

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



Mémoire de projet de fin d'étude  
pour l'obtention du diplôme  
de master LMD

Spécialité : Matériaux et produits organique industriels

**Effet de sulfate de cuivre sur le comportement thermoassociatif d'éthers  
cellulosiques.**

**Application à la séquestration des ions cuivriques.**

**Réalisé par M<sup>elle</sup> :**

BOUDRAA Sarra


**Encadré par Mr :**

FETTAKA Mohamed

**Devant le membre des jurys :**

M <sup>f</sup> MOULAY Saad	Professeur
M <sup>f</sup> KHOUDJA Mohamed	Professeur
M <sup>f</sup> BOUTOUMI Hocine	MCA
M <sup>me</sup> HADJ ZIANE Amel	MCA
M <sup>f</sup> DJALAB Abd El-Kader	MAA

**Promotion 2012**



## Remerciements


En premier lieu, je tiens à remercier DIEU qui m'a donné la force et le courage pour terminer ce travail.

Je voudrais remercier mon promoteur M<sup>r</sup> FETTAKA MOHAMED pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses précieux conseils scientifiques.

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à tous les membres de jury qui ma ont honoré par leur présence.

Je tiens à remercier tous mes enseignants du département de chimie industrielle.

Enfin, je voudrais remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, surtout mon beau frère BOURIAH MOHAMED.

A decorative border of pink and orange flowers, including cherry blossoms and larger hibiscus-like flowers, frames the page.

## DEDICACE

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents.*

*Ma mère DAHBIA.*

*Mes sœurs.*

*Ma chère amie FATI.*

*Ma promotion de MPOI : IMENE, RADIA, SOUMIA,  
MIRA, HADJER.M, HADJER.E, ASMA.L, ASMA.A,  
HANANE, FAYÇAL, MOHAMMED.*

## ملخص:

في هذا العمل، تم دراسة سلوك الهيدروكسيبروبيلسيلوز و الميثيلسيلوز في الوسط المائي. وقد تم أيضا دراسة تأثير الملح المعدني كبريتات النحاس على تحولاتهما مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير الرقم الهيدروجيني. حاولنا استغلال ميزة الانفصال الحراري الخاصة بالهيدروكسيبروبيلسيلوز في التقاط وبالتالي القضاء على أيونات النحاس في الوسط المائي.

## Résumé :

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

L'exploitation des pouvoirs de thermoséparation inhérents à l'hydroxypropylcellulose ont été mis en œuvre pour une tentative de séquestration et par conséquent d'élimination des ions cuivriques en milieu aqueux. Un contrôle analytique a été réalisé par spectrophotométrie UV-Visible et spectrophotométrie d'absorption atomique.

## Abstract:

In this work , a study of the behavior of thermoassociative industrial such as polymers like hydroxypropylcellulose and methyl cellulose in aqueous media was performed. The effect of the presence of a metal salt such us copper sulfate on their phase transitions has been developed taking into consideration the pH stimuli.

A thermoseparation capacities of the hydroxypropylcellulose was exploited in the elimination of cupric ions in aqueous media. An analytical control was carried out by UV-Visible spectrophotometry and atomic absorption spectrophotometry.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Partie théorique</b> .....	4
<b>Chapitre 1 : Les polymères associatifs</b> .....	5
1.1 Les polymères hydrosolubles associatifs .....	6
1.2 Les différents types des polymères associatifs .....	7
1.2.1 Les polymères téléchéliques .....	7
1.2.2 Les polymères associatifs de type « peigne » .....	8
1.3 Les méthodes de synthèse des polymères associatifs .....	9
1.4 Les applications industrielles des polymères associatifs .....	11
1.5 Le comportement en solution des polymères associatifs .....	12
1.6 Les paramètres influençant les interactions hydrophobes des polymères associatifs .....	14
1.6.1 La température .....	14
1.6.2 Le gradient de cisaillement .....	15
1.6.3 L'ajout de sel .....	16
1.6.4 L'ajout de tensioactifs .....	16
1.7 Les éthers de cellulose .....	18
<b>Chapitre 2 : Procédés d'élimination des polluants</b> .....	21
2.1 Introduction .....	22
2.2 Pollution métallique .....	23
2.3 Les procédés de traitement des effluents industriels .....	24
2.3.1 Procédés biologiques .....	24
2.3.2 Procédés physico-chimiques .....	24
2.3.2.1 La flottation .....	25
2.3.2.2 La décantation .....	25
2.3.2.3 Les séparations membranaires .....	26
2.3.2.4 La coagulation-floculation .....	27
2.3.2.5 La précipitation .....	27

<b>Partie expérimentale</b> .....	29
<b>Chapitre 1 : Comportement physico-chimique de MC et de HPC</b> .....	30
1.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge des polymères utilisés .....	31
1.1.1 Caractérisation de la méthylcellulose .....	31
1.1.2 Caractérisation de l'hydroxypropylcellulose .....	32
1.2 Etude de Comportement physico-chimique de MC.....	33
1.2.1 Comportement de MC dans l'eau .....	33
1.2.2 Comportement de MC en présence du sulfate de cuivre .....	35
1.3 Etude de comportement physico-chimique de HPC.....	39
1.3.1 Comportement de HPC dans l'eau .....	39
1.3.2 Comportement de HPC en présence de sulfate de cuivre.....	40
<b>Chapitre 2 : Tentative de séquestration des ions cuivriques par des systèmes</b>	
<b>thermoassociatifs</b> .....	43
2.1 Introduction .....	44
2.2 Le comportement du cuivre en solution aqueuse .....	45
2.3 Effet du pH sur le comportement de HPC .....	46
2.3.1 Utilisation de solution tampon .....	46
2.3.2 Réalisation du milieu acide par acidification .....	51
<b>Conclusion générale</b> .....	53
<b>Référence bibliographique</b> .....	54
<b>Annexe</b> .....	56

# ***LISTE DES FIGURES***

## ***Partie théorique :***

### ***Chapitre 1 :***

Figure 1.1: L'effet hydrophobe et la notion des microdomaines hydrophobes.

Figure 1.2: Structure d'un polymère téléchélique.

Figure 1.3: Architectures possibles pour des polymères associatifs de type peigne.

Figure 1.4 : Représentation schématique de la concentration d'agrégation critique CAC.

Figure 1.5 : Les mécanismes d'association des systèmes téléchéliques.

Figure 1.6 : Effet de la température sur un PAA modifié avec 3 % de C18.

Figure 1.7 : Comportement d'une solution de polymère téléchélique sous cisaillement.

Figure 1.8 : Structure de la méthylcellulose.

Figure 1.9: Structure de la carboxyméthylcellulose.

Figure 1.10: Structure de l'hydroxypropylcellulose.

### ***Chapitre 2 :***

Figure 2.1 : Schéma de principe de séparation par flottation.

Figure 2.2 : Schéma de principe de l'osmose inverse.

