

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université SAAD DAHLAB de Blida (USDB)
Faculté de Technologies
Département de Chimie Industrielle



Mémoire de Projet de Fin d'Études

présenté par M^{elle} :

Ben Ahmed Kheira

Encadré par Mr :

FETTAKA Mohamed

Pour l'obtention du diplôme Master en Génie Chimique

Option : Chimie physique

Thème

Les effets de la température et de co-solutés organiques
aromatiques sur le comportement de phase d'une
méthylcellulose

Année Universitaire 2012-2013

DEDICACES

*Avant tous, je remercie **Dieu** le tout-puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail malgré toutes les difficultés rencontrées.*

Je dédie ce modeste travail :

à mes très chers parents, que Dieu les garde et les protège pour leur soutenir moral et financier, pour leurs encouragements et les sacrifices qu'ils ont endurés.

*À mes frères **Hamza et Sofiane***

*À ma sœur **Faiza ; Lamia ; Merieme et Chaimaa***

À ma grande famille

*À plus cher de mes amis **Fadhila ; Aicha et Cherif***

*À tous les amis d'études surtout ceux **Génie chimique promotion***

2012 - 2013

Kheira

REMERSSIEMENT

Au nom d'Allah, le Tout-Miséricordieux, le Très -Miséricordieux

Je remercie de tous mon cœur : mes professeurs qui m'ont éclairée le chemin de mon avenir pendant cinq années de travail.

*Mon professeur-promoteur **Mr FATTAKA Mohamed** qui beaucoup aidé pour la réalisation de ce travail et toute l'équipe administrative de l'université.*

Touts ceux qui m'ont aidée à réaliser ce mémoire de prés ou de loin.

ملخص

في هذا العمل يتم دراسة سلوك النظم القابلة للذوبان في الماء من أصل صناعي في وسط مائي، و قد درس تأثير

القوة الأيونية على أطوارها الانتقالية فضلا عن وجود مواد عضوية مثل الفينول و الأنيلين مع أخذ الاعتبار

مؤثرات الرقم الهيدروجيني

استثمار قدرات الفصل الحرارية الكامنة لمثيل سليلوز في محاولة لالتقاط، وبالتالي القضاء على المواد العضوية

في الوسط المائي أما التحاليل فقد تمت عن طريق الفصل الكروماتوغرافي الغازي HPLC

كلمات البحث اثير السيليلوز. ماء هلام منحنيات طبقة سحابة نقط

Résumé :

Dans ce travail, une étude du comportement d'un système thermoassociatif, d'origine industrielle : la méthylcellulose, en milieux aqueux a été réalisé. L'effet de la force ionique ainsi que la présence d'un additif organique, comme le phénol ou l'aniline, sur ses transitions de phase a été développé en prenant en considération les stimuli température essentiellement.

L'exploitation des pouvoirs de thermoséparation inhérents à la méthylcellulose ont été mis en oeuvre pour une tentative de séquestration et par conséquent d'élimination du co-soluté organique en milieu aqueux. Un contrôle analytique a été réalisé par chromatographie (HPLC).

Mots clés : Éthers de cellulose ; thermoséparation ; diagramme de phase ; Point de trouble

Abstract:

In this work , a study of the behavior of industrial thermosensitive polymer such as methylcellulose in aqueous media was performed. The effects of the presence of a salts on their phase transitions has been developed taking into consideration the temperature stimuli.

A thermoseparation capacities of the methylcellulose was exploited in the elimination attempt of organic solutes in aqueous media. An analytical control was carried out by liquid chromatography.

Key words: Cellulose ethers; thermoseparation ; diagam phasis; Cloud point

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	
I.1.1. Les polymères hydrosolubles thermosensibles.....	3
I.1.2. Les polymères à LCST.....	4
I.3. La famille des éthers de cellulose.....	7
I.4. Les propriétés physico-chimiques des éthers de cellulose	8
I.4.1. Le caractère associatif des éthers cellulosiques.....	8
I.4.2. La notion de point de trouble et de thermo-séparation.....	10
I.4.3 La notion de point de gel.....	12
I.5. Les facteurs extrinsèques influençant les points de transition.....	12
I.5.1. La polarité du milieu (effets des sels).....	12
I.5.2. Effets d'additifs organiques (molécules hydrotropes).....	13
I.6. Objectifs du travail.....	16
Chapitre II : partie expérimental	
II.1. Présentation de la matière première.....	18
II.1.1. La méthylcellulose MC.....	18
II.1.2. Comportement en phase des éthers de cellulose en solution aqueuse.....	19
II.2 Effet de la force ionique.....	22
II.3 Effet des additifs organiques.....	26
II.4 Effet de la force ionique avec des additifs organiques.....	28
II .5 Le cas de l'aniline.....	30
II.5.1 Effet de l'adjonction de l'aniline:.....	30
II.5.2 Effet de la force ionique avec l'aniine	30
II.6. Le cas de l'adjonction phénol	32
Chapitre III: Essais d'élimination de	
III.1. Description générale de la pollution organique.....	33
III.1.1 Notions de toxicité.....	34
III.1.2.Pollution organique.....	

III.2 Essais d'élimination de phénol

III.2.1. L'extraction par procédé sol-gel.....	
III.2.2. Analyse par chromatographie en phase liquide HPLC.....	
III.2.2.1. Rappel sur la méthode.....	
III.2.2.2. Principe de la méthode.....	
III.2.2.3. Appareillage.....	
III.2.2.4. Conditions optimales d'analyse.....	
III.2.2.5. Calcul du coefficient de partage k_C/D	

Conclusion général

Référence bibliographique.....	
---------------------------------------	--

LISTE DE NOTATION ET SYMBOLES

- CMC** : concentration micellaire critique.
- HPLC** : chromatographie liquide à haute performance.
- LCST** : température inférieure critique de solution (Lower Critical Solution Temperature).
- MC** : méthylcellulose.
- pH** : potentielle hydrométrique.
- SMO** : système moléculaire organisé.
- TC** : température de point de trouble.
- USCT** : température supérieure critique de solution (Upper Critical Solution Temperature).
- Tg** : température de point de gélification.
- Tsép** : température de point de thermoséparation.

Liste des figures

Chapitre I :

Fig1. Diagrammes de phase de polymères thermosensibles de type LCST (à Gauche) et UCST (à droite).....	4
Fig2 Représentation schématique de la transition de phase du PNIPAM	5
Fig3. Les régimes de concentration	10
Fig4. Formation du trouble et thermoséparation au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.....	11
Fig5. Classification de Hofmeister des familles d'anions de sels vis-à-vis des protéines en solutions.....	13
Fig6 Exemples de molécules hydrotropes.....	14
Fig7. Variation des points de trouble de l'Oxo-C10E3 en fonction de la concentration de phénol et d'alcool benzylique.....	15
Fig8. Points de trouble du L62 (2 wt. %) en solutions aqueuses chargées en molécules hydrotropes.....	16
Fig9. Schéma du principe d'extraction par point de trouble	17

Chapitre II :

Fig10. structure moléculaire de méthylcellulose.....	18
Fig11. les quatre états de phase possibles des solutions de MC.....	19
Fig12. Comportement en phase de MC dans l'eau pur.....	20
Fig13. Différents états de phase de solutions de polymères thermosensibles suite au chauffage.....	21

Fig14. Variation des points troubles, gélification et thermoséparation de MC à 15g/L pour différentes concentration de NaCl.	22
Fig15. Comportement en phase des polymères en solution (a) en absence de sel, (b) en présence d'un sel lyotrope et (c) en présence d'un sel chaotrope	23
Fig16. Classement des pouvoirs lyotropes des ions inorganiques en milieu aqueous.....	24
Fig17. Illustrations schématique du comportement en solution de MC avec et sans sel (NaCl) à l'état sol et à l'état gel.....	25
Fig18. Différents états de phase de solutions de polymères thermosensibles suite au chauffage en présence du sel.....	26
Fig19. la thermo séparation du système MC (4g/L) en présence de NaCl à 0 ; 0,15 ; 0,5 et 1 mol /l (de gauche à droite).....	32
 Chapitre III :	
Fig20 : Schéma d'un système chromatographique.....	38
Fig 21 : Chromatogrammes des solutions de phénol/eau (a) et MC/phénol/eau (b).....	40
Fig 22 : le pourcentage d'extraction en fonction de concentration du phénol....	41
Fig 23 : la fraction volumique et le coefficient de partage en fonction de différentes concentrations du phénol.....	42

Liste des tableaux

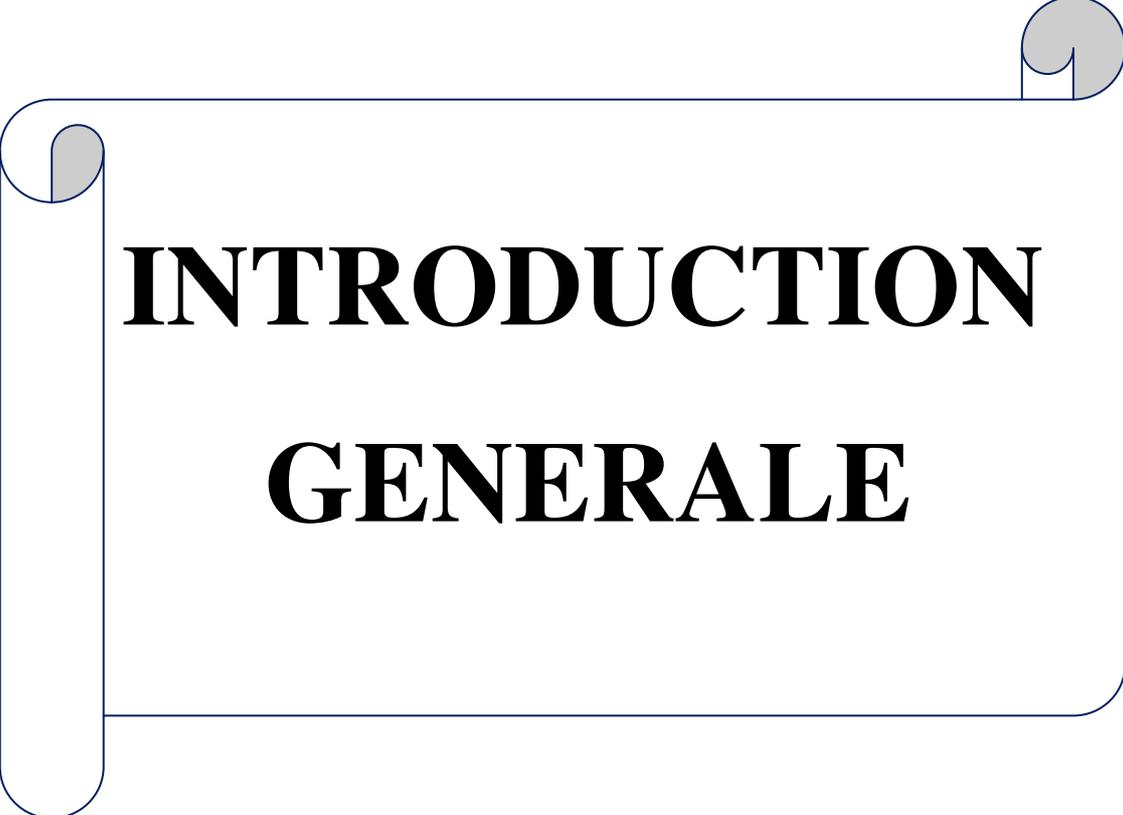
Chapitre I :

Tableau .1: Liste non exhaustive des principaux polymères thermosensibles à LCST.....	6
Tableau .2 : Les dérivés de cellulose les plus utilisés en industrie	8

Chapitre II :

Tableau .3 : Les températures de transition de MC.....	21
Tableau .4 : les points de trouble, de gel et de séparation de MC à 15g /L pour différentes concentration de NaCl.....	22
Tableau 5 : les principales thématiques reprises du présent millénaire.....	27
Tableau .6: les propriétés physiques des additifs organiques choisis.....	27
Tableau .7 : effet des additifs organiques sur les point de trouble ; gélification et séparation de MC à 15.....	28
Tableau 8 : L'effet de dérivés benzéniques avec sel sur les températures de trouble et de gélification de la MC à 15g /L en présence.....	29
Tableau 9 : L'effet de l'aniline sur les points de trouble de gel et de thermoséparation.....	30
Tableau 10 : L'effet de l'aniline avec différente concentration sel sur les points de trouble de gel et de séparation de MC à 4 et 15 g/L.....	31
Tableau 11: Les points de trouble, de gel et de séparation de MC à 15g /L avec et sans phénol	33

Tableau 12 : Conditions opératoires de la HPLC	37
Tableau 13 : les valeurs du coefficient de partage pour les différentes solutions.....	38



INTRODUCTION

GENERALE

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 d'effluents organique en milieu aqueux.

Dans cette thématique, ce travail comprendra deux parties :

La première 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.

La seconde partie, expérimentale, en deux volets ; l'un constitue une étude physico-chimique d'une méthylcellulose en établissant les diagrammes de phase du comportement en solution de la méthylcellulose vis-à-vis de la température. Le suivi des propriétés thermoassociatives de ces systèmes est l'objectif principal cette étude. Les effets de la force ionique sont pris en compte par l'adjonction d'additifs organiques, à savoir le phénol et l'aniline. Le deuxième volet prend la forme d'une tentative de séquestration du phénol par thermo-séparation de la méthylcellulose en milieu aqueux.



