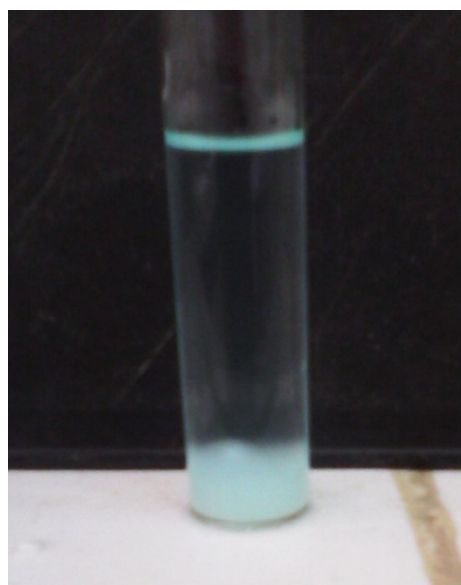


Figure (II.13) : La précipitation de CMC en présence du  $(\text{CuNO}_3)_2$  après acidification (pH= 2).

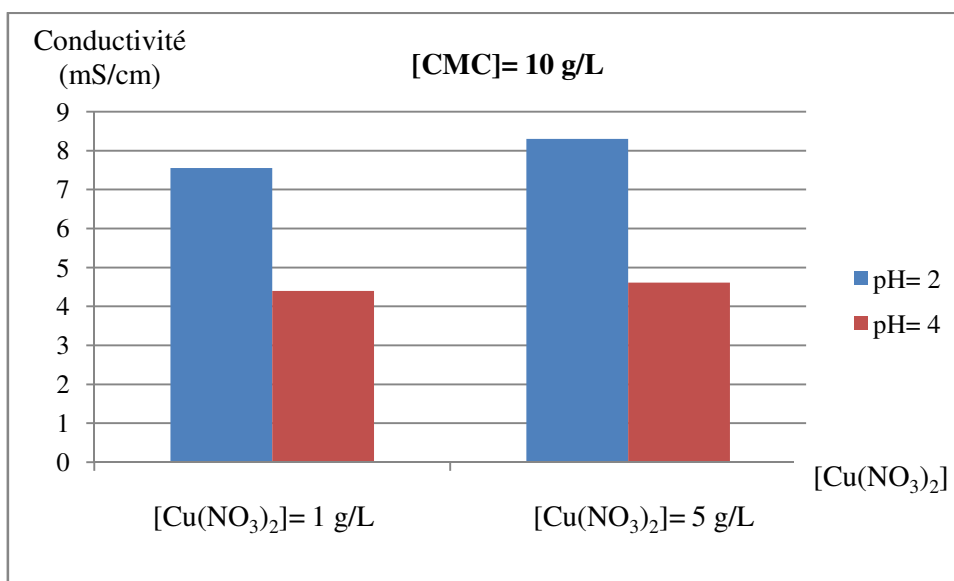


Figure II.14 : Variation des valeurs de conductivité des solutions de CMC en fonction de pH en fonction de la concentration de nitrate de cuivre.

A travers ces résultats, il semble qu'à pH 4, la séquestration des Cu<sup>2+</sup> est plus efficace à pH 2 suite à la diminution des conductivités des phases surnageant.

**Tableau (II.2) :** la variation de λ<sub>max</sub> et l'absorbance de CMC en fonction de concentration de sel et de pH.

[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (g/L)	pH=2		pH=4	
	1	5	1	5
ABS Surnageant	0,09	0,1	0,1	0,09
λ <sub>max</sub>	252	257	312	326