Figure 2.3 : Schéma de principe de la coagulation-floculation.

## ***Partie expérimentale :***

### ***Chapitre 1 :***

Figure 1.1 : Les différentes formes des solutions de MC.

Figure 1.2 : Le comportement en phase de MC dans l'eau pure.

Figure 1.3 : Variation de point trouble de MC (0,5 g/L) en fonction de la concentration de  $\text{CuSO}_4$ .

Figure 1.4 : Comportement en phases de MC (4g/L) en présence du  $\text{CuSO}_4$ .

Figure 1.5 : Comportement en phases de MC (15 g/L) en présence du  $\text{CuSO}_4$ .

Figure 1.6: Schéma représentatif des phénomènes de trouble et de gélification de MC.

Figure 1.7 : Comportement en phase de HPC dans l'eau.

Figure 1.8 : Les différents états des solutions d'HPC lors de chauffage.

Figure 1.9 : Variation de point de trouble de HPC (0,5g/L) en fonction de la concentration de  $\text{CuSO}_4$ .

Figure 1.10: Comportement en phases de HPC (4 g/L) en présence du  $\text{CuSO}_4$ .

Figure 1.11: Comportement en phases de HPC (10 g/L) en fonction de la concentration de  $\text{CuSO}_4$ .

Figure 1.12 : Aspect macroscopique des solutions de HPC (15g/L).

Figure 1.13 : Mécanisme de précipitation de HPC.

## ***Chapitre 2 :***

Figure 2.1: Diagramme de Pourbaix pour le cuivre.

Figure 2.2 : Comportement en phase de HPC (10g/L) en fonction de la concentration de sulfate de cuivre (en milieu tampon pH=4).

Figure 2.3 : Aspects des solutions en déphasage pour le système HPC (10 g/L)- $\text{CuSO}_4$  (0,5%).

Figure 2.4 : Concentration des ions cuivriques en solution avant et après thermoséparation (milieu tampon).

Figure 2.5: Schématisation de phénomène de diffusion des complexes citrates / ions cuivriques dans la phase HPC.

Figure 2.6 : Concentration des ions cuivriques en solution avant et après thermoséparation (milieu acidifié)



## ***Introduction générale***

---

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

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

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

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

A l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. C'est dans cet esprit qu'on s'est fixé comme objectif de trouver un système qui pourra servir pour le développement d'une technique d'élimination des ions métalliques en milieu aqueux et notamment des effluents industriels. Notons que ces processus sont bien vus s'ils sont simples et performants.

Dans cette thématique, ce travail comprendra deux parties :

La première, en deux chapitres, 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. Dans un second chapitre, on citera les différentes méthodes de traitement des rejets industriels afin d'éliminer toutes sortes de polluants organique et inorganique.

La deuxième partie est la partie expérimentale. Elle comprend également deux chapitres ; l'un constitue une étude physico-chimique d'une méthylcellulose 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 cette étude. Les effets de la force ionique sont pris en compte par l'adjonction d'un sel métallique, à savoir le sulfate de cuivre. L'autre chapitre prend la forme d'une tentative de séquestration par thermoassociation des ions cuivriques en milieu aqueux par le biais d'un éther cellulosique.

## ***Partie théorique***

---

## ***Chapitre 1 :***

### ***Etude bibliographique sur les polymères associatifs.***

Dans ce chapitre, on se propose de développer une description des polymères associatifs en signalant les caractéristiques d'association et les principaux paramètres qui peuvent influencer ce phénomène. La dernière partie de ce chapitre est consacré à un passage en revue d'une famille importante des polymères associatifs qu'est la famille des éthers de cellulose.

### 1.1 Les polymères hydrosolubles associatifs :

Les polymères hydrosolubles associatifs sont des macromolécules amphiphiles constituées d'un squelette soluble dans l'eau et de groupes hydrophobes. Ils représentent une nouvelle classe de macromolécules importante d'un point de vue industriel. Ils possèdent des caractéristiques macroscopiques inhabituelles provenant de l'association intra et intermoléculaire de substituants hydrophobes [3] incorporés dans la chaîne macromoléculaire soit par greffage chimique [4] soit par copolymérisation [5]. Ces associations conduisent à la formation des micro-domaines hydrophobes (figure 1.1).

Les polymères hydrosolubles associatifs, présentent en milieu aqueux des propriétés rhéologiques originales. Ces propriétés sont à l'origine de nombreuses applications industrielles notamment en pharmacie, agro-alimentaire, cosmétique, peinture et pétrole, où des propriétés particulières comme un effet épaississant, gélifiant ou viscoélastique modulables en fonction de la température et de la présence d'additifs (sels ou tensioactifs) sont recherchées.

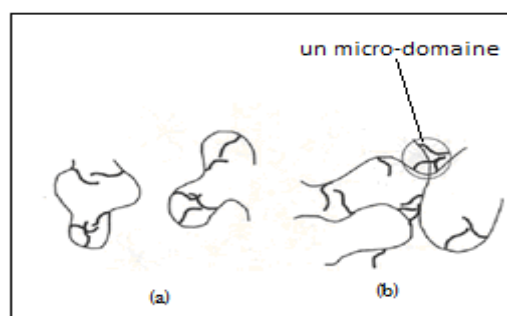


Figure 1.1: L'effet hydrophobe et la notion des microdomaines hydrophobes.  
(a): association intramoléculaire, (b): association intermoléculaire

L'épaississement et/ou la gélification des milieux aqueux par des polymères est depuis longtemps un important sujet de recherche, notamment dans le domaine de la cosmétique et de la pharmacie. L'obtention d'un effet d'épaississement intéressant par un polymère hydrosoluble suppose généralement une masse molaire élevée et un volume hydrodynamique important, et la gélification d'un milieu aqueux nécessite la formation d'un réseau tridimensionnel. L'utilisation de tels polymères de masse molaire très élevée pose cependant un certain nombre de problèmes tels que la texture peu agréable et la difficulté d'étalement des gels obtenus. Pour cette raison, le recours aux polymères associatifs avec des masses molaires plus faibles a constitué une solution de rechange.

## 1.2 Les différents types des polymères associatifs :

En fonction de l'architecture, on peut classer ces polymères en deux grandes catégories:

### 1.2.1 Les polymères téléchéliques

Se sont des polymères constitués d'une chaîne principale hydrophile généralement de faible masse molaire (5000 à 50000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dont les deux extrémités sont fonctionnalisées par des groupements hydrophobes (figure 1.2), constitués de chaînes alkyles de 8 à 18 atomes de carbone ou des groupements aromatiques.