Chapitre I

Partie bibliographique

Les polymères occupent une place très importante dans l'industrie chimique. Ils ont toujours été liés dans la vie quotidienne au monde des plastiques puisqu'ils ont remplacé avec une grande satisfaction les anciens matériaux comme le bois, le fer ou le bronze entre autres. Mais un nouvel axe d'application est venu augmenter leur valeur ajoutée et ce dans le domaine des dispersions. En effet, les polymères en solution ont commencé à intéresser depuis une trentaine d'années les spécialistes du génie de la formulation. Leurs propriétés physico-chimiques, notamment en milieu aqueux, se sont avérées très intéressantes et modulables en fonction de paramètres très variées comme la concentration, la température, le pH, la salinité... [1].

Etant donné que les polymères sont des structures organiques macromoléculaires, leur solubilité dans l'eau est très influencée par la température. Il arrive que des solutions de polymères subissent des transitions de phase (précipitation, séparation, gélification, épaissement) lors d'un changement de température. Ces comportements sont intimement liés à la concentration en polymère au sein de ces solutions. Ces systèmes sont dits polymères thermosensibles.

I.1 Les polymères hydrosolubles thermosensibles

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) [2].

Selon la littérature, Il existe deux types de polymères thermosensibles (fig 1) :

1. Les polymères à LCST (Lower Critical Solution Température ou température critique inférieure de solution en français), qui sont les plus répandus.

2. Les polymères à UCST (Upper Critical Solution Température ou température critique supérieure de solution), dans des cas plus rares.

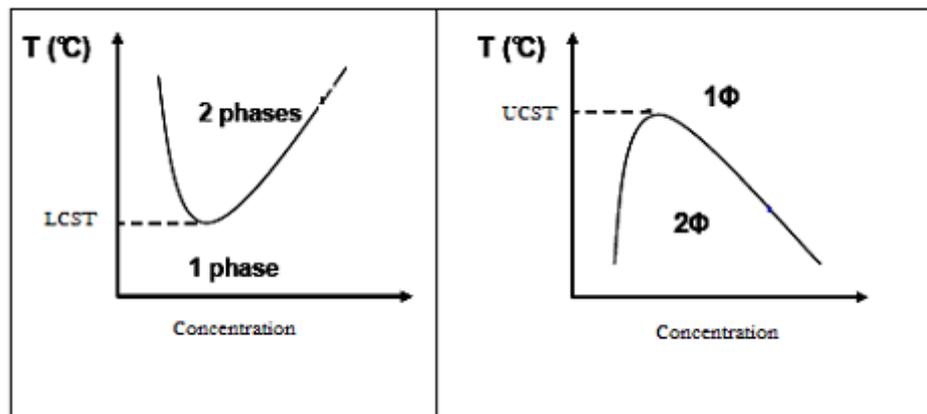


Figure 1 : Diagrammes de phase de polymères thermosensibles de type LCST (à Gauche) et UCST (à droite).

On s'intéresse particulièrement aux polymères LCST, plus abondants, et dans ce travail on cherche à mieux comprendre l'effet de la température avec l'adjonction d'additifs organiques, classés comme molécules hydrotropes, sur le comportement physico-chimique en solution d'un polymère thermosensible qu'est la méthylcellulose. Diverses combinaisons de mélanges de polymères dérivés de cellulose de la famille des éthers sont également abordées.

I.2 Les polymères à LCST :

Dans le cas de polymères possédant un comportement de type LCST, ce sont les liaisons hydrogène qui accentuent 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 [3].

Elles expulsent l'eau et se replient sur elles-mêmes afin de présenter une surface minimale à l'eau. Ce changement de conformation peut rendre la solution turbide (fig 2) ou provoquer un phénomène de thermo-séparation. Les phénomènes de séparation de phase d'un polymère sous l'effet de la température tout comme le phénomène de dissolution de ce même polymère sont deux mécanismes qui reposent sur les interactions polymère – solvant

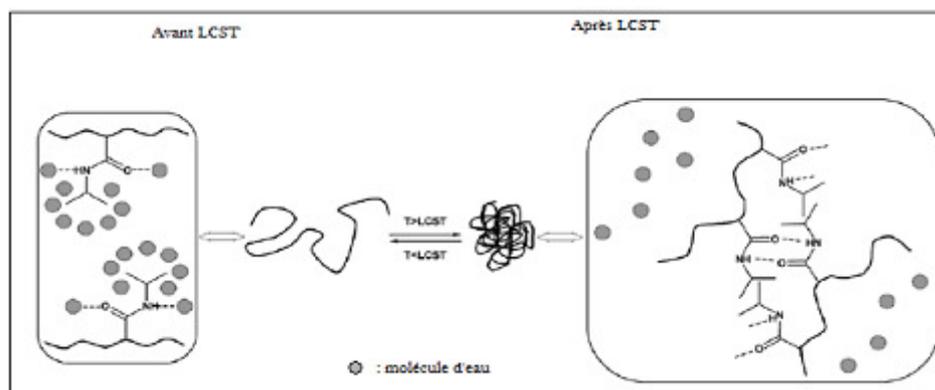
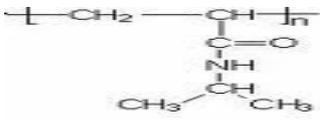
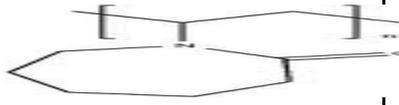
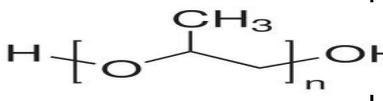
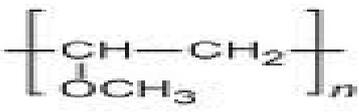
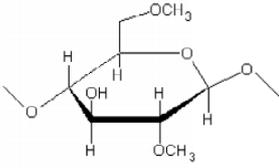
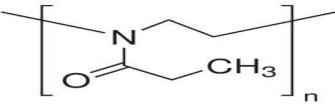


Figure 2 : Représentation schématique de la transition de phase du PNIPAM [4].

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

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

Polymère	Structure	abréviation
Poly (N-isopropylacrylamide)		PNIPAM
Poly (N-vinylcaprolactam)		PVCL
Poly (oxyde de propylène)		PPO
Poly (vinyl methyl éther)		PVME
Méthylcellulose		MC
Ethyl (hydroxy ethyl) cellulose	 <p>R = H or CH₂CH₃ or CH₂CH₂OH</p>	EHEC
Poly (2-ethyl-2oxazoline)		PEOZ
Poly (2-isopropyl-2-oxazoline)		PIPOZ

Parmi ces combinaisons macromoléculaires, les éthers cellulosiques sont les plus répandues et les moins chers [5]. En plus, leurs propriétés physico-chimiques sont très intéressantes et ont suscité notre intérêt. Les propriétés physico-chimiques peuvent être classées comme intrinsèques ou extrinsèques ; on commencera par développer les premières ensuite les secondes en énumérant les paramètres extrinsèques en cause.

I.3 La famille des éthers de cellulose :

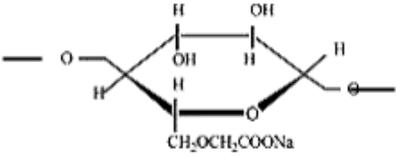
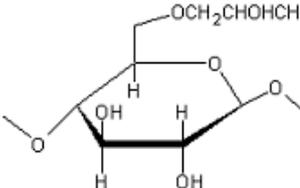
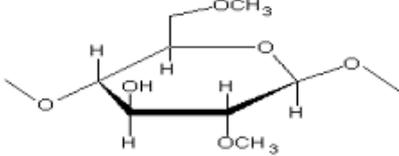
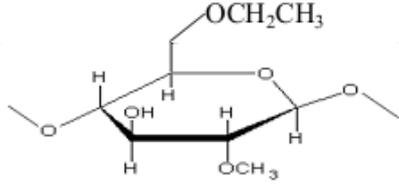
Parmi tous les systèmes LCST disponibles sur le marché, notre intérêt s'est orienté vers les éthers de cellulose. Les raisons principales de cet intérêt étant leur prix de revient et leur large disponibilité.

Les dérivés de la cellulose sont des polymères semi-synthétiques à base de cellulose. Ce sont des polymères dérivés du bois, du coton ou du papier. Les scientifiques ont commencé à les fabriquer dans la seconde moitié du dix neuvième siècle, longtemps avant que l'on sache vraiment ce qu'est un polymère.

Le premier travail expérimental a été effectué en 1912 et 1913 sur les dérivés méthyliques et éthyliques de la cellulose. Ceci a été bientôt suivi par la recherche qui a produit la carboxyméthylcellulose (CMC) et l'hydroxyéthylcellulose (HEC). Dans les années vingt, les éthers ont été produits commercialement en Allemagne et dans les années trente aux Etats-Unis. Après la seconde guerre mondiale, ils sont devenus intéressants pour leurs performances.

Les éthers de cellulose sont des dérivés de la cellulose. La synthèse des éthers de cellulose est réalisée habituellement avec des halogénures d'alkyle. L'éthérisation des groupements hydroxyyles pouvant être partielle ou totale. Le tableau 2 regroupe les structures des dérivés de cellulose les plus utilisés en industrie.

Tableau 2 : Les dérivés de cellulose les plus utilisés en industrie.

Dérivé de cellulose	structure
Carboxymethylcellulose (CMC)	
Hydroxypropylcellulose (HPC)	
Methylcellulose (MC)	
Methylethylcellulose (MEC)	

Les éthers de cellulose sont selon leurs propriétés employés dans divers domaines industriels. Même s'ils sont introduits dans de faibles proportions (quelques pourcents en poids), 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 de d'alléger certains matériaux plastiques. Enfin on les utilise comme colloïdes protecteurs ou pour réguler la taille des micelles dans les polymérisations en suspension [6].

I.4 Les propriétés physico-chimiques des éthers de cellulose :

En solution aqueuse, les éthers de cellulose possèdent essentiellement des pouvoirs viscosifiant et épaississant. Ces deux pouvoirs sont dus essentiellement au caractère associatif de ces polymères amphiphiles qu'on développera dans cette partie.

I.4.1. Le caractère associatif des éthers cellulosiques

Les éthers cellulosiques sont définis comme étant des polymères amphiphiles. Ils sont constitués d'un squelette macromoléculaire hydrophile portant un nombre de groupements hydrophobes. En solution aqueuse, les groupes hydrophobes ont tendance à se regrouper, donnant à ces polymères un caractère associatif [7].

Ces polymères s'associent de façon à minimiser le contact entre l'eau et leurs groupes hydrophobes. Ce processus conduit à des réticulations physique temporaires qui sont des jonctions intra- et intermoléculaires réversibles et ce même à faibles concentrations en polymère. De tels réseaux influencent de façon très significative les comportements rhéologiques des solutions aqueuses.

Les distances intermoléculaires gèrent le mode d'interaction entre les macromolécules. Pour cette raison, la concentration est un paramètre de première importance pour l'imposition d'un mode au profit d'un autre.

Ainsi, il existe différents régimes selon la concentration du polymère en solution. Pour des raisons entropiques, les chaînes de polymère ne sont pas dépliées mais elles se rapprochent progressivement jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement, notée c^* .

Cette concentration est appelée "concentration de recouvrement géométrique", elle marque la limite entre deux domaines, semi-dilue, et dilue [7]. Dans le régime semi-dilue, les chaînes peuvent se toucher et s'enchevêtrer pour former un réseau transitoire. Lorsque la concentration en polymère c est inférieure à la concentration critique ou de recouvrement géométrique ($c < c^*$) ; régime dilue,

chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes.

Dans le cas où la concentration du polymère est supérieure à la concentration critique ($c > c^*$) ; régime concentré. Des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère - polymère deviennent prédominantes (figure 3).

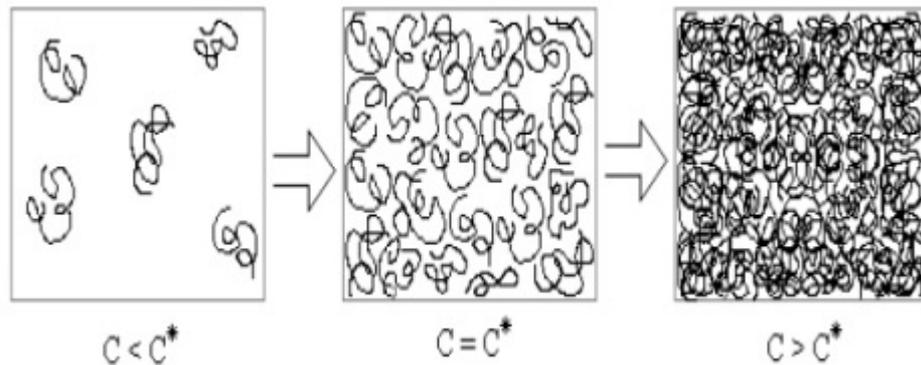


Figure 3 : Les régimes de concentration

Les concentrations critiques qui séparent les régimes dilué, semi-dilué et concentré sont grandement influencées 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 concentrations critiques définissant le comportement des polymères en solution [8].