**Le cas des mélanges [HPC/CMC] :**

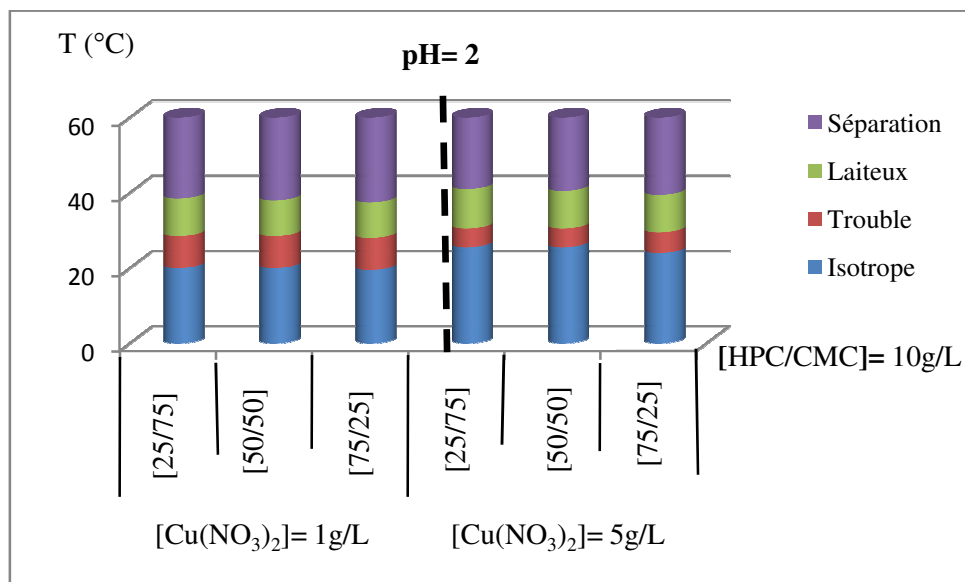


Figure II.15 : Comportement en phase de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de nitrate de cuivre après acidification (pH= 2).

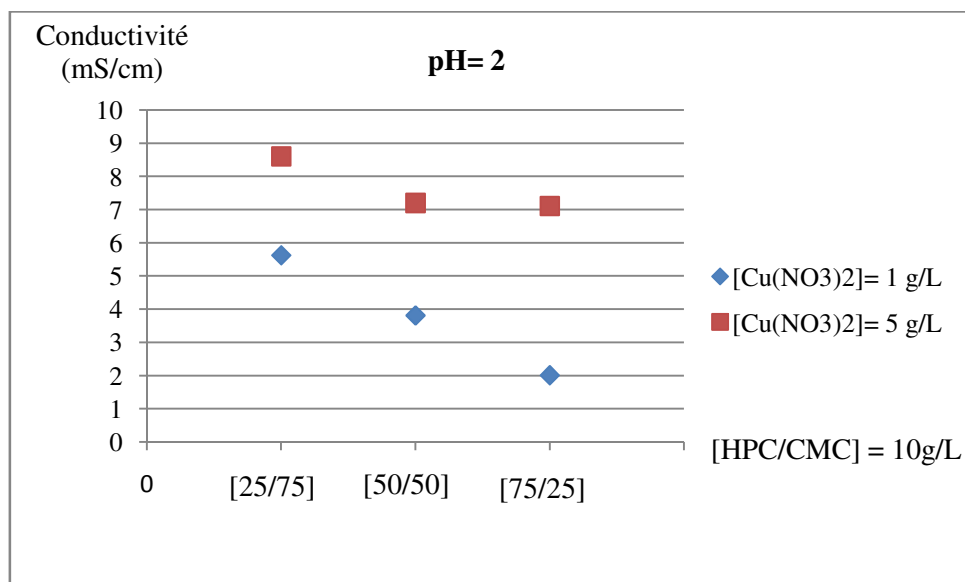


Figure II.16 : Variation des valeurs de conductivité de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de nitrate de cuivre après acidification (1 g/L et 5 g/L) (pH= 2).

D'après la figure (II.15) et suite aux valeurs des points de trouble enregistrés, il s'avère qu'à pH= 2 les points de troubles sont plus faibles que celles en pH= 4 (Figure II.10).