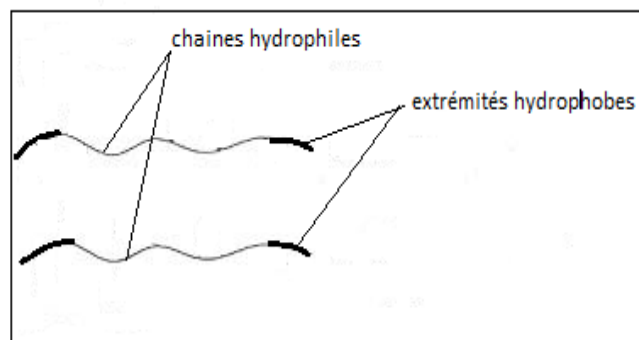
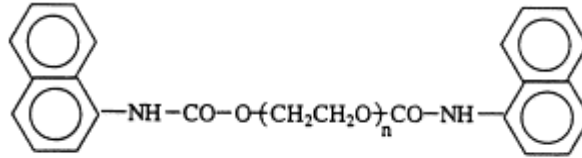


Figure 1.2: Représentation d'un polymère de type téléchélique.

Il s'agit principalement de dérivés du polyoxyéthylène (POE) [6]. Ils sont appelés HEUR (Hydrophobically modified Ethoxylated URethane) (ci-dessous) [7].



### 1.2.2. Les polymères associatifs de type « peigne » :

Ce sont des polymères sur lesquels les groupements hydrophobes sont greffés et répartis tout au long de la chaîne principale (figure 1.3) [8]. Généralement, la matière première qui doit subir l'hydrophobisation n'est qu'un polymère hydrosoluble. La manière avec laquelle se déroule le greffage des greffons hydrophobes donnerait des polymères alternés, en bloc, statistiques (avec ou sans espaceur) ou des copolymères en bloc.

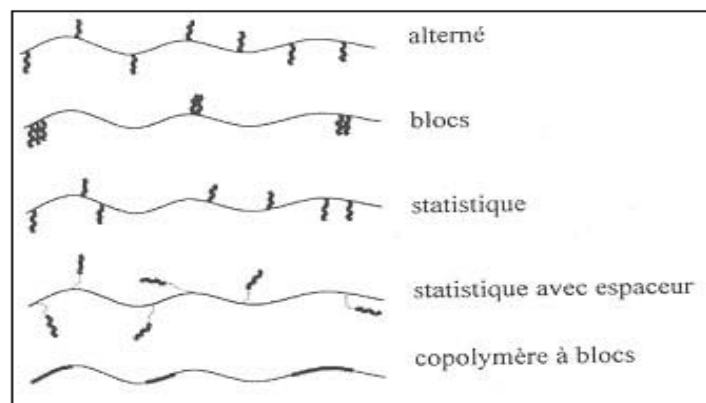


Figure 1.3: Architectures possibles pour des polymères associatifs.



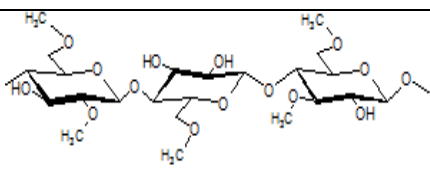
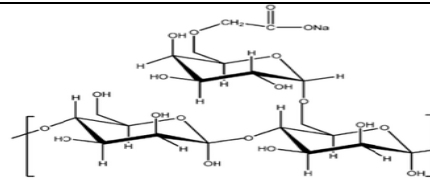
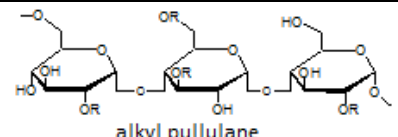
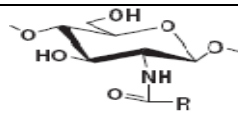
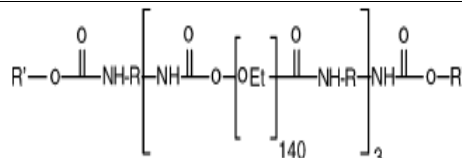
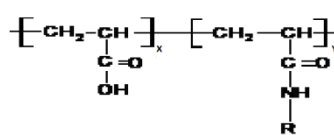
### **1.3 Les méthodes de synthèse des polymères associatifs :**

D'une manière générale, l'hydrophobisation des polymères hydrosolubles donne naissance aux polymères associatifs. La fixation de greffons hydrophobes à l'échelle industrielle est réalisée par les méthodes suivantes :

- Alkylation de polysaccharides : C'est le cas de la modification de la cellulose en hydroxyéthylcellulose par oxyéthylation ou l'hydroxypropylcellulose par oxypropylation. La synthèse s'effectue en solution ou en milieu hétérogène. Notons que l'alkylation de HEC et de HPC, avec des halogénures d'alkyle ou d'acyle peut être réalisée en milieux homogène et hétérogène.
- Copolymérisation hétérogène : C'est dans le cas de la copolymérisation de deux monomères dont l'un est hydrophobe et le second est soluble dans l'eau. Comme c'est le cas entre l'acrylamide et l'éthylphénylacrylamide [9].
- Copolymérisation en milieu micellaire : Cette voie consiste à copolymériser en solution aqueuse un monomère hydrophile et un comonomère hydrophobe solubilisé dans des micelles de tensioactif. La principale caractéristique de ce procédé est de conduire à des polymères amphiphiles d'architecture contrôlée et dans lesquels les unités hydrophobes forment des petits blocs répartis le long du squelette hydrosoluble [10].

Le tableau 1.1 regroupe la plupart des polymères associatifs les plus utilisés et leurs modes d'obtention respectifs.

Tableau 1.1 : Récapitulatif des précurseurs des principaux polymères associatifs.

Polymère	Mode de préparation	Charge	Exemples de structure
Dérivés de cellulose	Méthylation, oxyéthylation, oxypropylation	An ou neutre	 <p>méthyl cellulose MC</p>
Dérivés de guar	Carboxylation	An	 <p>carboxyméthyl guar CMG</p>
Dérivés de pullulane	Alkylation	Neutre	 <p>alkyl pullulane</p>
Chitosane	Acylation	Neutre	 <p>Acyl chitosan</p>
HEUR	Copolymérisation	Cat, neutre, ampholyte	
PAA Modifié	Copolymérisation (micellaire et non micellaire)	Neutre, An	 <p>PAA/PAM</p>

#### **1.4 Les applications industrielles des polymères associatifs :**

Suite au grand nombre de travaux effectués sur les polymères associatifs, ils ont été classés comme structures amphiphiles apparentés aux tensioactifs. Une tendance mondiale s'est orienté alors à les appliquer dans tous les domaines jusque là réservés aux tensioactifs. Notons que les polymères associatifs présentent l'avantage d'être des entités plus biocompatibles et moins bio-résistants que les surfactants. Quoique leurs possibilités d'application ne cessent d'occuper de plus en plus de terrain dans le domaine industriel, on tentera de les résumer dans ce qui suit :

- Application comme agents conditionneurs de cheveux dans la fabrication de shampoing, et de teintures pour cheveux.
- Formulation des produits cosmétiques et pharmaceutiques pour retarder le vieillissement de la peau
- Favorise la mixture des mélanges de polymères incompatibles.
- Modification des propriétés de surface de certains matériaux.
- Stabilisation des systèmes colloïdaux et dispersés.
- Récupération assistée du pétrole.
- Intérêt particulier dans le domaine médical pour la recherche des systèmes transporteurs de médicament.
- Traitement des eaux polluées par concentration des substances organiques hydrophobes.