En régime concentré, les interactions moléculaires très présentes conduisent d'une manière impérative à la formation de réseaux tridimensionnelles. Ces réseaux sont définis sous le pseudonyme : gels.

I.4.2. La notion de point de trouble et de thermo-séparation

Le point de trouble peut constituer une caractéristique pour plusieurs systèmes qui contiennent essentiellement des chaînons polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés [2]. 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) (fig 4) ; la composition correspondante est la composition critique [3].

Les polymères à haut poids moléculaire provoquent une séparation à faible température alors que ceux à bas poids moléculaire la provoquent à haute température [4]. Mais si le polymère contient une partie hydrophobe, la séparation se produit à une plus basse température.

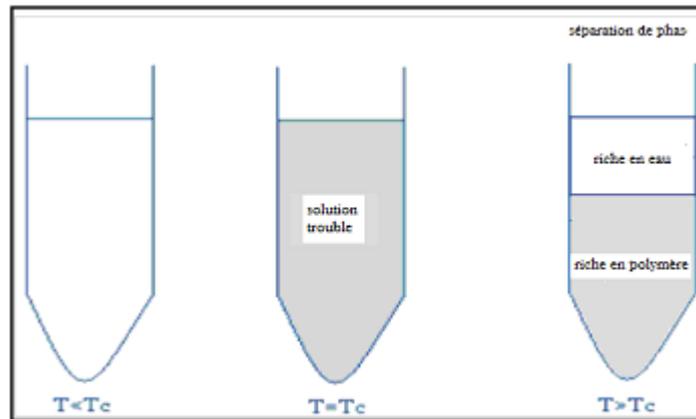


Figure 4: Formation du trouble et thermoséparation au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.

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.

L'effet de la température, dans le cas des éthers cellulosiques, ne se limite pas au trouble ou à la thermoséparation mais pourrait aboutir, aux régimes concentré et transitoire, à un phénomène dénommé la thermogélification. Celle-ci se produit à une température bien spécifique appelée point de gel.

I.4.3. La notion de point de gel

Certains éthers cellulosiques présentent des propriétés gélifiantes s'ils sont capables de s'assembler pour former un réseau tridimensionnel poreux au sein duquel le liquide de dispersion est immobilisé. Pour former ce réseau, les macromolécules interagissent fortement entre elles sur des zones limitées appelées zones de fixation ou zones de jonction. La solidité

et le nombre de zones de fixation déterminent les caractères rigide et réversible d'un gel [9].

Un gel est un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Il ya interaction entre ces deux composants : le liquide empêche le réseau de polymères de s'effondrer en une masse compacte et le réseau empêche le liquide de s'écouler.

I.5 Les facteurs extrinsèques influençant les points de transition:

Les solutions des polymères amphiphiles sont influencées par la présence ou non d'additifs organique ou inorganique. Ces additifs, selon leur mode de solubilisation ou de décomposition en solution auront un effet non négligeable sur les modes d'interactions polymère-solvant ou polymère –polymère. Les mécanismes de confinement de ces entités au voisinage des macromolécules sont les réponses à toute transition de phase causée par un stimuli comme la température.

Pour cette raison, on présentera brièvement, l'effet de la force ionique (causée par la présence de sels inorganiques) ou la présence de co-solutés organiques sur le comportement en phase des polymères amphiphiles

I .5.1 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 [5]. Il avait classé les sels en deux familles : les sels chaotropes et les sels lyotropes (fig 7).

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.

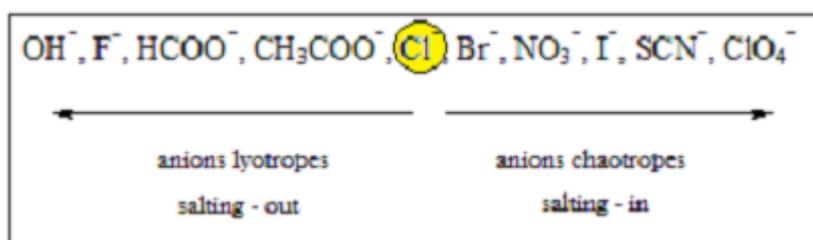


Figure 5 : Classification de Hofmeister des familles d'anions de sels vis-à-vis des protéines en solutions.

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^-) Les anions à droite de Cl^- sont dits anions chaotropes ou « salting-in ». Ces anions 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.5.2 Effets d'additifs organiques (molécules hydrotropes)

Les molécules hydrotropes sont une classe de molécules qui ne peuvent former des associations tel que les micelles en milieu aqueux mais pourraient doper la solubilité d'entités organiques dans l'eau. Des effets de synergie ont été observés lors de l'ajout de molécules organiques à des solutions de tensioactifs ou de polymères. Des études récentes se sont occupé effets des hydrotropes sur le comportement en phase, la solubilité, la viscosité, la tension superficielle, l'agrégation, et la formation de microstructures [6]. De nouvelles applications ont vu le jour en tant molécules sondes ou pour un contrôle de libération dans le domaine pharmaceutique.

Parmi les molécules hydrotropes les plus communes on cite l'urée, l'acide citrique, le benzoate de sodium, le salicylate de sodium, l'acide benzène sulfonique et ses sels correspondants (fig 8).

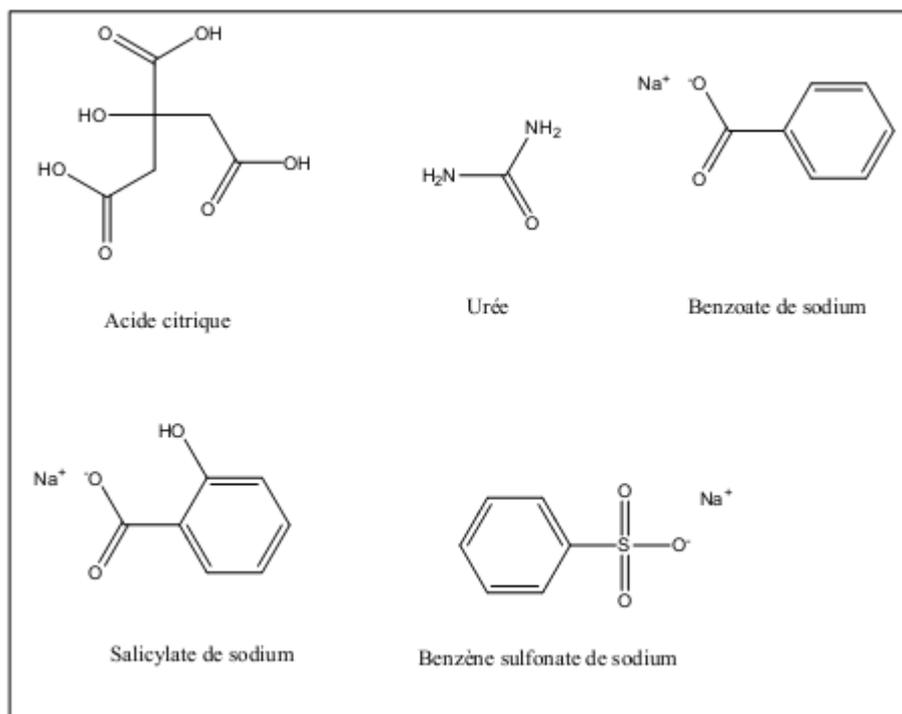


Figure 6: Exemples de molécules hydrotropes.

Dans la littérature, plusieurs travaux ont été réservés aux interactions additif-matière active en milieu aqueux. Les premiers résultats ont d'abord concerné les milieux micellaires, plus organisés et plus faciles à caractériser. En plus, l'application des tensioactifs en génie de formulation a précédé celui des polymères hydrosolubles. Pour cette raison un parallélisme entre le comportement des tensioactifs et celui des PHS sera soulevé au cours de cette étude bibliographique.

Les tensioactifs non ioniques en solution ont été toujours classés comme systèmes LCST. L'effet d'additifs organiques sur leur point de trouble a été abordé très largement. [7] ont prouvé que le phénol et l'alcool benzylique pouvaient être responsables de la diminution des points de trouble d'alcools gras polyéthoxylés industriels (OxoC10E3, Oxo-C13E9) dans le régime dilué en matière active. Par contre en régime concentré en tensioactif, aucun effet n'est enregistré aux concentrations en hydrotropes étudiées (fig 9).

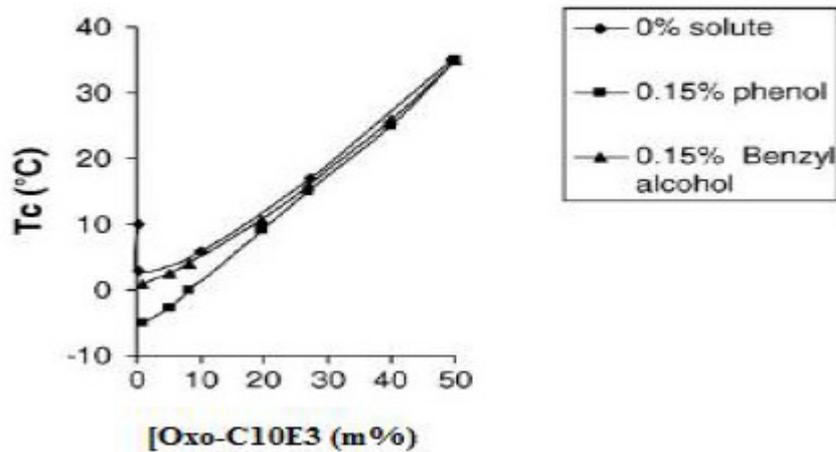


Figure 7 : Variation des points de trouble de l'Oxo-C10E3 en fonction de la concentration de phénol et d'alcool benzylique [7].

Les molécules hydrotropes ont montré une influence certaine sur les points de trouble et les concentrations d'agrégation critique de plusieurs polymères non ioniques de la famille des copolymères en bloc. [8] ont examiné les effets du xylène sulfonate de sodium ; du toluène sulfonate de sodium et du benzène sulfonate de sodium sur le comportement en phase aqueuse du copolymère triséquencé POE /POP/POE (L62) : poly (oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène).

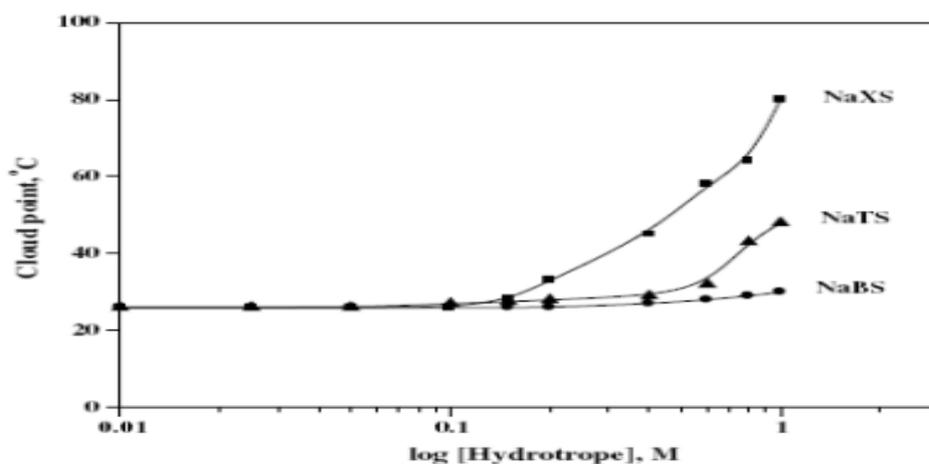


Figure 8 : Points de trouble du L62 (2 wt. %) en solutions aqueuses chargées en molécules hydrotropes. (NaXS : xylène sulfonate de sodium ; NaTS : toluène sulfonate de sodium ; NaBS : benzène sulfonate de sodium)[8].

I.6 Objectifs du travail

La capacité des systèmes moléculaires organisés comme les tensioactifs à favoriser la solubilisation d'entités organiques au sein des micelles en milieu aqueux, a permis d'exploiter ce phénomène pour une éventuelle élimination de plusieurs polluants organiques tels que les pesticides, les phénols, les chlorophénols et les hydrocarbures aromatiques d'un milieu aqueux [10].

Cet avantage pourrait être bénéfique pour le piégeage d'entités organiques au sein des enchevêtrements des chaînes macromoléculaires dans le cas des solutions à base de polymères hydrosolubles thermosensibles. Les interactions hydrophobes étant très présentes au sein des solutions de polymères en transition.

Par ailleurs, la solubilisation de solutés variés dans des micelles, pures ou mixtes, a été largement abordée et il semble que la solubilisation de solutés homologues par des systèmes LCST à base de polymères associatifs n'a pas encore été étudiée de façon systématique. Il reste donc beaucoup à faire en ce qui concerne la solubilisation des solutés organiques par des micros domaines hydrophobes arrangés grâce aux propriétés associatives des polymères amphiphiles thermosensibles.

Les systèmes thermo-associatifs tels que les systèmes LCST peuvent-ils être exploités à travers des phénomènes de séparation similaires à ceux des tensioactifs (fig 9).