**Tableau (II.3) :** la variation de  $\lambda_{max}$  et l'absorbance pour le mélange [HPC/CMC] 10g/l en fonction de concentration de sel et de pH.

	pH=2						pH=4					
	1			5			1			5		
[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (g/L)												
Mélange [HPC/CMC] 10g/l	25/7 5	50/5 0	75/2 5	25/7 5	50/5 0	75/2 5	25/7 5	50/5 0	75/2 5	25/7 5	50/5 50	75/2 5
$\lambda_{max}$	260	277	293	340	389	397	261	277	290	320	353	395
Abs Surnageant	0,36 5	0,40 7	0,44 6	0,56 6	0,30 8	<b>0,26</b> <b>7</b>	0,36 5	0,44 1	0,67 3	0,68 4	0,5 89	<b>0,54</b> <b>8</b>

Le pH 2 paraît le meilleur milieu pour arriver à éliminer le maximum d'entités cuivriques Cu<sup>2+</sup>. La contribution de HPC est plus apparente à 5g/L alors qu'à 1g/L c'est la fraction CMC qui contribue plus à séquestrer ce genre d'ions.



### II.3.2. Comportement en milieu alcalin (l'ajout de soude NaOH) :

On s'est proposé de tenir en considération le stimuli pH en milieu basique, la suite du travail est accomplie dans des solutions aux pH fixés à 8, 10 et 12.

#### ❖ Le cas de CMC :

Trois solutions de CMC à 10 g/l ont été préparées en présence de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à 1 et 5 g/L, l'aspect de la phase précipité riche en polymère change en fonction de la nature ainsi que du pH, les figures suivantes présentent les différents aspects des solutions de CMC aux pH= 8, 10 et 12 en présence de nitrate cuivrique.

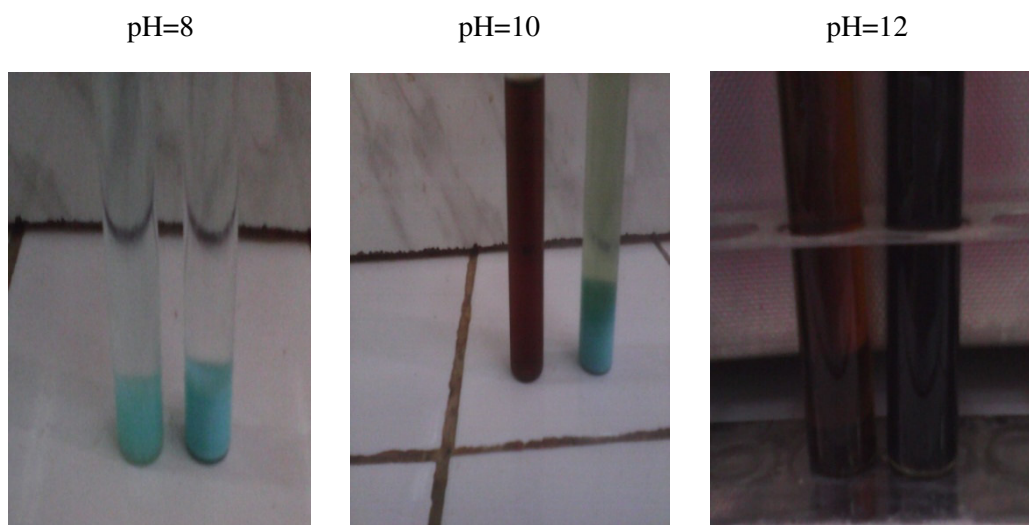


Figure II.17 : L'aspect de déphasage de solution de CMC (10 g/l) en présence de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]= 1$  et  $5$  g/L de gauche à droite à pH= 8, 10 et 12.

A pH= 8, une migration de la couleur bleue la phase précipitée est notée et la phase riche en polymère est plus élevée dans le tube contenant 5 g/L du sel. A la même concentration de nitrate cuivrique mais dans le tube à pH= 10 une coloration bleu-verte apparaît. Été apparaitre à la phase précipitée. A pH= 12 les solutions possèdent une coloration marron sans subir un déphasage.