### 1.5 Le comportement en solution des polymères associatifs :

Les polymères associatifs présentent des propriétés intéressantes en solution aqueuse, grâce aux chaînons hydrophobes. Ils s'associent entre eux pour minimiser leur contact avec le solvant.

A faible concentration, les associations des greffons hydrophobes s'effectuent souvent au sein d'une même chaîne (associations intramoléculaires) et induisent sa compaction. A plus forte concentration, les associations des greffons hydrophobes s'effectuent entre plusieurs chaînes (associations intermoléculaires) ; cela peut conduire à former un réseau physique (gel).

Dans le cadre de l'étude des polymères associatifs en solution, il est important de bien préciser le domaine de concentration dans lequel les analyses sont réalisées. Comme schématisé sur la figure 1.4, il existe deux principaux régimes de concentration séparés par la concentration d'agrégation critique (CAC), dans lesquels des effets antagonistes sont attendus.

Pour  $C_p < CAC$ , le système est en régime dilué et les interactions potentielles entre groupements associatifs sont très majoritairement intramoléculaires. La mise en œuvre de ce type d'associations conduit à une contraction de la chaîne (diminution de la viscosité de la solution).

A  $C_p = CAC$ , les chaînes macromoléculaires commencent à se recouvrir et s'interpénétrer : c'est le début du régime semi-dilué.

Pour  $C_p > CAC$ , l'interpénétration des chaînes macromoléculaires augmente et les associations intermoléculaires dominent alors le comportement en solution. Dans ces conditions, la proximité des chaînes permet d'étendre le processus associatif à longue portée avec la formation d'un réseau transitoire (gel physique).

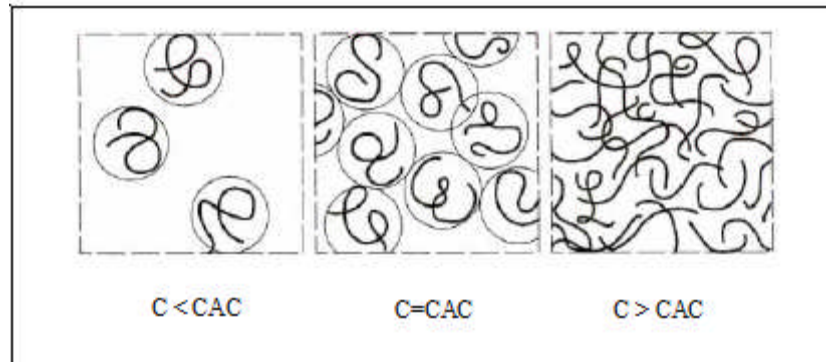


Figure 1.4 : Représentation schématique de la concentration d'agrégation critique CAC séparant les domaines dilué ( $C_p < CAC$ ) et semi-dilué ( $C_p > CAC$ ).

L'agrégation de macromolécules diffère selon la structure du polymère associatif.

Dans le cas de polymères téléchéliques, le mécanisme d'association est simple comme l'illustre la figure 1.5. L'agrégation débute par un arrangement en micelle dit en fleur qui s'oriente vers un arrangement en agrégats.

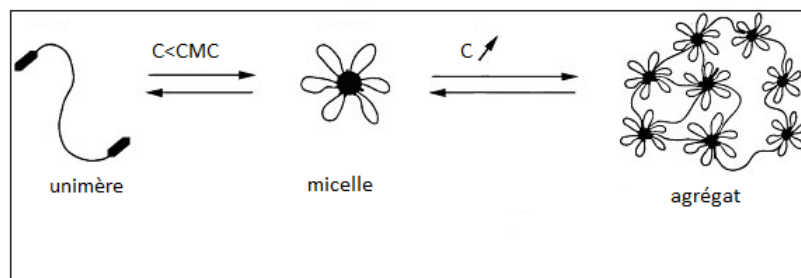


Figure 1.5 : Les mécanismes d'association des systèmes téléchéliques. [11]

Les modèles d'association des polymères associatifs en peigne sont beaucoup plus complexes que ceux des polymères téléchéliques. Les comportements possibles sont multiples et dépendent de divers paramètres comme la concentration, le taux d'hydrophobe, et l'architecture des macromolécules [12].

## 1.6 Les paramètres influençant les interactions hydrophobes des polymères associatifs:

Comme nous avons dit précédemment, l'auto-association se fait soit par des liaisons intramoléculaires ou des liaisons intermoléculaires. La préférence entre un type ou l'autre de liaisons dépend de la concentration en polymère et des caractéristiques structurales de la macromolécule comme la nature et la quantité de groupements hydrophobes. D'autres paramètres influencent ce phénomène d'auto-association. Il s'agit de :

### 1.6.1 La température :

Les études effectuées jusqu'à présent sur le comportement des polymères associatifs en fonction de la température démontrent qu'il y a pratiquement toujours diminution de l'associativité par augmentation de la température [13]. Des mesures de fluorescence sur des polyacrylamides alkylés ont confirmé la diminution du nombre de microdomaines d'associations hydrophobes lorsque la température augmente [14]. Dans le cas des poly(acide acrylique) associatifs on observe aussi une diminution de la viscosité lorsque l'on augmente la température, mettant en évidence la diminution de l'efficacité des associations interchaînes, comme nous le montre la figure 1.6. Les rares cas où la viscosité augmente avec la température sont ceux où il y a des unités formant des liaisons hydrogène avec l'eau, ce qui conduit à un caractère hydrophobe accru par la destruction des liaisons hydrogène avec la température.

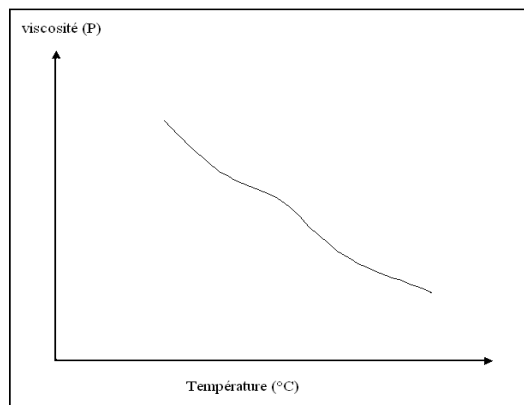


Figure 1.6 : Effet de la température sur un PAA modifié avec 3 % de C18 [14].

### 1.6.2 Le gradient de cisaillement :

Plusieurs études ont montré que le comportement des polymères associatifs est influencé par le gradient de cisaillement [15]. Prenant l'exemple des polymères téléchéliques de type HEUR, leur comportement sous cisaillement est présenté dans la figure 1.7 et présente trois régimes :

- A faible taux de cisaillement, la viscosité de la solution est indépendante du taux de cisaillement, le comportement est newtonien.
- Au taux de cisaillement intermédiaires, la solution montre le comportement rhéoépaississant.
- Finalement au taux de cisaillement élevé, le comportement rhéofluidifiant apparaît.