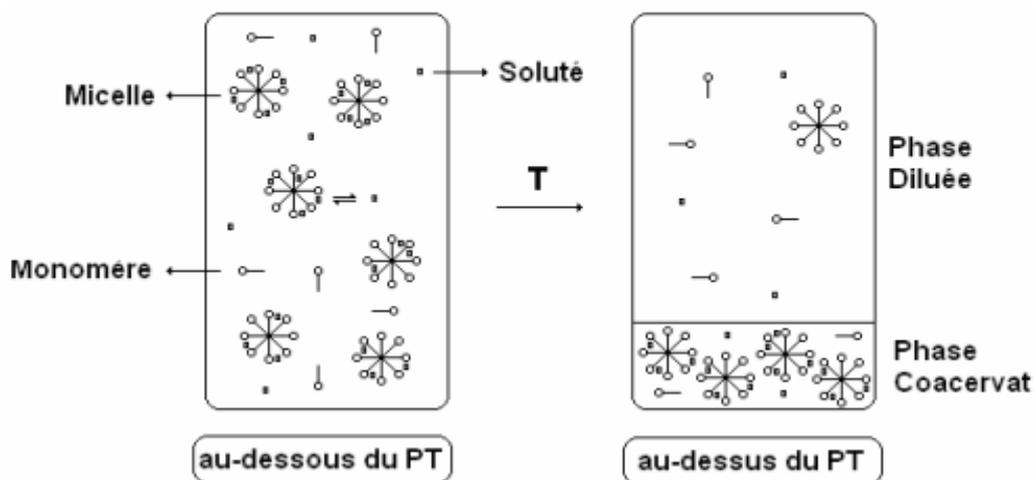
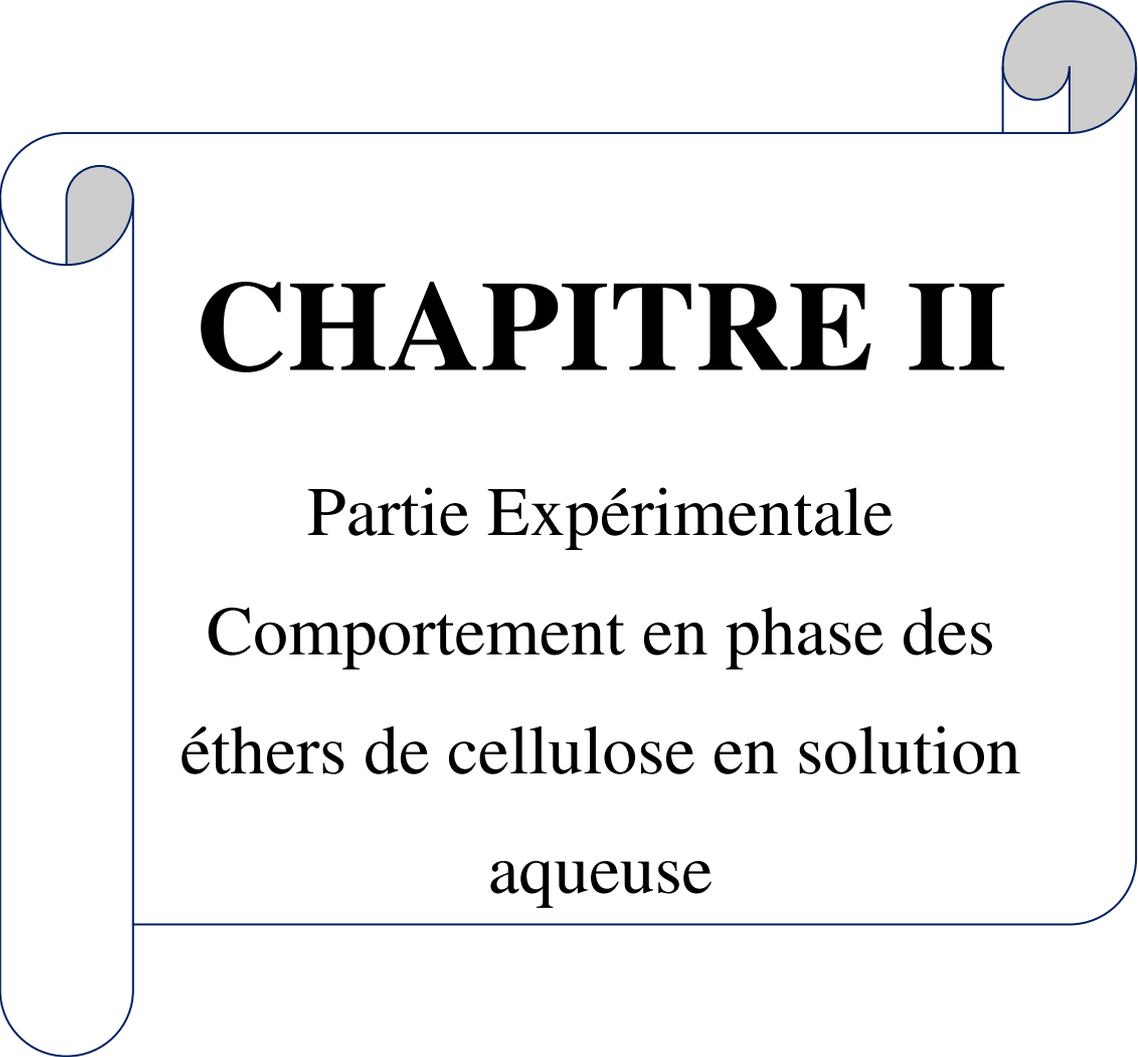


Figure 9 : Schéma du principe d'extraction par point de trouble [9].

Enfin, il s'agit de vérifier si l'élimination de solutés organiques à la suite d'une thermoséparation d'un système thermoassociatif comme la méthylcellulose est possible ou non.

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading at the corners, framing the text.

CHAPITRE II

Partie Expérimentale

Comportement en phase des
éthers de cellulose en solution
aqueuse

II.1. Présentation de la matière première

II.1.1. éthers de cellulose

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

- **Méthylcellulose MC:**

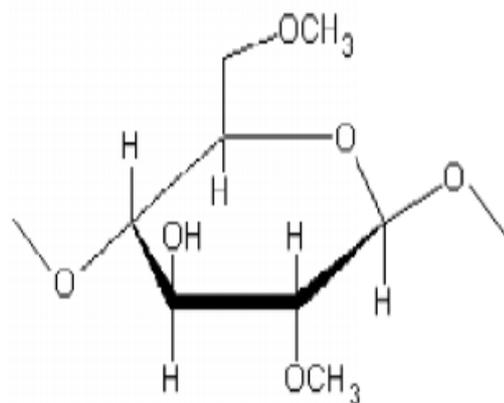


Figure10 : Structure moléculaire de la méthylcellulose .

La méthylcellulose est un composé chimique dérivé de la cellulose. C'est une poudre blanche hydrophile sous forme pure et se dissout dans l'eau froide (mais pas dans l'eau chaude), formant une solution visqueuse claire ou de gel. Elle est présente sur le marché sous des noms commerciaux comme Méthocel de la firme Américaine HERCULE et elle est utilisée comme épaississant et émulsifiant dans divers produits alimentaires et cosmétiques [16].

La méthylcellulose est un polymère LCST avec des températures de solution critique comprise entre 40 et 50 °C. A des températures inférieures à la LCST, elle est soluble dans l'eau mais au-dessus de celle-là elle ne l'est plus.

Dans cette partie du travail, on commence par étudier le comportement de phase de éthers cellulosiques hydrosolubles : MC , selon le protocole suivant :

1. Le dérivé cellulosique MC est mis en solution, dans l'eau pure, à des concentrations de 4 g/L, 10g/L et 15 g/L respectivement et sous les conditions de préparation suivantes:

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

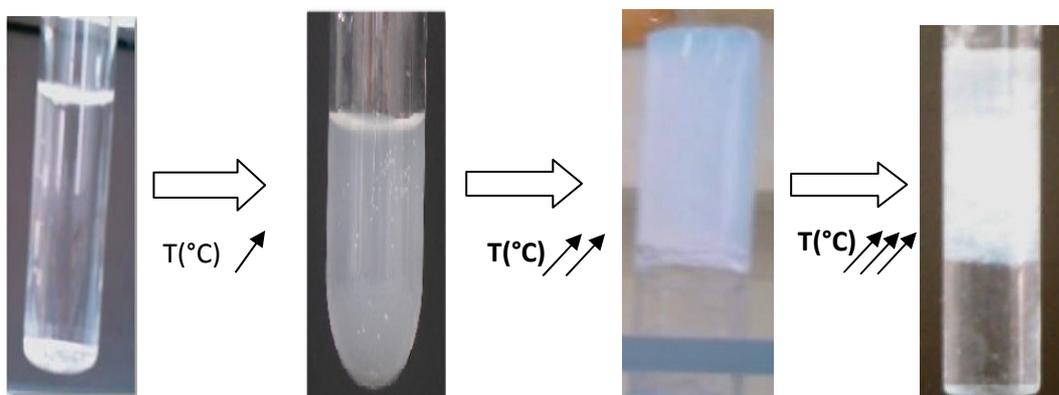
2. On met les solutions dans des tubes en verre bien fermés puis on les plonge dans un bain thermostat en augmentant graduellement la température (2°C/5min) jusqu'à 80°C.

3. On suit visuellement l'aspect de ces solutions.

Le deuxième volet est réservé à suivre l'influence de la force ionique imposé par la présence d'un sel NaCl sur le comportement des éthers cellulosiques en solution.

II.1.2.Comportement en phase de la MC en solution aqueuse

Pendant le chauffage, On remarque qu'il y a une formation de trouble suivie par une synérèse ou une gélification pour la MC. Les différents aspects des solutions observées durant le chauffage seront explicités dans ce qui suit. On présentera sur des diagrammes de miscibilité les différentes températures de transition qui accompagnent l'opération de chauffage des solutions de MC. Ces phases se résument aux états de trouble, de gélification et de séparation.



(a)Solution isotrope (b) Solution trouble (c)Hydrogel de MC (d)thermoséparation

Figure 11 : les quatre états de phase possibles des solutions de MC.

Le diagramme suivant reprend les températures de transition pour des concentrations en polymère fixées à 0,5 ; 4 et 15g/L. Ce choix a été dicté par le souci d'opérer dans les trois régimes de concentration, à savoir : le dilué et les régimes semi-concentré et concentré.

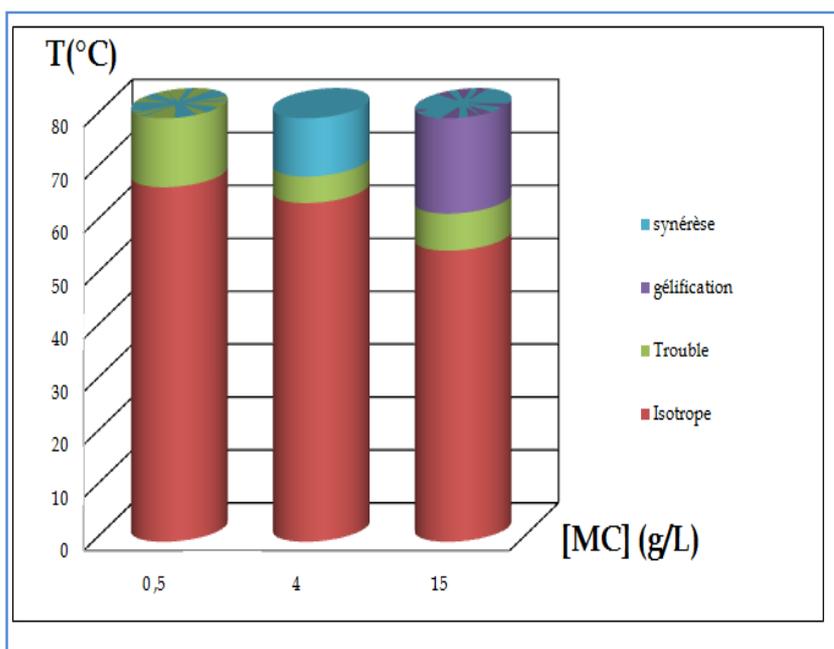


Figure 12 : Comportement en phase de MC dans l'eau pure.

L'histogramme montre un abaissement de toutes les températures de transition en augmentant la concentration du MC. En milieu dilué on remarque qu'il y a une seule transition isotrope- trouble.

Au régime intermédiaire, la thermoséparation suit la formation du trouble. Ceci est dû au recouvrement partiel des macromolécules qui reste insuffisant pour gélifier toute la solution (fig13) (b).

Dans le régime concentré, les macromolécules sont suffisamment présentes dans la solution pour une gélification complète. Les nœuds de connexion se multiplient par déshydratation et le réseau tridimensionnel s'édifie (fig. 13) (C)).