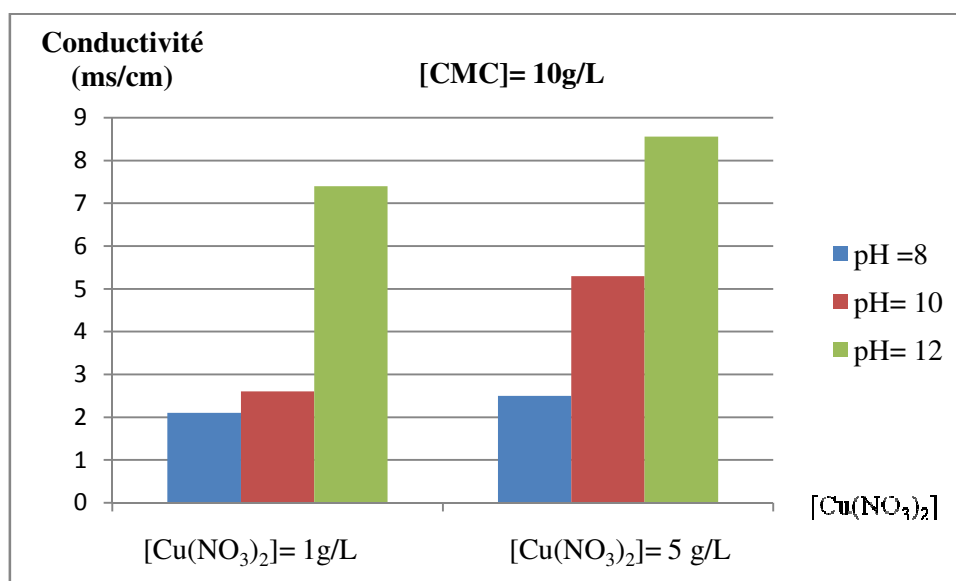


Figure II.18 : Variation des valeurs de conductivité des solutions de CMC en fonction de pH et de concentration de nitrate de cuivre [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

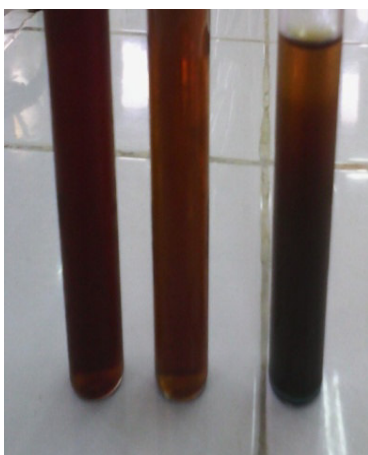
D'après la figure II.18, on remarque que les valeurs de conductivité augmentent avec la concentration de nitrate cuivrique et avec la valeur de pH. Le pH basique contribue à augmenter la présence des entités chargées.

❖ **Le cas du mélange [HPC/CMC] :**

On a suivi le comportement du mélange [HPC/CMC] en milieu alcalin aux trois valeurs de pH : 8, 10 et 12, les aspects des solutions de pH 12 sont présentés dans la figure (II.19).

➤ **pH= 12 :**

[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] = 1 g/L



[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] = 5 g/L



Figure II.19 : L'aspect des solutions [HPC/CMC] (10 g/l) en présence de 1 et 5 g/L de [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