Le régime de rhéoépaississement observé avant le rhéofluidification, est généralement expliqué par une orientation des chaînes de polymère dans l'écoulement et une réorganisation des groupements hydrophobes au sein des agrégats hydrophobes, afin de former davantage d'associations interchaîne.

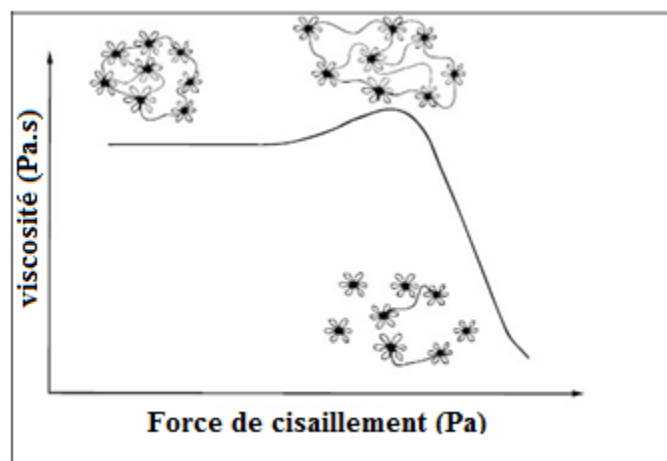
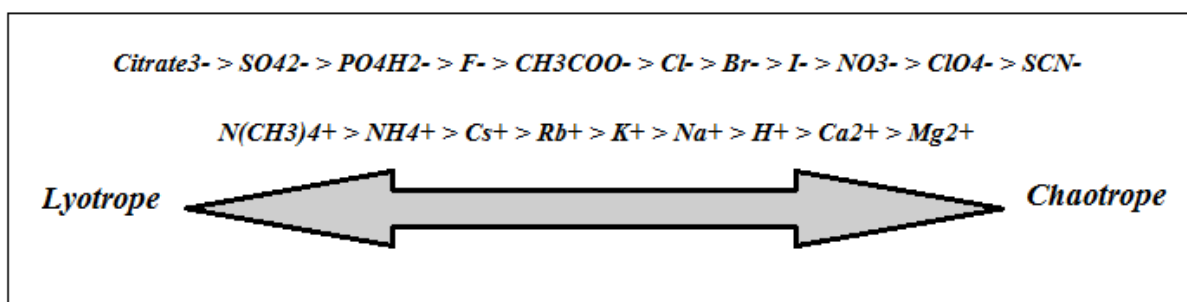


Figure 1.7 : Comportement d'une solution de polymère téléchélique sous cisaillement [15].

### 1.6.3 L'ajout de sel :

Depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, l'effet de la nature de l'anion du sel sur le comportement des polymères en solution a été mis en évidence. Franz Hofmeister en 1988 a démontré que la solubilité des protéines (polymères associatifs non encore élucidés) dépendait de la nature de l'électrolyte présent dans le milieu solubilisant d'une part et de la nature de l'anion de l'électrolyte utilisé :



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 à droite de Cl<sup>-</sup> 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.

### 1.6.4 L'ajout de tensioactifs :

Depuis longtemps, les chimistes ont commencé à s'intéresser à l'assemblage des molécules et les liaisons intermoléculaires après avoir longtemps porté leurs intérêts aux atomes et les liaisons covalentes. Ceci était dû à l'émergence de molécules « clés » appelées tensioactives conduisant à des systèmes moléculaires organisés (SMO). Ces derniers sont un édifice multimoléculaire ou agrégat caractérisé par des interactions moléculaires faibles entre les molécules qui constituent par exemple : les micelles, les émulsions, les microémulsions, les mousses ou les vésicules.



Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les petites molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces et les macromolécules leurs propriétés rhéologiques. Lorsqu'elles coexistent dans un milieu, ces deux espèces peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques supplémentaires au système ou bien au contraire causer des problèmes indésirables. [16]

L'utilisation des mélanges tensioactif / polymère peut être exploitée dans le contrôle du comportement de phases, des propriétés interfaciales ou bien dans la formation de réseaux moléculaires dues aux associations établies entre les molécules de tensioactifs et celles du polymère.

L'application la plus étudiée de ce type de mélanges est la réalisation d'une texture convenable par effet de gélification, les polymères à texture hydrophiles étant de très bons épaississants. Inversement, les polymères à caractères hydrophobes, beaucoup moins soluble dans l'eau, peuvent être solubilisés par l'incorporation d'un tensioactif.

Les complexes tensioactif / polymère ont montré un certain pouvoir de solubilisation de solutés à des concentrations remarquablement plus faibles que celles nécessaires en cas d'utilisation du tensioactif seul [16]. L'efficacité de ces complexes diffère quantitativement de celle des micelles conventionnelles. En d'autres termes, la capacité de solubilisation, qui n'est autre que le nombre de molécules solubilisées par molécule de tensioactif, va s'accroître.

En plus, le comportement interfacial de ces mélanges va contribuer à la stabilisation des suspensions. L'incorporation d'un polymère peut éliminer le tensioactif de la surface ou bien exalter son adsorption aux interfaces [16]

### **1.7 Les éthers de cellulose :**

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

Les éthers de cellulose sont des dérivés de la cellulose, ils sont obtenus par éthérisation de la molécule de cellulose, la rendant alors soluble et lui conférant des propriétés épaississantes intéressantes. Les propriétés sont très variables d'une substance à l'autre et sont étroitement reliées au degré de substitution.

Les groupements hydroxyles (-OH) de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner les éthers de cellulose (-OR). Selon le type d'éther de cellulose recherché, les réactifs sont des halogénoalcanes, des époxydes ou des acides carboxyliques halogénés.

Parmi les dérivés de la cellulose, on cite la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose.

La méthylcellulose (figure 1.8) est obtenue par la transformation de cellulose à l'aide de soude caustique et de chlorure de méthyle (degré de substitution: env. 2; teneur en groupement méthoxyle: 27 à 32%). Elle est soluble dans l'eau froide, elle donne des solutions très visqueuses une fois diluée dans l'eau.

La méthylcellulose est utilisé dans la préparation des peintures et badigeons de chaux, ainsi que des mortiers ou des stucs à la chaux. C'est un adjuvant et un rétenteur d'eau. Il est également employé comme résine pour la fabrication des gouaches traditionnelles ainsi que pour la préparation des couleurs vinyliques et acryliques.