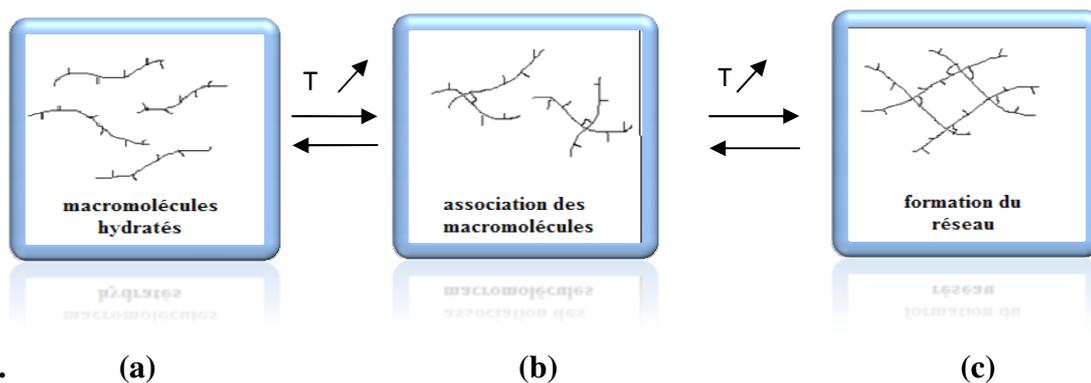


Figure 13 : Différents états de phase de solutions de polymères thermosensibles suite au chauffage

Les gammes des températures de transition rassemblées dans le tableau 2.1 montrent des seuils de chauffage qui doivent dépasser les 50°C. En vue de diminuer ces barrières énergétiques et accéder à des textures variées à de plus basses températures, on s'est proposé d'introduire l'électrolyte adéquat.

Tableau 3 : Les températures de transition de MC

MC [g/L]	4	10	15
T(°C)	64	59	55
T _g (°C)	–	61	58
T _{Sép} (°C)	76	–	–

En effet, les électrolytes de type sels lyotropes sont les seuls additifs inorganiques qui sont capables de réaliser cette tendance à la baisse des températures de transition. Le contrôle de la force ionique, par l'adjonction du sel et de la quantité du sel adéquat, est primordial pour accéder à des températures de transition plus douces.

II.2 Effet de la force ionique

Parmi toutes les gammes des concentrations en polymère possible, on s'est fixé sur la concentration de 15g/L. Celle-ci appartient au régime concentré et permet de réaliser des transitions de phase aux plus faibles températures. Le sel lyotrope choisi n'est que le chlorure de sodium (NaCl). Les concentrations en NaCl envisagées sont 0,15 ; 0,5 et 1M.

La figure 14 illustre les différentes plages de température à travers les transitions de phase de la MC à 15g/L à différentes concentrations de chlorure de sodium.

Il est apparent que l'absence du sel n'encourage en rien la thermoséparation. La multiplication de la force ionique entraîne un abaissement sensible des températures de trouble, de gel et de déphasage

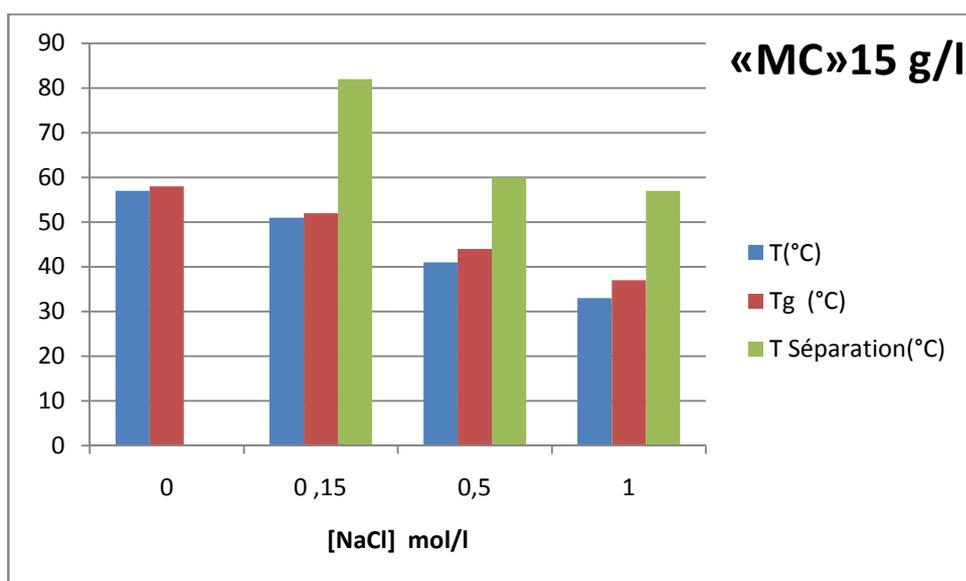


Figure14 : Variation des points troubles, gélification et thermoséparation de MC à 15g/L pour différentes concentration de NaCl.

Le tableau 4 regroupe les points de trouble, de gélification ainsi que ceux entraînant la séparation de phase. Les écarts de températures de transition entre les solutions exemptes de sel et ceux chargées en NaCl peuvent dépasser largement 20°C.

Tableau 4 : les points de trouble, de gel et de séparation de MC à 15g /L pour différentes concentration de NaCl.

[MC] g/L	15			
[NaCl] mol/l	0	0,15	0,5	1
T(°C)	57	51	41	33($\Delta T= 24^{\circ}\text{C}$)
Tg (°C)	58	52	44	37 ($\Delta T= 21^{\circ}\text{C}$)
T Séparation(°C)	-	82	60	57

Le mécanisme d'association des macromolécules responsable de ces chutes de températures de transition à travers l'adjonction d'un sel lyotrope a été discuté dans la littérature. En effet, plusieurs auteurs ont tenté de développer les mécanismes d'association, en solution, des macromolécules en présence d'ions issus d'un sel minéral.

Parmi les modèles présentés dans la littérature, on cite celui de S.A.Khan et coll [12] où ils tentent d'expliquer la différence des effets d'un sel lyotrope d'un chaotrope. Celle-ci réside dans le pouvoir de solvation par les molécules d'eau des ions Na^+ et Cl^- dans le cas d'un sel lyotrope comme le chlorure de sodium (NaCl) ou les ions SCN^- par exemple dans le cas d'un sel chaotrope comme le thiocyanate de potassium (KSCN).

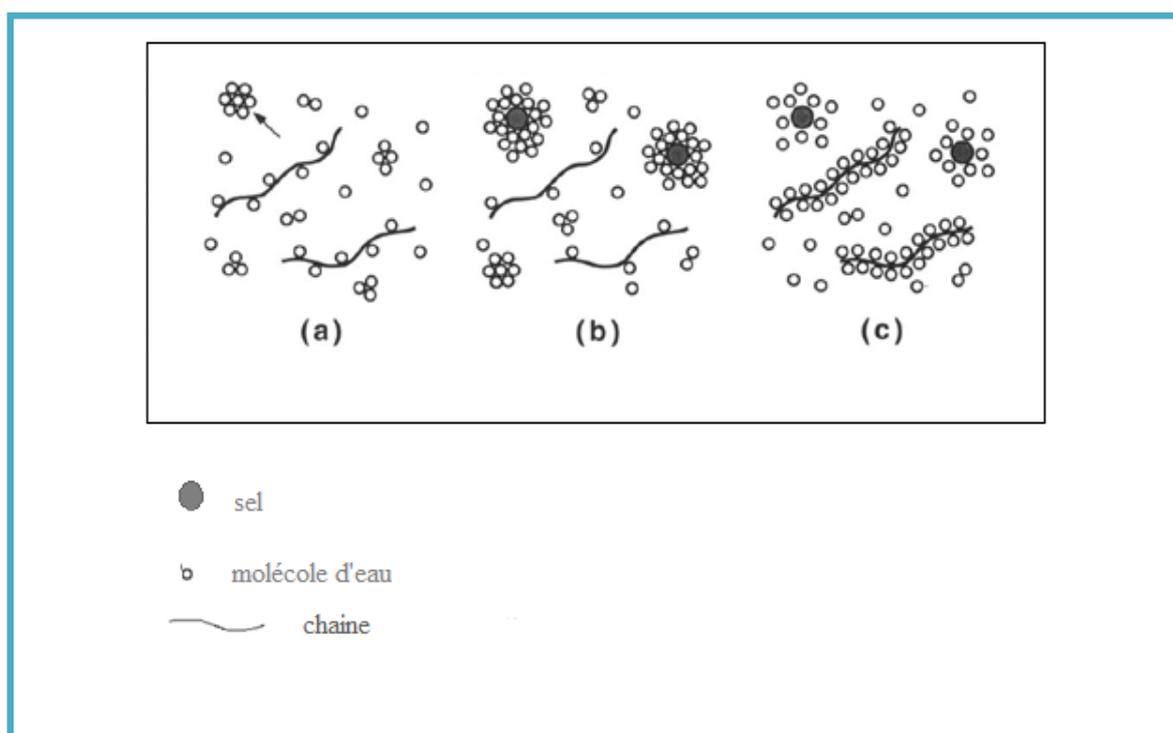


Figure 15 : Comportement en phase des polymères en solution (a) en absence de sel, (b) en présence d'un sel lyotrope et (c) en présence d'un sel chaotrope [12]

Comme s'est bien illustré dans la figure 15, l'adjonction d'ions Na^+ et Cl^- désolvate les chaînes macromoléculaires alors que celle ou on incorpore des ions SCN^- les fait solvater. Notons que les ions Na^+ et Cl^- possèdent le même caractère lyotrope. Les forces respectives des caractères lyotropes ont été classés dans la littérature [13] selon la représentation illustrée dans la figure 16

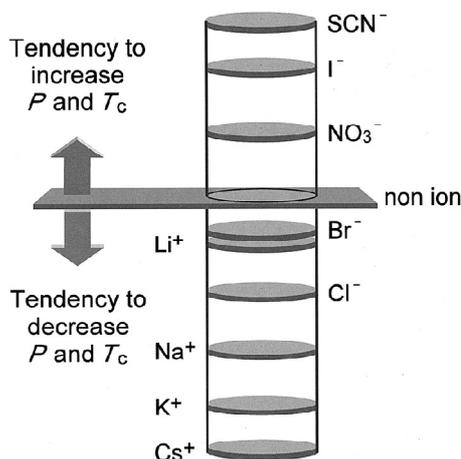


Figure 16: Classement des pouvoirs lyotropes des ions inorganiques en milieu aqueux [13].

D'après les figures 16, la présence du sel fait diminuer les points de trouble; un comportement engendré par des macromolécules moins solvatées nécessitant des températures plus faibles pour une éventuelle déshydratation. Ces électrolytes ont des propriétés structurantes de l'eau, la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les agrégats engendrés après le trouble.

En ce qui concerne la thermogélification de méthylcellulose, des modèles de mécanismes de gélification sont disponibles dans la littérature. C'est le cas du modèle proposé par H.Liang et coll [14].

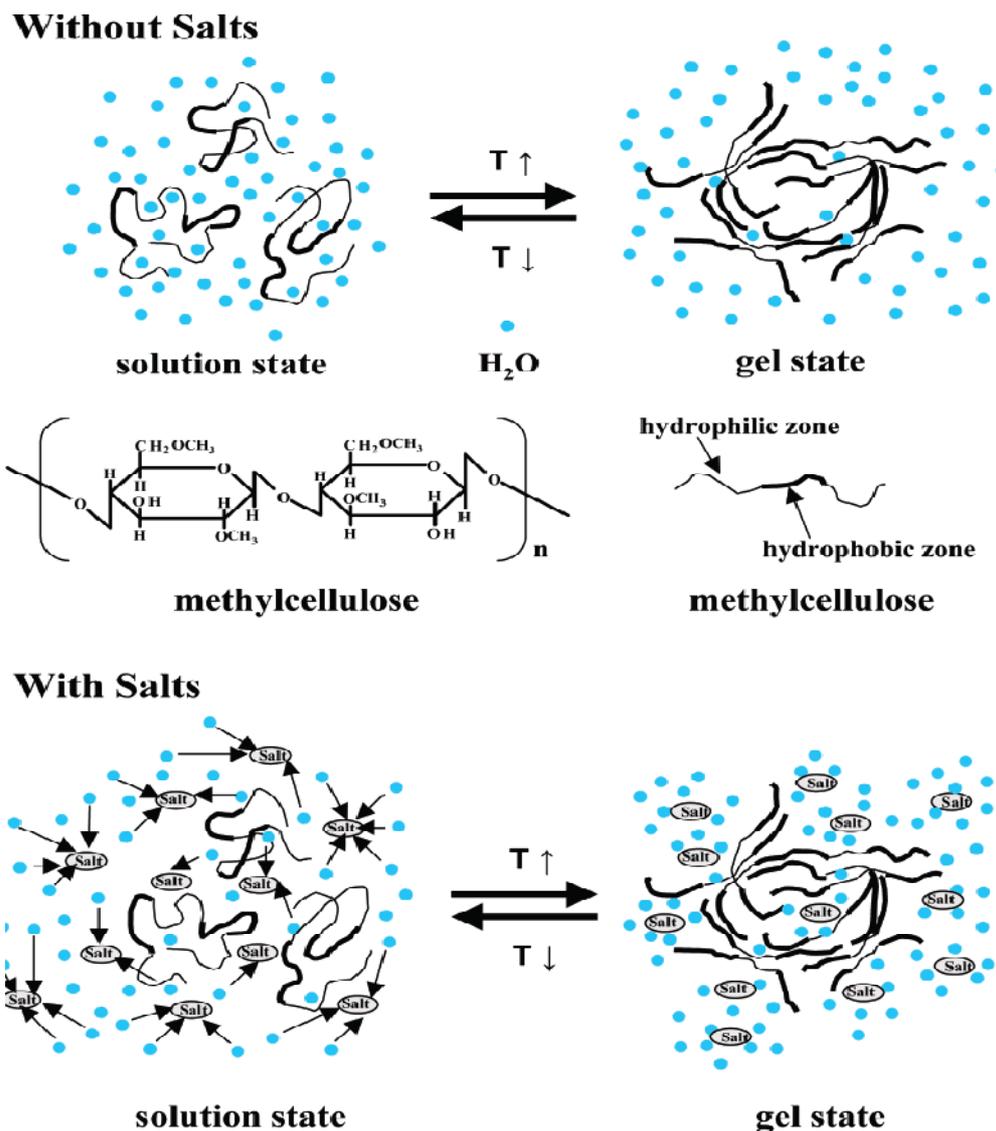


Figure 17 : Illustrations schématique du comportement en solution de MC avec et sans sel (NaCl) à l'état sol et à l'état gel.[14]

Selon le même principe proposé pour le trouble, la présence d'un sel lyotrope, lors de la déshydratation des chaînes moléculaires, conduit à une gélification à des températures plus faibles qu'en absence de ses ions correspondants. Ceux-ci formeraient des cages de molécules d'eau plus organisées et contribuent à faciliter la formation des domaines hydrophobes (fig18).