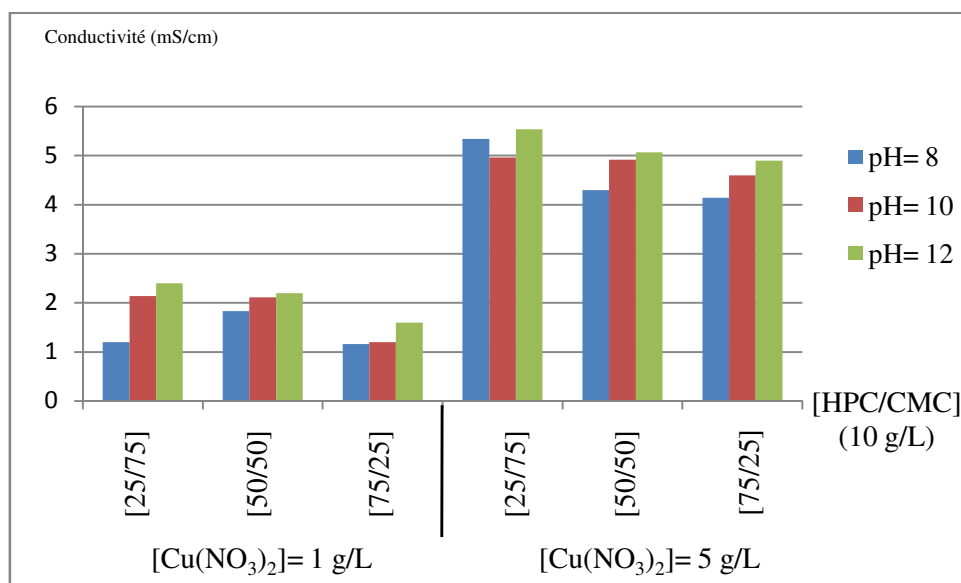


Figure II.20 : Variation des valeurs de conductivité de mélange [HPC/CMC] = 10g/l en fonction de pH et de concentration de nitrate de cuivre  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ .

D'après la figure (II.20), on remarque que les valeurs de conductivité augmentent avec la concentration de nitrate cuivrique, de CMC et avec la valeur de pH. Le pH basique contribue à augmenter la présence des entités chargées.

## Conclusion générale

---

L'objectif de ce travail était de développer de nouvelles propriétés de séquestration des ions cuivriques en combinant un polymère thermosensible à caractère LCST avec un polyélectrolyte à pH sensible. Le but est d'obtenir des systèmes présentant des propriétés « pH dépendantes » et thermoséparatives.

L'addition de la CMC à l'HPC contribue au phénomène de thermoséparation. Le polyélectrolyte se comporte tel un sel chaotrope en faisant augmenter les températures de transition de HPC. Nous avons également observé que l'addition de force ionique, par le biais du nitrate de cuivre, ne renforce pas la formation des associations hydrophobes.

L'effet du pH du milieu environnant a son poids sur le comportement en phase des mixtures HPC/CMC. Le pH 4 reste le meilleur domaine afin de provoquer simultanément des thermoséparations avec des séquestrations. Les premières étant provoquées le HPC alors que les secondes sont engendrées par la CMC.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées à la suite de ces travaux. Une étude détaillée des propriétés physicochimiques en présence de force ionique et en faisant varier la nature du métal devra être menée pour compléter la connaissance du comportement de ces systèmes. Une application intéressante de ces dérivés consiste à les utiliser en tant que véhicules de substances actives « pH dépendants » pour lesquels on contrôle la séquestration des métaux ou de nanoparticules métalliques.

## REFERENCE

---

- [1] Benchaita Hadjer, «Etude de l'activité biologique des extraits polysaccharidiques issus l'Astragalus gombo récoltée au Sahara septentrional Est algérien», mémoire de fin d'étude, 2014.
- [2] Lucie Crépy, Patrick Martin, Nicolas Joly, «Conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles», Université d'Artois, 2009.
- [3] S. Kamel, N. Ali, K. Jahangir, S. M. Shah, A. A. El-Gendy, Pharmaceutical significance of cellulose: A review, 2008.
- [4] Pauline L. Nasatto, Frédéric Pignon, Joana L. M. Silveira, Maria Eugênia R. Duarte, Migue D. Nosedá and Marguerite Rinaudo, Methylcellulose, a Cellulose Derivative with Original Physical Properties and Extended Applications, 2015.
- [5] Nicolas JOLY, «Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose», thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2003.
- [6] Jérémie Pourchez, « Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire », thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2006.
- [7] Coralie BRUMAUD, «Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire», thèse de doctorat université PARIS-EST, 2011.

## REFERENCE

---

- [8] Jérôme LE ROUX, «modification des fibres celluloses amélioration des propriétés hydrophiles des pates bisulfites», thèse de doctorat de l'université de BORDEAUX I, 2003.
- [9] V. K. Varshney and Sanjay Naithani, Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources, 2011.
- [10] 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).
- [11] Alexandra Wennerstrand, Martin Olsson, and Lars Järnström Andreas Koschella, Dominik Fenn and Thomas Heinze, «Influence of the functionalization pattern of ethyl cellulose on the interactions with polystyrene latex particles in aqueous mixtures», 2006.
- [12] Mohd. Sajid Ali, Dileep Kumar, and Hamad A. Al-Lohedan, «Salt Effect on the Cloud Point Phenomenon of Amphiphilic Drug-Hydroxypropylmethyl Cellulose System», 2014.
- [13] Madame Belkhodja Epouse Aissat Aicha, «Etude Des Interactions Ciment-Polymères Dans Un Matériau De Construction», Mémoire Pour L'obtention Du Diplôme De Magister, Université Abou-Bekr Belkaid De Tlemcen, 2013.
- [14] Aleš Mráček , Júlia Varhaníková , Marián Lehocký , Lenka Gřundělová , Alena Pokopcová and Vladimír Velebný, «The Influence of Hofmeister Series Ions on Hyaluronan Swelling and Viscosity», 2008.