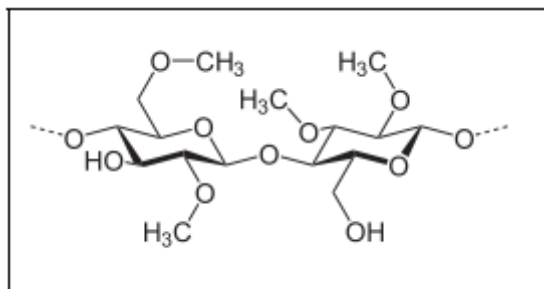


Figure 1.8 : Structure de la méthylcellulose.

La carboxyméthylcellulose (figure 1.9) est obtenue par la transformation de cellulose à l'aide de soude caustique et d'acide monochloracétique. Des degrés de substitution pouvant atteindre 0,95 sont appropriés pour les denrées alimentaires.

La carboxyméthylcellulose est très hygroscopique. Elle est tout indiquée contre la sécheresse oculaire, elle est utilisée encore comme additif alimentaire (E466).

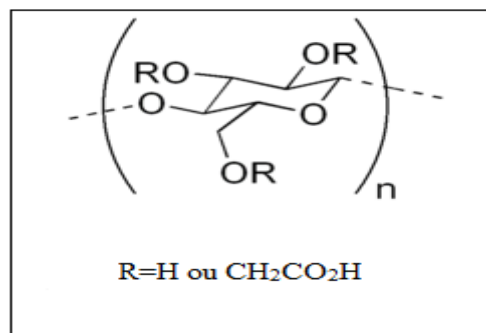


Figure 1.9: Structure de la carboxyméthylcellulose.

L'hydroxypropylcellulose (figure 1.10) contient une substitution hydroxypropylique préparée à partir de cellulose par traitement alcalin et oxyde de propylène. C'est un polymère non ionique, soluble dans l'eau. Utilisée en ophtalmologie sous forme d'insert oculaire pour œil sec, aussi utilisée comme excipient dans l'industrie pharmaceutique (enrobage des comprimés), cosmétique, alimentaire (émulsifiant, épaississant) et préparation de céramiques.

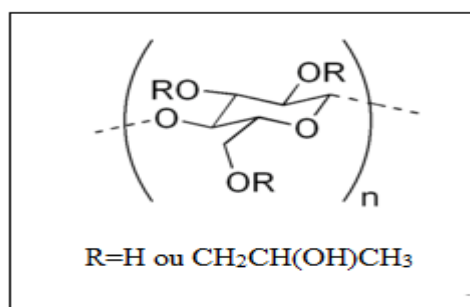


Figure 1.10: Structure de l'hydroxypropylcellulose.

Une très large place est réservée dans la littérature aux travaux ayant un rapport avec l'effet des sels inorganiques (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ...) et additifs organiques (urée, citrates de sodium, tartrates de sodium...) sur le comportement en solution des polymères associatifs. Toutefois, les effets des sels métalliques tels que Cu(SO<sub>4</sub>), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> restent non élucidés. Pour cette raison, on s'est proposé de reprendre les transitions de phase de certains éthers de cellulose mais en présence d'un sel métallique hydrosoluble tel que le sulfate de cuivre.

Vu que le caractère associatif des polymères associatifs pourrait dégager une thermoséparation suite à une thermoassociation, une étude de l'éventualité de séquestration d'ions métalliques par ce procédé a été envisagée. Ainsi, la seconde partie de cette étude bibliographique concernera à passer en revue les différentes méthodes connues dans l'élimination des métaux en milieu aqueux.

## ***Chapitre 2 :***

### ***Procédés d'élimination des polluants***

## 2.1 Introduction :

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.

Les activités industrielles peuvent être considérées comme responsables d'une partie importante des polluants organiques et métalliques présents dans l'eau. 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.

Les polluants sont les produits qui ont des effets biologiques significatifs y compris pour de petites concentrations. Ce sont les produits qui diffusent facilement dans l'air, qui sont très solubles dans l'eau ou encore qui ont une fâcheuse tendance à s'accumuler facilement dans les organismes vivants. Ce sont encore les produits non biodégradables. Etant donné la grande variété de polluants organiques, par exemple les dérivés phénoliques et les composés hydroxylés et aminés.

Aujourd'hui on sait que les pollutions industrielles mettent gravement en danger toute la planète au travers de ses trois composantes : atmosphérique (air, climat), hydrosphérique (eaux douces et marines, eaux souterraines) et lithosphérique (sols et sédiments). En effet les activités industrielles peuvent être considérées comme responsables d'une partie importante des polluants organiques et métalliques présents dans l'eau.

La présence des métaux dans l'eau est certainement le cas le plus intéressant parmi les problèmes posés par la pollution de l'environnement.

## 2.2 Pollution métallique :

Désignés communément sous le terme "métaux lourds" bien que tous ne soient pas considérés comme tels, les micropolluants métalliques, présents dans l'eau sous forme d'électrolytes et généralement ciblés dans le cadre réglementaire, sont essentiellement le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol, minerais), proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses (traitements de surface, galvanoplastie, hydrométallurgie, industries minière, chimique, pétrochimique, pharmaceutique, etc.). Cette pollution pose un problème particulier car les métaux et leurs sels ne sont pas biodégradables.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Douze métaux sont concernés [17] : Aluminium, Arsenic, Cadmium, Chrome, Nickel, Cuivre, Etain, Fer, Manganèse, Mercure, Plomb et Zinc. Même à l'état des traces (mesurées en  $\mu\text{g/L}$ ), ils ont des effets toxiques sur l'homme, qui sont à l'origine de troubles divers : neurologiques, rénaux, cardiovasculaires, gastro-intestinaux, circulatoires, altérations osseuses, anémies, cancers, etc., mais aussi des effets écologiques plus ou moins marqués sur les organismes aquatiques supérieures (poissons) mais aussi sur les micro-organismes (protozoaires, bactéries) et sur le phytoplancton (algues microscopiques). Il est donc fondamental de s'efforcer de réduire la concentration des polluants métalliques.

A cause de cette forte toxicité, les industries doivent traiter leurs rejets pour réduire la concentration des polluants métalliques dans l'eau.

## **2.3 Les procédés de traitement des effluents industriels:**

Les méthodes de traitement des effluents industriels sont variées selon le type d'activité industrielle, la nature et les caractéristiques des polluants présentés dans ces effluents. Les procédés de traitement des rejets industriels sont très nombreux, ils sont classés en procédés biologiques et en procédés physico-chimiques.

### ***2.3.1 Procédés biologiques :***

Les traitements biologiques ont pour but d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes hétérotrophes, des bactéries qui utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie.

En effet les micro-organismes sont utilisés pour transformer la matière organique des effluents. C'est principalement les produits qui contiennent du carbone et de l'azote qui sont visés. Ils peuvent aussi modifier la matière minérale sans que cela soit forcément recherché.

Les procédés de traitement biologique sont nombreux : bassin d'aération suivi d'un clarificateur, bassin d'aération séquencée, disques biologiques, biofiltres, ...