A part les phénomènes de trouble et de gélification, la MC présente également un état de thermoséparation équivalent à celui connu sous le nom d'effet de relargage (salting-out). Cette séparation de phase libère deux couches, l'une devant être riche en polymère alors que la seconde va constituer la phase aqueuse (fig18).

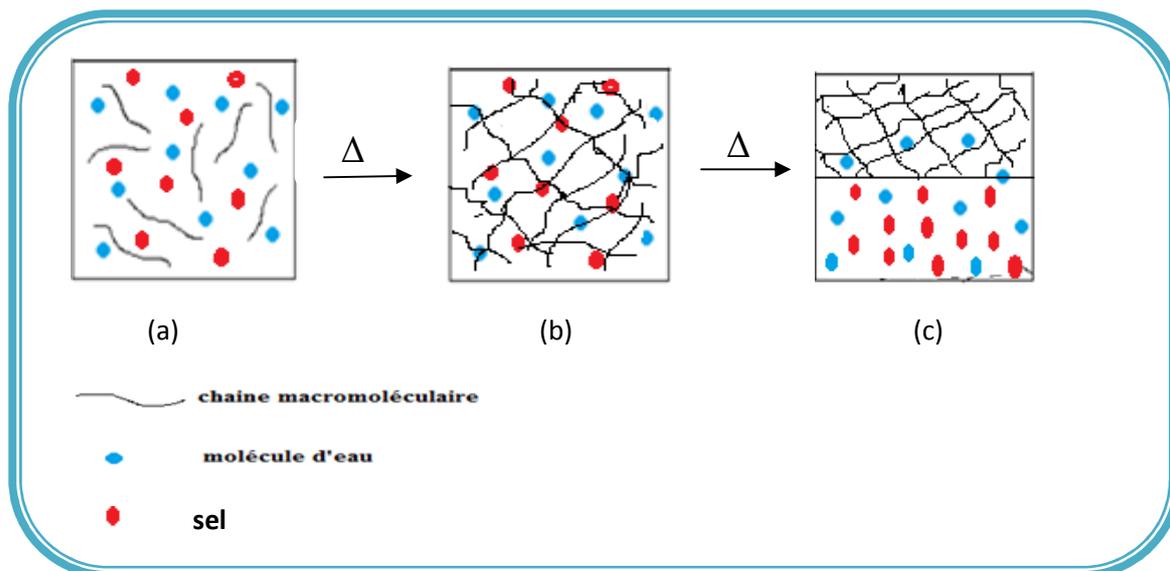


Figure 18 : Différents états de phase de solutions de polymères thermosensibles suite au chauffage en présence du sel.

Le phénomène de migration doit être sélectif vu que les ions Na^+ et Cl^- sont bien solvatés par l'eau. On suppose alors que la phase aqueuse est riche en ces ions.

II.3. Effet des additifs organiques

Par ailleurs, l'incorporation de molécules organiques, dans une solution aqueuse de polymère hydrosoluble ou amphiphile, a constitué une part non négligeable de la littérature réservée à la physico-chimie des polymères en solution. Cette tendance en quête de propriétés physico-chimiques plus performantes en termes de pouvoir de solubilisation, d'encapsulation ou autres reste d'actualité.

En effet, plusieurs travaux ont été consacrés à la compréhension des interactions entre des co-solutés organiques et les composés amphiphiles en solution. Le tableau 2.3 reprend les principales thématiques reprises du présent millénaire.

Tableau 5 : les principales thématiques reprises du présent millénaire.

Système	Molécules hydrotropes	Année
SDS*	TBAB*	2004 [15]
Méthylcellulose, Triton X-100	Salicylate de sodium, Pyrogallol, Résorcinol, Proline	2002 [16]
Tensioactifs cationiques	Cationique et non ioniques	2011 [17]
CTAB	3-hydroxy naphthalene 2-carboxylate de sodium	2011 [18]
Pluronic P85 (POE/POP/POE)	Diols	2008 [19]
C10E3; C13E9(**)	Phénol	2005 [20]

En ce qui nous concerne, on s'est proposé d'aborder le comportement physico-chimique des mixtures (dérivés benzéniques – polymères thermosensibles). Mis à part les polyphénols, les dérivés benzéniques n'ont pas constitué un pôle d'intérêt particulier dans cet axe de recherche.

Pour ces raisons, on a choisi les dérivés de benzène tels que : l'aniline, le phénol et l'acide benzoïque comme co-soluté dans le comportement en solution de la MC. Ce comportement est suivi en fonction du stimuli température.

Tableau 6 : les propriétés physiques des additifs organiques choisis.

Solutés	Formule chimique	Masse molaire g/mol	Solubilité aqueuse (g/L)	Longueur d'onde λ (nm)	Fournisseur
Phénol	C ₆ H ₅ OH	94,11	82,8	211	panreac
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	93,13	36 ,0	230	panreac
Acide benzoïque	C ₆ H ₅ COOH	122,12	2,4	254	Prolabo

Selon le même protocole établi précédemment, les transitions de phase de la MC ont été relevées. La concentration en polymère étant fixée à 15 g/L et la concentration en additif organique à 10⁻² M. Le choix de cette concentration, située dans le domaine concentré, a été dicté par souci d'atteindre tous les types de transition d'une part ainsi que des températures de transition les plus faibles possibles d'autre part. Par ailleurs, le

choix de la concentration $10^{-2}M$ en co-soluté a été choisie afin de garder des température de transition limites (thermoséparation) inférieures à $80^{\circ}C$.

Le diagramme 6 reprend les températures de trouble et de gélification de la MC en présence des dérivés benzéniques sus-cités.

Tableau 7 : effet des additifs organiques sur les point de trouble ; gélification et séparation de MC à 15 g/L.

[MC] g /L	15		
[additifs organiques] mol/l	Phénol 10^{-2}	Aniline 10^{-2}	Acide benzoïque 10^{-2}
T (°C)	50	50	49
Tg (°C)	57	54	53
T_{sép} (°C)	–	–	–

Il ressort des résultats obtenus, l'absence de la thermoséparation. La diversité des groupements fonctionnels qu'ils soient : amine, carboxylique, hydroxyle ne change pas la situation. Toutefois, le groupement carboxylique montre une tendance plus à abaisser les températures de trouble et de gélification de la MC.

Cette tendance peut être expliquée par la faible solubilité de l'acide benzoïque comparée à celle du phénol ou de l'aniline. En effet, il se peut que les molécules d'AB soient plus prédisposées à se confiner au voisinage des chaînes macromoléculaires lors de la déshydratation.

L'absence d'apparition d'un état de thermoséparation nous a contraint à penser à introduire l'effet de la force ionique. En effet, l'ajout d'un sel lyotrope a fait diminuer d'une part les températures de transition et d'autre part à dégager un nouvel état physique qu'est la thermoséparation (tableau 7)

II.4. Effet de la force ionique avec des additifs organiques

On a usé d'une concentration en NaCl de l'ordre de 1M afin d'atteindre plus sûrement le phénomène de salting-out. Selon les valeurs regroupées dans le tableau..., parmi les dérivés benzéniques abordés, l'acide benzoïque reste le système le plus convenable et le mieux placé pour la provocation d'un relargage.

Tableau 8 : L'effet de dérivés benzéniques avec sel sur les températures de trouble et de gélification de la MC à 15g /L en présence.

[MC] g/L	15		
[Sel] mol/l	1		
additifs organiques	phénol 10 ⁻²	Aniline 10 ⁻²	Acide benzoïque 10 ⁻²
T(°C)	33	27	26
Tg (°C)	37	31	30
T_{sép}(°C)	54	53	52

Pour la suite du travail en si limité, on s'est limité à deux dérivés benzéniques à savoir l'aniline et le phénol. Ce choix a été dicté par l'approximité des points de transition enregistrés d'une part et le souci d'hydrosolubilité des co-solutés. Le phénol et l'aniline sont les plus solubles. La suite du travail fera l'objet d'études de ces deux derniers.

Les alcools aromatiques ainsi que les amines aromatiques peuvent constituer deux familles de molécules organiques nocives si elles sont détectées dans les effluents. D'autre part, plusieurs principes actifs, utilisés dans les formulations ou comme médicaments, sont des dérivés aromatiques pourvus de groupements amine et/ou hydroxyles mais en présence de vecteurs potentiels tels que les structures moléculaires organisées (micelles, vésicules gels...). Pour ces raisons alors, la suite de notre étude s'est limitée à l'étude des interactions (polymères- phénol/aniline).

Notre but principal étant la compréhension du type d'interactions qui puisse être imposé par les groupements amine et hydroxyle appartenant à des matrices aromatiques vis-à-vis des phénomènes majeurs comme la thermogélification ou la thermoséparation essentiellement. La compréhension de ce genre d'attitude peut constituer un moyen de prévision de textures applicables au transport ou à la solubilisation de molécules organiques.

II.5. Le cas de l'aniline :

Afin de concevoir les états physiques variés (solution anisotrope, gels ou système biphasique), l'effet de la concentration en polymère et de la force ionique doivent être pris en considération. En premier lieu, l'effet de la concentration en polymère sera pris en compte ensuite celui de la force ionique.

II.5.1. Effet de l'adjonction de l'aniline:

L'introduction de l'aniline s'effectue à raison de 10^{-2} M pour des concentrations de MC de 4 et 15g/L respectivement. Le tableau regroupe les températures de trouble, de gel et de thermoséparation éventuellement.

Tableau 9 : L'effet de l'aniline sur les points de trouble de gel et de thermoséparation.

[aniline] mol/l	0		10^{-2}	
[MC] g/l	4	15	4	15
T(°C)	64	51	54	50
Tg (°C)	–	58	–	54
T _{sép} (°C)	76	–	–	–

Suite aux valeurs notées, il est clair que les écarts de température de trouble sont les plus significatifs. L'écart de température ΔT est 10°C pour la plus faible concentration en MC à savoir 4g/L. Cependant, celui-ci est très faible au régime concentré.

Pour la thermoséparation, la présence de l'aniline entrave l'apparition d'un système biphasique quelque soit le régime de concentration en polymère.

II.5.2 Effet de la force ionique avec l'aniline :

Afin de provoquer le relargage, l'ajout du sel devient nécessaire. Plusieurs concentrations en NaCl sont abordées, à savoir 0,15 ; 0,5 et 1M. Le tableau 9 regroupe les températures enregistrées suite à un chauffage en rampe de température.

Tableau 10 : L'effet de l'aniline avec différente concentration sel sur les points de trouble de gel et de séparation de MC à 4 et 15 g/L.

[MC] g/L	4				15			
[Aniline] mol/L	10^{-2}				10^{-2}			
[NaCl] mol/l	0	0,15	0,5	1	0	0,15	0,5	1
T(°C)	54	50	41	32	50	46	39	27
Tg (°C)	–	–	–	–	55	49	42	31
T sép(°C)	–	65	60	54	–	–	–	49

En résumé, on peut affirmer que la gélification n'est possible, en présence de l'aniline, qu'en régime concentré en polymère avec ou sans sel lyotrope. Toutefois, la thermoséparation est atteinte en milieu dilué avec un sel et en régime concentré exclusivement à 1M NaCl.

En conclusion, la formation d'un système biphasique à base de MC en présence de l'aniline doit se faire ou bien en régime concentré mais à très forte force ionique ou bien en régime dilué mais en présence de sel.

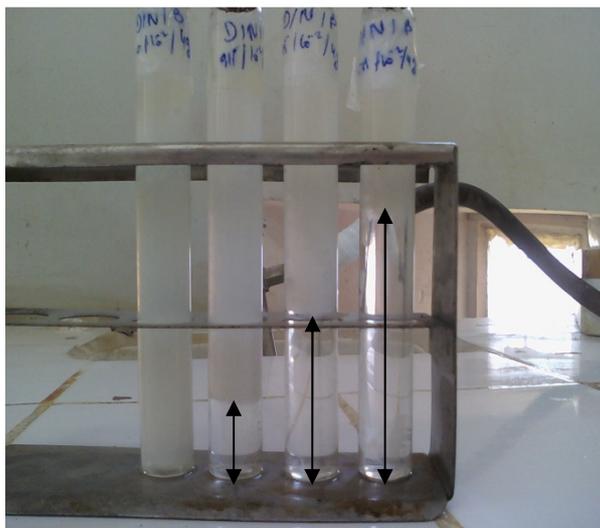


Figure 19 : la thermo séparation du système MC (4g/L) en présence de NaCl à 0 ; 0,15 ; 0,5 et 1 mol /l (de gauche à droite)

La Figure 19 met en relief les hauteurs des phases riches en eau suite à la thermoséparation du système MC (4g/L) à différentes forces ioniques. Ces hauteurs sont inversement proportionnelles à la concentration en sel. Ainsi, plus la phase aqueuse est chargée en sel lyotropes, plus la proportion de la phase sol augmente.