## REFERENCE

---

- [15] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jérôme, *Progress in Polymer Science*, 23, 707, 23, 707. 1998.
- [16] L. I. Kutsenko, E. B. Karetnikova, A. M. Bochek, and L. M. Kalyuzhnaya, *Properties of Aqueous Solutions of Mixtures of Methyl Cellulose and Hydroxypropyl Cellulose*, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 76, No. 10, pp. 1674-1678, 2003.
- [17] L.-M. Zhang, *Colloid Polym Sci* 277:886±890.1999.
- [18] R.K. Wanchoo , P.K. Sharma, *European Polymer Journal*, «Viscometric study on the compatibility of some water-soluble polymer–polymer mixtures», 2003.
- [19] Eagland, D.; Crowther, N.J.; Butler, C.J. «Complexation between polyoxyethylene and polymethacrylic acid - The importance of the molar mass of polyethylene», *Eur. Polym. J.*, 30, 767-773. (1994).
- [20] R. E. Bernstein, C. A. Cruz, D. R. Paul, J. W. Barlow, *Macromolecules*, 10, 681-686, 1977.
- [21] Goycoolea, M. Milas, M. Rinaudo, M. Associative phenomena in galactomannan-deacetylated xanthan systems, *Intern. J. Biol. Macromolecules*, 29, 2001.
- [22] M. Rinaudo, A. Moroni/ *Food Hydrocolloids Rheological behavior of binary and ternary mixtures of polysaccharides in aqueous medium*, 23.1720–1728, 2009.



## REFERENCE

---

[23] Hennink, W.E.; van Nostrum C.F. Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Adv. Drug Deliv.*, 54, 13-36. 2002.

[24] Percec, V.; Bera, T.K. A new strategy for the preparation of supramolecular neutral hydrogels, *Biomacromolecules*, 3, 272-279. 2002.

[25] Xihua, L ; Zhinbing, H ; Schawrtz, J ; *Macromolecules*, Phase transition behavior of HPC under interpolymer complexation with poly(acrylic acid, 35, 9164. 2002.

[26] Matija Tomšič, Florian Prossnigg , Otto Glatter, A thermoreversible double gel: Characterization of a methylcellulose and  $\kappa$ -carrageenan mixed system in water by SAXS, DSC and rheology, *Journal of Colloid and Interface Science* 322.41–50. 2008.

[27] Dimpy Gupta<sup>a,b</sup>, Charles H. Tator<sup>c</sup>, Molly S. Shoichet, Fast-gelling injectable blend of hyaluronan and methylcellulose for intrathecal, localized delivery to the injured spinal cord, *Biomaterials* 27.2370–2379. 2006.

[28] R.E.Cameron, e.M.Sansom and A.M.Donald The interactions between hydroxypropylcellulose and starch during gelatinization, *Food Hydrocolloids*,181-193, 1993.

[29] Rauash A Mangazbaeva,<sup>1</sup> Grigoriy A Mun,<sup>1</sup> Zauresh S Nurkeeva<sup>1</sup> and Vitaliy V Khutoryanskiy, Interpolymer complexes of hydroxypropylmethylcellulose with polycarboxylic acids in aqueous solutions, *Polym Int* 55:668–674, 2006.

## REFERENCE

---

[30] Olga V. Khutoryanskaya, Adrian C. Williams, and Vitaliy V. Khutoryanskiy, pH-Mediated Interactions between Poly(acrylic acid) and Methylcellulose in the Formation of Ultrathin Multilayered Hydrogels and Spherical Nanoparticles, *Macromolecules*, 40, 7707-7713, 2007.