### ***2.3.2 Procédés physico-chimiques***

Les filières physico-chimiques utilisent des moyens physiques (décantation, flottation filtres et membranes...) et/ou des produits chimiques tels que des coagulants ou des flocculants (coagulant : sels de fer ou d'aluminium, flocculant : polyélectrolytes).

L'exploitation de ces procédés est en général plus coûteuse et ils produisent davantage de boues. Leur principal avantage réside dans leur réponse pratiquement immédiate à toute variation importante de charge.

Elles sont utilisées pour certains effluents industriels dont les composés ne peuvent pas être dégradés facilement par des bactéries.



Les principales méthodes sont décrites ci-dessous :

### 2.3.2.1 La flottation :

La flottation consiste à former des amas de particules qui ont une densité inférieure à celle de l'eau et qui vont donc se retrouver en surface.

La flottation est utilisée pour éliminer les graisses par exemple (dégraissage), des floes, pour séparer et récupérer des fibres en papeterie, épaissir des boues de station d'épuration (diminuer leur teneur en eau)...

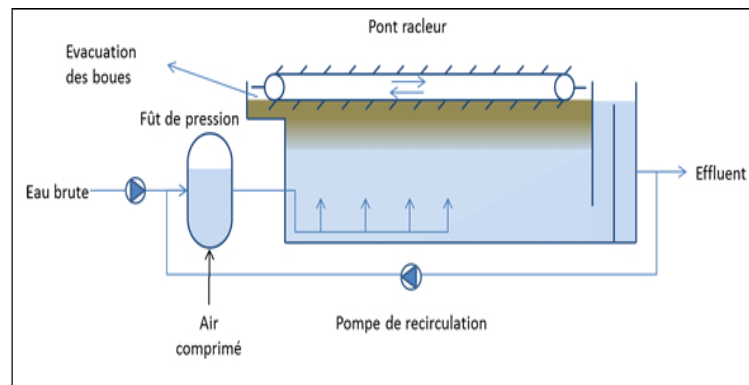


Figure 2.1 : Schéma de principe de séparation par flottation.

### 2.3.2.2 La décantation :

Une particule ou un agrégat qui a une densité supérieure à celle de l'eau va tomber au fond. On dit qu'elles décantent. Certaines particules peuvent décanter naturellement, d'autres nécessitent l'addition de produits qui vont les relier entre elles.

On récupère donc en fond de récipient les particules solides qui ont été séparées de l'eau à traiter. L'eau résiduelle contient alors principalement les colloïdes et la matière dissoute. Ces particules décantées forment des boues.

2.3.2.3 Les séparations membranaires :

L'utilisation de membrane ayant des pores de plus en plus petits permettent de pousser très loin le seuil de séparation de la matière pour aller jusqu'à la rétention de molécules et de sels. Ces membranes peuvent être composées de matières organiques ou minérales. Les micro-organismes ayant une taille supérieure à  $0,1 \mu\text{m}$ , le passage de l'eau à travers une membrane ayant un seuil de coupure inférieur conduit à une stérilisation de l'eau.

Les principales technologies membranaires sont : l'osmose inverse(OI), la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF) et la microfiltration (MF).

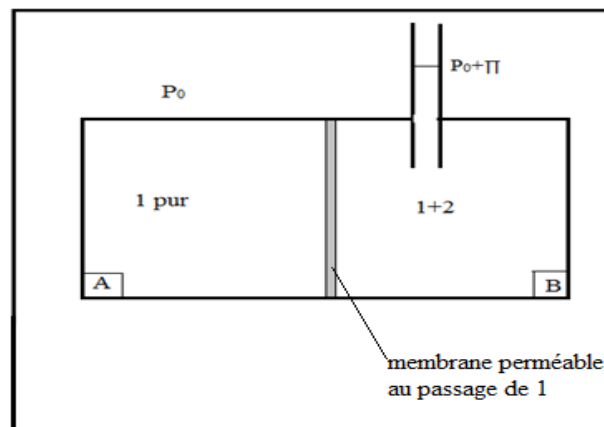


Figure 2.2 : Schéma de principe de l'osmose inverse.

Lorsque deux compartiment (notés A et B), l'un contenant une solution de 1 pure et l'autre contenant une solution de 1 contenant du 2 dilué sont séparées par une membrane perméable uniquement au passage de 1, on a un déséquilibre de potentiel chimique. On a donc évolution du système, avec migration des espèces selon les potentiels décroissants, jusqu'à un nouvel état d'équilibre, dans lequel B aura une surpression  $\Pi$ .

#### 2.3.2.4 La coagulation-floculation :

Lorsque des particules sont trop petites ou trop légères par exemple pour décanter ou être filtrée seule (colloïdes, petites matières en suspension), on peut les aider en ajoutant un produit coagulant qui va réduire les forces de répulsions électrostatiques (coagulation) permettant ainsi aux particules de se rapprocher entre elles pour former des micro-flocs puis des flocons plus volumineux (floculation) qui eux pourront décanter (figure 2.3). Cette dernière étape peut être facilitée par l'addition d'un produit de floculation.

Les coagulants sont généralement de cations trivalents (fer, aluminium) et les produits de floculation sont des polymères minéraux (silice activée), des polymères naturels (amidon alginates) ou des polymères de synthèse.

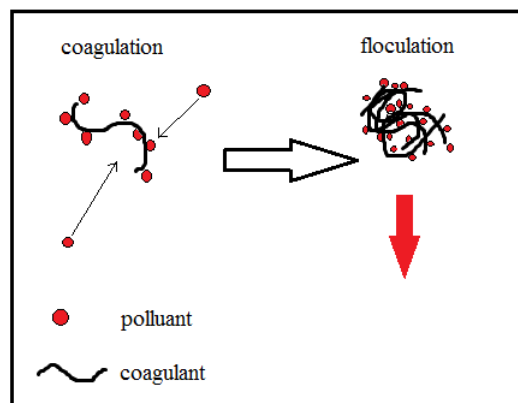


Figure 2.3 : Schéma de principe de la coagulation-floculation.

#### 2.3.2.5. La précipitation :

Elle consiste à faire réagir deux produits ensemble (molécules solubles avec des éléments polymères...) pour les rendre insolubles. Cette technique est appliquée à l'élimination du calcium, du magnésium, des métaux, des sulfates chlorures. Elle a une très grande importance pour l'élimination des phosphates.

Le tableau 2.1 regroupe l'application de quelques polymères hydrosolubles dans la séquestration d'ions métalliques par la méthode précipitation.

Tableau 2.1 : Interactions ions métalliques – polymères hydrosolubles selon la méthode LPR

PHS	Ions métalliques	pH	Références
Polyacrylamide (PAM)	Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	5, 7	[20]
Polyacide acrylique (PAA)	Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	5	[19]
Polyéthylèneimine (PEI)	Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	3, 5, 7	[18]
Polyallylamine (PALA)	Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	1, 3, 5, 7	[21]
Polydialkyl diméthylammonium chloride) PDDA	Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	1, 3, 5, 7	[22]

## ***Partie expérimentale***

---

## ***Chapitre 1 :***

***Comportement physico-chimique de la  
méthylcellulose et de l'hydroxypropylcellulose.***

## 1.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge des polymères utilisés :

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes les plus répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation et élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales liaisons chimiques présentes dans l'échantillon.