II.2.4. Le cas de l'adjonction phénol :

Les mêmes réalisations que celles effectuées sur MC avec l'aniline sont faites pour le phénol. Le tableau 10 présente les températures de trouble de la méthylcellulose pour deux régimes de concentration. Il est question du régime dilué à 4 g/L et du régime concentré à 15 g/L et en présence du phénol à concentrations 10^{-2} .

La présence du phénol fait diminuer les points de transition d'une manière significative. Cette tendance est accentuée par la présence des macromolécules en passant du régime dilué au concentré.

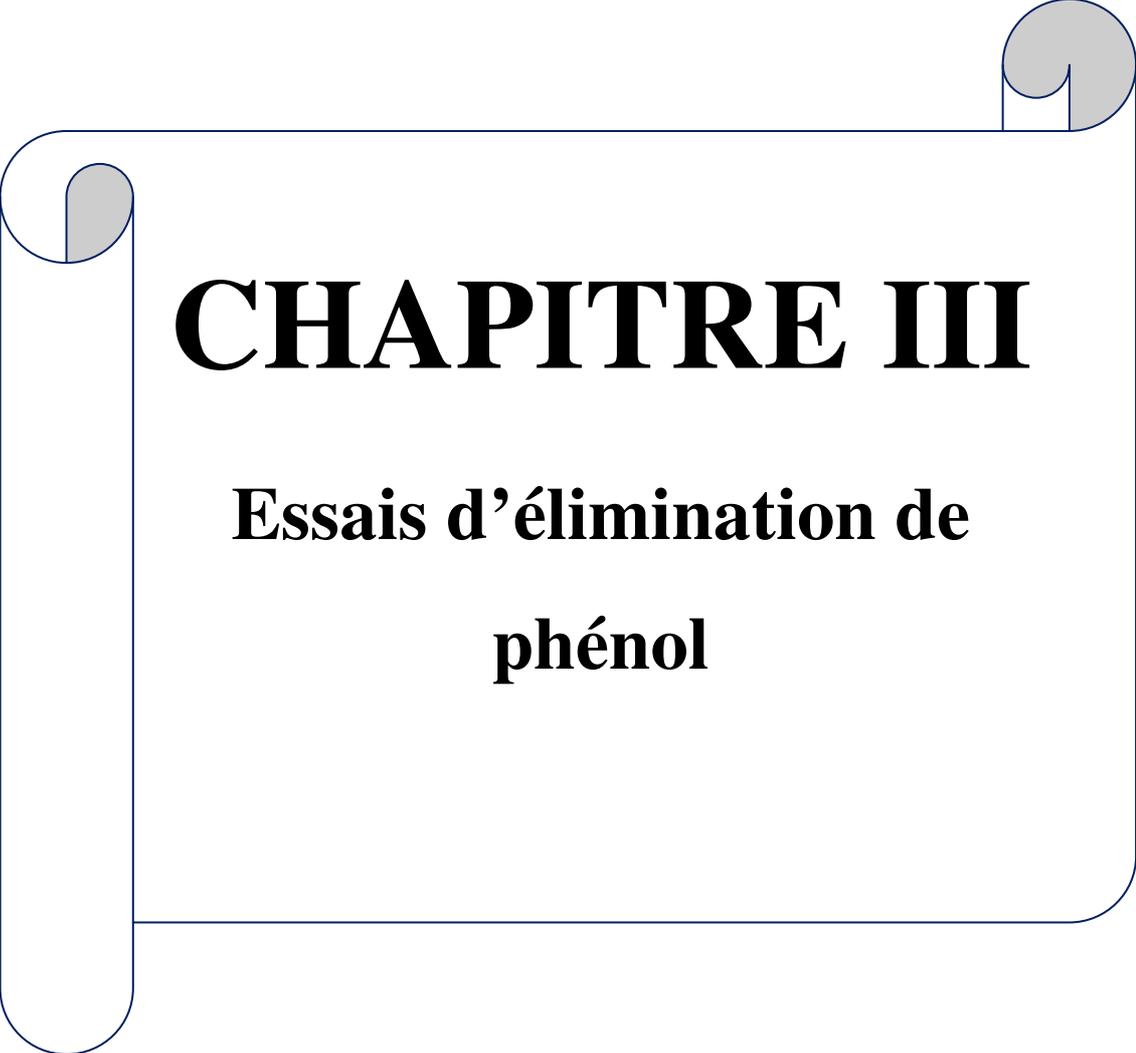
Tableau 11: Les points de trouble, de gel et de séparation de MC à 15g /L avec et sans phénol.

[Phénol] mol/l	0		10 ⁻²	
[MC] g/l	4	15	4	15
T(°C)	64	51	61	50
T _g (°C)	–	58	65	57
T _{sép} (°C)	76	–	74	–

Le tableau 11 montre bien que l'effet du phénol en solution est identique aux effets des sels lyotropes qui font diminuer les températures de transition des systèmes LCST. Si ces sels ont un pouvoir de solvation allant vers l'auto association des chaînes macromoléculaires, le phénol se comporte de la même manière.

La présence du phénol en solution semble favoriser la formation de connexions hydrophobes par déshydratation thermique des chaînes macromoléculaires. Contrairement à l'aniline, en régime dilué, il est possible avec le phénol d'accéder à un système gélifié ainsi qu'à un système biphasique.

Cette différence du comportement de MC ne peut être due qu'à la différence pouvant exister entre les interactions imposées par un groupement hydroxyle ou amine entre les macromolécules.

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading on the rolled-up ends, framing the text.

CHAPITRE III

Essais d'élimination de phénol

III.1. Description générale de la pollution organique

L'industrie a souvent privilégié les sites situés à proximité de cours d'eau (fleuves, rivières, torrents), d'un canal ou de la mer pour des raisons diverses : commodités de transport des matières premières et des produits finis, possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées et possibilités de rejet des effluents. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont "hérité" des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les formes d'activités de production.

L'établissement d'un répertoire circonstancié des pollutions des effluents industriels suivant les types d'industries s'avère difficile à réaliser en raison de sa complexité et aussi du caractère évolutif de certaines fabrications (Bliefert et Perraud, 2003). Sans négliger les apports de l'agriculture et des rejets domestiques, les activités industrielles peuvent ainsi être considérées comme responsables d'une partie importante des polluants organiques et métalliques présents dans l'eau (Boeglin, 2001 ; Moura, 2001).

La nécessité de réduire cette pollution n'est plus discutée. Pour être dangereux, les polluants requièrent trois caractéristiques indispensables : toxicité, bioaccumulation et rémanence. Avant de nous intéresser à ces caractéristiques, nous allons dans ce qui suit rappeler quelques notions générales de toxicologie.

III.1.1. Notions de toxicité

La toxicologie est l'étude des effets défavorables des substances chimiques sur les organismes vivants. Elle englobe une multitude de connaissances scientifiques et s'intéresse à plusieurs activités (l'alimentation, les médicaments, l'environnement, etc.). L'évaluation de la toxicité se fait par des études qualitatives et quantitatives adéquates. Les essais les plus fréquemment utilisés concernent les toxicités aiguë et chronique. La première est à l'origine d'une mort très rapide des êtres vivants. Elle sert souvent de point de départ des études de toxicité, car elle fournit un minimum de connaissances. La deuxième résulte des effets néfastes qui apparaissent progressivement avec le temps (ex. troubles de la reproduction, du système nerveux et du métabolisme).

III.1.2. Pollution organique

Les matières organiques susceptibles d'être rencontrées dans une eau comprennent, d'une part, celles provenant spontanément de la vie végétale ou animale, d'autre part, celles provenant de la contamination des eaux par la pollution urbaine et/ou industrielle. Les micropolluants organiques peuvent entraîner des modifications des caractéristiques organoleptiques de l'eau ainsi que des phénomènes toxiques. Ces derniers sont extrêmement variables d'une substance à l'autre et sont liées à la stabilité du produit, à ses possibilités d'accumulation, etc.

Que la pollution par ces composés soit attribuée aux activités agricoles, industrielles ou aux besoins domestiques, elle se caractérise par son aspect insidieux et sa complexité. C'est dans de nombreuses activités industrielles (alimentaire, chimique, pétrochimique, textile, etc.) qu'on trouve, à des degrés divers, l'essentiel de la pollution organique dissoute, qui peut avoir un caractère plus ou moins biodégradable. Etant donné la grande variété de polluants organiques, nous nous limiterons à quelques exemples représentatifs.

- **Dérivés phénoliques**

On désigne par dérivés phénoliques l'ensemble des composés hydroxylés du benzène, à savoir le phénol ses homologues supérieurs et ses dérivés substitués. Les phénols rencontrés dans les eaux sont généralement d'origine industrielle : industries chimiques et pharmaceutiques (colorants, pesticides, médicaments), cokeries, fonderies (lavage des effluents gazeux), poudreries (dérivés nitrés des phénols), papeteries, industries pétrochimiques, etc. Ces produits ont des effets écologiques (toxicité chez les poissons et crustacés à quelques mg/L) et esthétiques (forte coloration de certains dérivés phénoliques).

Le phénol, ainsi que d'autres composés phénoliques, fait partie des polluants couramment rencontrés dans les effluents industriels. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie des polluants majeurs de l'eau (Lins de Barros Neto, 1999)

- **Composés hydroxylés et aminés :**

Bon nombre de rejets industriels, en particulier, ceux issus d'activités industrielles renferment des composés hydroxylés et aminés. Comme polluants hydroxylés, citons l'alcool benzylique qui est largement utilisé comme solvant pour les vernis, peintures, encres, constituants de bains pour développement de photographies couleur, ainsi que dans l'industrie des parfums et des arômes.

Dans le cas des polluants aminés, nous pouvons citer l'aniline. Elle intervient comme intermédiaire dans la fabrication de produits chimiques pour la synthèse du caoutchouc et des polymères. Elle est également utilisée dans l'industrie agricole, pharmaceutique, des colorants et des produits chimiques pour la photographie, y compris la fabrication d'édulcorants, de résines et de parfums.

Cette grande diversité fait de l'aniline un polluant multiforme et présent à des concentrations très variables. Il est donc très difficile d'évaluer avec précision l'impact quantitatif de ses rejets (Bliefert et Perraud, 2003). Mais, on peut quand même constater, par exemple, que, dans l'environnement canadien, les rejets industriels, contenant de l'aniline pendant les diverses étapes de son cycle de vie commercial, s'élevaient à 1,1 t/an. Il faut donc envisager le traitement de ces rejets car les amines aromatiques représentent une classe importante d'agents toxiques (connus ou présumés).

III.2.Essais d'élimination de phénol :

III.2.1.L'extraction par procédé de thermoséparation:

D'une manière générale, l'extraction par thermoséparation concerne essentiellement des contaminants minéraux (métaux notamment) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible à l'eau. Il existe cependant certaines applications visant des contaminants organiques (phénols, éthanol ou acétone, par exemple). Parmi les applications, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer en milieu chlorhydrique par la triisocétylamine ou le tributylphosphate ou celle du phénol des effluents de cokerie et des raffineries de pétrole par le diisopropyléther ou le benzène.

A cet effet, on a repris les combinaisons ayant montré des phénomènes de synergie afin de vérifier leur aptitude à faire migrer le phénol vers une phase une autre suite à un traitement thermique. On a pensé alors à exprimer le phénomène de migration, s'il existait, en termes de coefficients de partage $K_{C/D}$ ou de pourcentages d'extraction (%E).

Parmi toutes les combinaisons ayant la capacité de dégager des synergies, on a choisit celle à 4g/L de MC et à faible taux de phénol (10^{-3} et 10^{-2} g/l). La raison étant que la fraction volumique sol à cette concentration est la plus élevée. Le dosage du phénol dans la phase sol a été effectué à l'aide de la chromatographie en phase liquide.

III.2.2.Analyse par chromatographie en phase liquide HPLC:

III.2.2.1.Rappel sur la méthode :

La chromatographie en phase liquide sur colonne est l'outil analytique le plus performant pour l'analyse de mélanges complexes tels ceux que l'on peut rencontrer dans des domaines aussi différents que les produits pétroliers, les polymères, les tensioactifs, ou les fluides biologiques et pour l'analyse de traces dans des milieux aussi

variés que l'étude de l'environnement ou le contrôle de pureté de molécules pharmaceutiques.

III.2.2.2. Principe de la méthode :

Comme dans toute technique chromatographique, les séparations en CLHP sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe, dite phase stationnaire (disposée dans une colonne), l'autre en mouvement, dite phase mobile, percolant la précédente à débit constant par un système de pompage (Figure 3.11). Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus nombreuses et plus énergétiques.