[31] Hsiang-Fa Liang, Min-Hao Hong, Rong-Ming Ho, Ching-Kuang Chung, Yu-Hsin Lin, Chun-Hung Chen, and Hsing-Wen Sung, Novel Method Using a Temperature-Sensitive Polymer (Methylcellulose) to Thermally Gel Aqueous Alginate as a pH-Sensitive Hydrogel, *Biomacromolecules*, 2004.

[32] Masanobu Takeuchi, Shinji Kageyama, Hidekazu Suzuki, Takahiro Wada, Yoshitada Notsu, Fumiyo Ishii, Rheological properties of reversible thermo-setting in situ gelling solutions with the methylcellulose–polyethylene glycol–citric acid ternary system, *Colloid Polym Sci.*281: 1178–1183. 2003.

[33] Rachid Belalia, «synthèse d'un biocide par modification chimique de chitosane : préservation du bois préservation des aliments», Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2006).

[34] Khaber Azi Mouna, « Développement pharmaceutique de formes à libération prolongée de tramadol à base de matrice hydrophile : Hydroxypropylmethylcellulose et Gomme Guar », Thèse de magister de l'université Ferhat Abbas-Sétif, 2011.

## ANNEXE

- La variation des valeurs de conductivité dans le cas ou le CMC sans traitement et avec traitement avec l'isopropanol :

[CMC] g/L	Conductivité (mS/cm) Avant traitement	Conductivité (mS/cm) Après traitement
0,5	0,07	0,06
1	0,1	0,08
2	0,35	0,14
3	0,67	0,34
4	0,84	0,53
5	0,9	0,48
6	1,03	0,73

[CMC] g/L	Conductivité (mS/cm) Avant traitement	Conductivité (mS/cm) Après traitement
7	1,13	0,87
8	1,5	1,01
10	1,64	1,13
12	2,02	1,24
15	2,4	1,35
18	2,6	1,44
20	3,5	1,6
25	4,42	1,84

- Les températures de transitions d'HPC (0.5, 4 et 12 g/L) en milieu neutre :

[HPC] (g/l)	0,5	4	12
T C (°C)	48	42	37
T Laiteux (°C)	-	44,5	42
T Séparation (°C)	-	54	51

## ANNEXE

- Les points de transitions des systèmes (HPC/CMC) aux concentrations : 0,5g/L, 4 g/L et 12 g/L en milieu neutre :

Concentration (g/L)	0,5			4			12		
[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]
TC (°C)	52	49	48,5	45	43,5	42	38,7	38	37,5
T Laiteux (°C)	-	-	-	47	46,5	47	43,5	43	42,8
T Séparation (°C)	-	-	-	53	52	50,5	50	49	47,5

- Variation des valeurs de conductivité des systèmes [HPC/CMC] à différentes concentrations 0,5, 4 et 12 g/L en milieu neutre :

Concentration (g/L)	0,5			4			12		
[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]
Conductivité (mS/cm)	0,25	0,1	0,08	0,5	0,48	0,46	1,18	0,82	0,45

- Les points de transitions des systèmes [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 et 5 g/L) en milieu acide (pH= 4) :

[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] g/L \ [HPC/CMC]	1			5		
[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]
TC (°C)	39,5	39	38,5	42,5	41,5	41
T Laiteux (°C)	47	46,5	46	45	44	43
T Séparation (°C)	55	54,5	53,5	52	51	49,5

## ANNEXE

- Variation des valeurs de conductivité des systèmes [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 et 5 g/L) en milieu acide (pH= 4) :

[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] g/L	1			5		
[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]
Conductivité (mS/cm)	3,8	1,9	1,76	5,78	4,22	4,1

- Variation de valeurs de conductivité des solutions de CMC (10 g/L) en présence de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 et 5 g/L) en milieu acide :

	pH= 2		pH= 4	
[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] g/L	1	5	1	5
Conductivité (mS/cm)	7,5	8,3	4,5	4,6

- Les points de transitions des systèmes [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  après acidification (pH= 2):

[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] g/L	1			5		
[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]
TC (°C)	38,5	37	36,5	43	40,5	39
T Laiteux (°C)	42	41	39,5	43	42	40,5
T Séparation (°C)	49,5	48	47	51,5	50	49

## ANNEXE

- Variation des valeurs de conductivité de mélange [HPC/CMC] (10 g/L) en présence de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 et 5 g/L) après acidification (pH= 2) :

[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] g/L	1			5		
	[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]
Conductivité (mS/cm)	5,62	3,81	2,01	8,6	7,2	7,11

- Variation de valeurs de conductivité de CMC (10 g/L) en présence de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 et 5 g/L) en milieu basique :

[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] g/L	pH= 8		pH= 10		pH= 12	
		1	5	1	5	1
Conductivité (mS/cm)	2,1	2,5	2,7	5,2	7,3	8,9

- Variation de valeurs de conductivité des systèmes [HPC/CMC] (10g/L) en présence de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  en milieu basique :

[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] g/L	pH= 8					
		1			5	
[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]
Conductivité (mS/cm)	1,2	1,83	1,16	5,34	4,3	4,14

## ANNEXE

---

	pH= 10					
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ g/L	1			5		
[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]
Conductivité (mS/cm)	2,14	2,11	1,2	4,96	4,92	4,6

	pH= 12					
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ g/L	1			5		
[HPC/CMC]	[25/75]	[50/50]	[75/25]	[25/75]	[50/50]	[75/25]
Conductivité (mS/cm)	2,4	2,2	1,6	5,5	5,07	4,9

## ملخص

أثيرات السليلوز تحتل مكانة هامة جدا في تركيبات الصناعية بفضل امكانياتها المختلفة، استحلاب غيرها. كان الهدف من عملنا لتحديد سلوك المرحلة من خليط من مشتقات السليلوز، واحد يجري الحساسة للحرارة (هيدروكسي ميثيل السليلوز) في حين أن الثاني (كربوكسي ميثيل السليلوز) يعتمد على الرقم الهيدروجيني ؛ والهدف من ذلك هو إيجاد تطبيقات جديدة لهذا النوع من السكريات. في هذا السياق، أجريت دراسة تحول درجة حرارة فضلا عن رصد هجرة الكيانات المشحونة خلال مراحل من التوصيل وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية ونقاط سحابة وتحديد الفصل.

**كلمات مفتاحية:** بوايمير حساسة للحرارة، متضاعف الكتروني، نقاط سحابة، سلوك المرحلة.



## **Résumé**

Les éthers de cellulose occupent une place très importante dans les formulations industrielles en raison de leurs divers pouvoirs de solubilisation, d'émulsification entre autres. L'objectif de notre travail était de situer le comportement en phase d'un mélange de dérivés cellulosiques, l'un étant thermosensible (hydroxypropylcellulose) alors que le second (carboxymethylcellulose) est à pH dépendant ; le but étant de pouvoir trouver de nouvelles applications de ce type de polysaccharides. Dans ce contexte, une étude des températures de transition a été réalisée ainsi qu'un suivi de la migration des entités chargées à travers les phases issues de la thermoséparation. Pour cela, des mesures de conductimétrie et d'absorbance en UV-ainsi que des évaluations de points de trouble et de déphasage ont été déterminées.

**Mots clés :** Polymères thermosensibles, polyélectrolytes, point de trouble, comportement en phase.

## **Abstract**

Cellulose ethers occupy a very important place in industrial formations due to their various solubilisation powers, emulsification among others. The of our work was to locate the phase behavior of a mixture of cellulose derivatives, one being heat-sensitive (hydroxypropylcellulose) while the second (carboxymethylcellulose) is a pH dependant ; the aim is to find new applications for this type of polysaccharides. In this context, a transition temperature study was conducted as will as monitoring of migration entities through the phases from the termoseparation. For this, mesurements of conductivity and UV absorbance and cloud points of assessments and phase were determined.

**Keywords:** thermosensitive polymers, polyelectrolytes, cloud point, comportement behavior.