La nature des phases est telle que les espèces à analyser aient plus d'affinité pour la phase stationnaire que les constituants de la phase mobile de façon que les différentes espèces migrent dans la colonne à des vitesses différentes, sous l'influence de la phase mobile. Il en résulte, après un parcours sur une longueur suffisante et dans des conditions bien choisies, une séparation complète des solutés.

III.2.2.3.Appareillage :

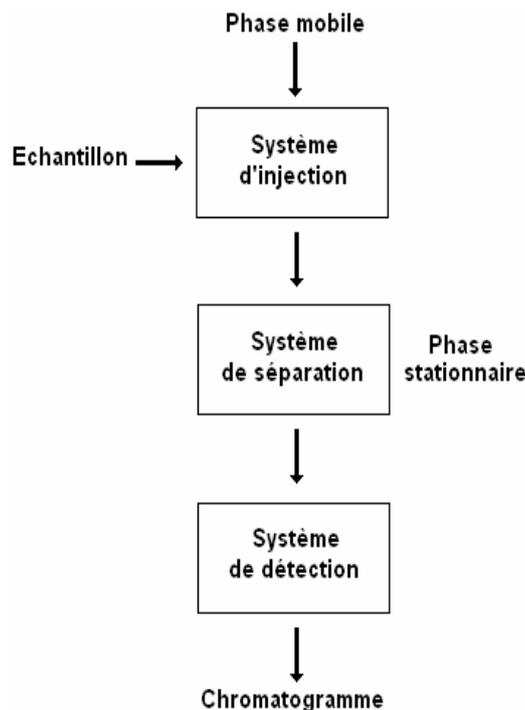


Figure 20 : Schéma d'un système chromatographique.

III.2.2.4. Conditions optimales d'analyse :

Les teneurs en phénol organiques des phases diluées sont évaluées par Chromatographie Liquide Haute Performance. L'appareil est muni d'une pompe (LC PUMP T-414) qui permet de façon très précise un débit volumique de 1 ml/min, d'un injecteur automatique (20 μ L), d'un détecteur UV () réglé à une longueur d'onde de 213 nm, d'un détecteur DDL 31 (EUROSEP Instruments) et d'une colonne RP18 (ODS) qui fonctionne à une température de 25 °C.

L'eau déminéralisée a été utilisée dans tous les cas, sauf pour les analyses par CLHP réalisées avec de l'eau ultra-pure.

Le Tableau 12 présente quelques conditions opératoires des solutés.

Tableau 12 : Conditions opératoires de la HPLC

Composé	Phase mobile (méthanol/eau-v/v) + 0.1 %H ₃ PO ₄	Pression (mPa)
Phénol	(60/40)	5.2

La figure 21 reprend le chromatogramme issu de l'analyse par HPLC de la phase sol dégagée à la suite de la thermoséparation du système MC (4g/L) en présence de 10⁻² M en phénol.

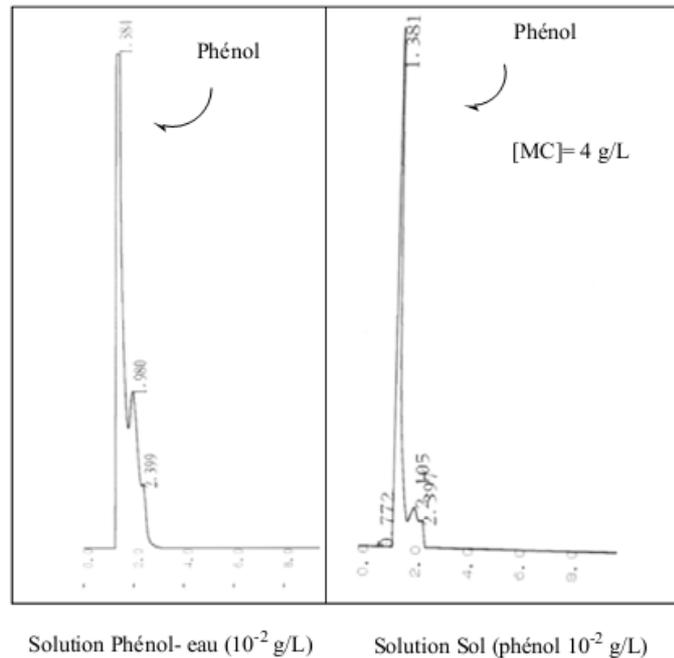


Figure 21 : Chromatogrammes des solutions de phénol/eau (a) et MC/phénol/eau (b)

On suppose qu'après thermoséparation, la concentration en phénol diminue par rapport à celle de la solution de départ.

III.2.2.5. Calcul du coefficient de partage $k_{C/D}$

En considérant les deux phases à l'équilibre dans l'ordre polymère et diluée, le coefficient de partage représente le rapport de la concentration totale en soluté dans la phase polymère [S]P sur la concentration totale en soluté dans la phase diluée [S]D :

$$K_{P/D} = \frac{[S]_{totale} - [S]_{sol}}{[S]_{sol}}$$

Le tableau 13 : les valeurs du coefficient de partage pour les différentes solutions.

[phénol] (g/L)	E%	$f_{v\ sol}$	Log K
10^{-3}	31%	0.75	0.17
10^{-2}	69%	0.68	0.27

a) Détermination le pourcentage d'élimination E%:

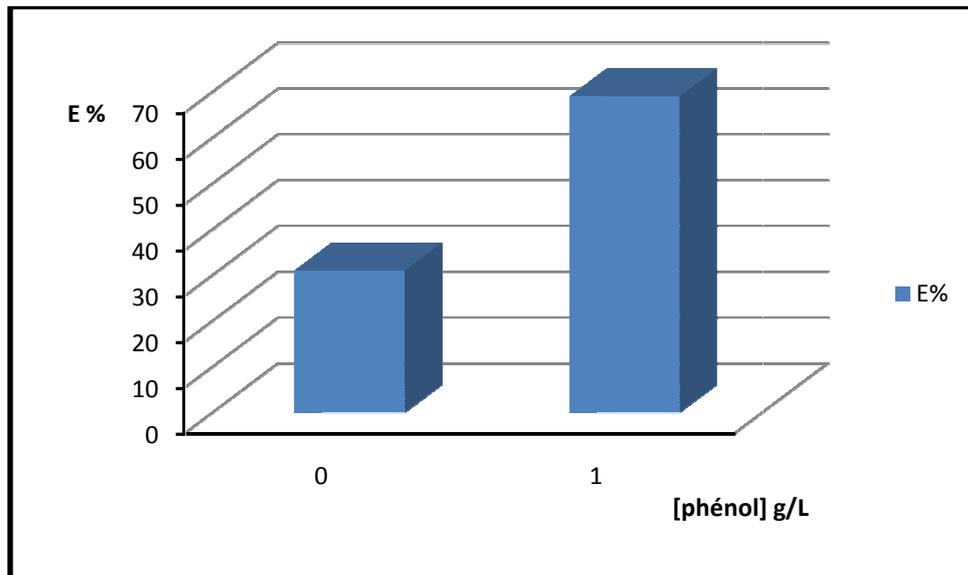


Figure 22 : le pourcentage d'extraction en fonction de concentration du phénol

Tout d'abord, nous pouvons constater que le pouvoir d'extraction (E%) augmente considérablement lorsque la concentration du phénol s'élève.

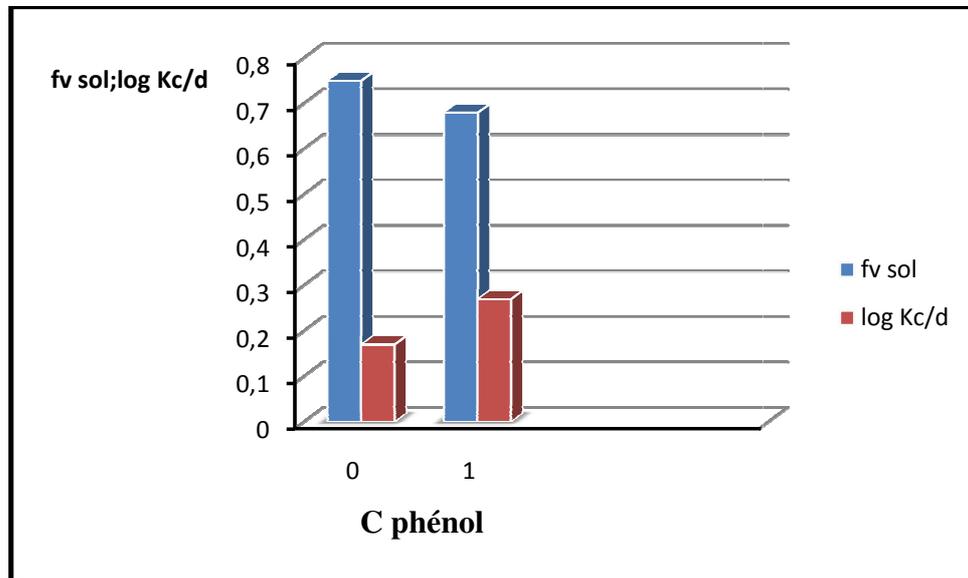
b) détermination du coefficient de partage $k_{P/D}$ et la fraction volumique f_v sol:

Figure 23 : la fraction volumique et le coefficient de partage en fonction de différentes concentrations du phénol

Sur cette Figure, nous pouvons observer que l'élévation de phénol abaisse la fraction volumique de la phase sol alors que le pourcentage d'extraction augmente.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Pourchez.J, Aspect physico-chimique de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire]-thèse de Doctorat (ENSM de St-Etienne)(2006).
- [2] Mata J.P, *Journal of Colloid and Interface science* 230(2008) [275-282]
- [3] Tanaka. R; Meadows. J ; Phillips. G.O ; Williams. P.A. *Carbohydr. Polym.* 1990 12, 443.
- [4] Landoll, L.M.J. *Polym. Chem.* 1982, 20, 443.
- [5] Schulz, D.N.; Kaladas, J.J.; Marner, J.J.; Pace, S.J.; Schulz, W.W. *Polymer* 1987,28, 2110.
- [6] Beaudoin.E, Hiorns. R.C, Borisov.O, François.J. *Langmuir*, 2003, n°19, pp. 2058-2066.
- [7] Dai.S, Tam.K.C, Jenkins R.D, *Macromolecules*, 2001, n°34, pp. 4673-4675.
- [8] Kujawa.P, Audibert-Hayet.A, Selb.J, Candau.F, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, n°42, pp.
- [9] LUTZ P.J, Polymérisation en milieu hétérogène, de macromonomères de polyoxyde d'éthylène linéaires ou à structure en étoile, hydrogels. Applications biomédicales. 30e Colloque Annuel du GFP, Paris, 21-23/11/2000.
- [10] Bromberg.L, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1998, n°37, pp. 4267-4274.
- [11] Iqrar Ahmad Khan et coll ; *Journal of Colloid and Interface Science* 359 (2011) 467-473

- [12] [Controlled Black Liquor Viscosity Reduction through Salting-in/ Joanna E. Roberts , Saad A. Khan, Richard J. Spontak/ AIChE Journal August 1996 Vol. 42, No. 8].
- [13] [Salting-in behavior of isotropic and anisotropic aqueous hydroxypropylcellulose solutions/Colloid Polym Sci 275:284-287 (1997).
- [14] [Novel Method Using a Temperature-Sensitive Polymer (Methylcellulose) to Thermally Gel Aqueous Alginate as a pH-Sensitive Hydrogel/ Biomacromolecules 2004, 5, 1917-1925 .
- [15] B.K. Roy, S.P. Moulik; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 203 (2002) 155–166
- [16] Haddou.B etcoll, Separation and Purification Technology. 50, 114–121, (2006).
- [17] Gunjan Verma et coll; / Journal of Colloid and Interface Science 359 (2011) 163–170
- [18] J.Mata et coll; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 245 (2004) 69–73
- [19] B. Bharatiya et coll; Journal of Colloid and Interface Science 320 (2008) 452–459

Conclusion générale

En conclusion, nous pouvons affirmer que le soluté : phénol est retenu dans les clusters hydrophobes grâce aux interactions hydrophobes entre le noyau benzénique du soluté et les chaînes hydrocarbonées de squelette cellulosique ; les liaisons hydrogènes initialement établies entre les molécules de phénol et celles de l'eau sont rompues à la synérèse. Cette observation corrobore les valeurs des fractions volumiques et les coefficients de partage déterminés. La fraction volumique gel la plus élevée permet d'extraire le plus de soluté.

Il faut aussi retenir deux points à propos du phénol: en premier lieu son caractère hydrophobe qui favorise l'obtention de valeurs de fraction volumique de sol plus faibles, ce qui mène à des valeurs de facteur de concentration et de coefficient de partage plus élevées, et, en second lieu ce même caractère doit conduire à des concentrations résiduelles très faibles en polymère en phase sol. L'évolution en croissance du coefficient de partage montre bien que le caractère hydrophobe du soluté est la propriété qui gouverne l'extraction.

Cependant, à ce stade de l'étude, il est encore trop tôt pour tirer de conclusions plus précises sur la performance du procédé notamment en fonction de la quantité initiale en polymère utilisé. Il est également préférable d'aborder d'une manière systématique l'effet des conditions de thermoséparation (température, cinétique du chauffage...) mises en jeu sur le rendement de l'extraction.



CONCLUSION
GENERALE