On a utilisé un spectromètre FTIR à transformée de fourier de marque Shimadzu 8900. Des pastilles dans KBr ont été moulées à des concentrations massiques à 2% en éthers de cellulose. Les spectres infrarouges présentent globalement des bandes d'absorption très distinctes et caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Il s'agit principalement des bandes d'élongation (O-H) à environ  $3500\text{ cm}^{-1}$  et les bandes de vibration C-O-C à environ  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

### 1.1.1 Caractérisation de la méthylcellulose (MC):

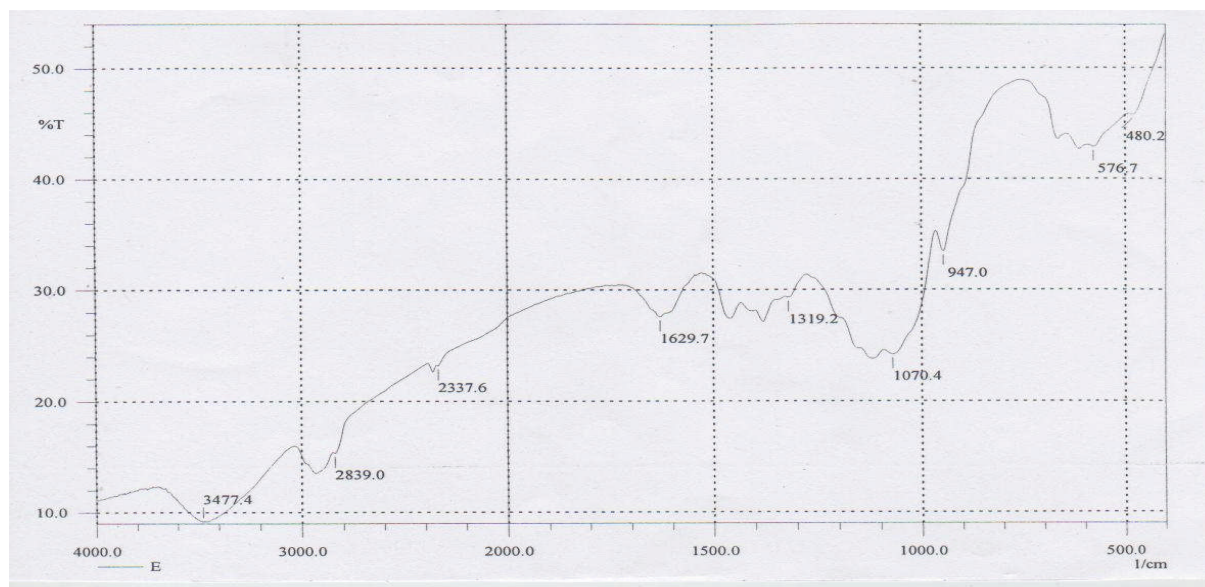


Figure : Spectre IR de la méthylcellulose.

A  $3477\text{ cm}^{-1}$  correspond la vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles, suivie par celle des liaisons C-H à  $2839\text{ cm}^{-1}$ .

### 1.1.2 Caractérisation de l'hydroxypropylcellulose (HPC):

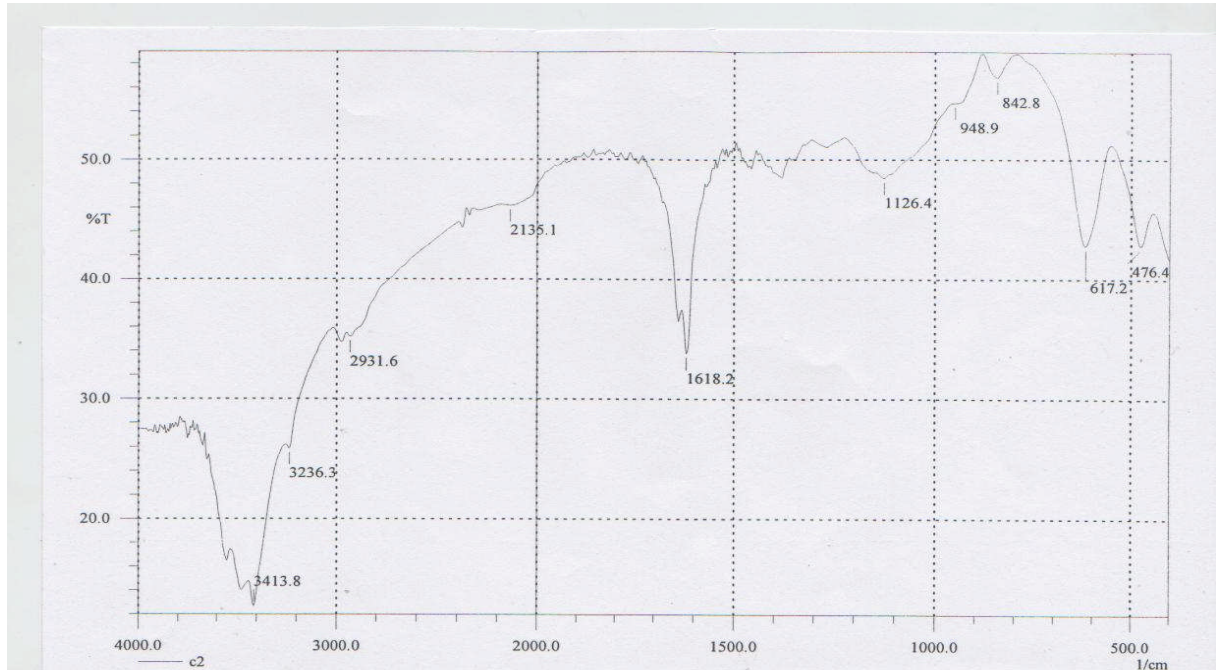


Figure : Spectre IR de l'hydroxypropylcellulose.

Une vision comparative entre les deux spectres (MC et HPC) laisse dégager une différence des intensités normalisées des bandes (O-H) avec celles de (C-H). Ceci revient à la structure même de HPC qui doit plus hydroxylée que celle de MC. En plus, la bande existant à 1618 cm<sup>-1</sup> et qui est attribué dans la littérature à des vibrations de liaisons O-H propres à des molécules d'eau, qui montre un caractère plus hygroscopique de HPC comparé à celui de MC [27].



Dans ce chapitre on a tenté d'étudier le comportement physico-chimique de deux éthers de cellulose, à savoir la méthylcellulose (MC) et l'hydroxypropylcellulose (HPC), dans l'eau premièrement, ensuite en présence d'un sel métallique de notre choix.

Le sel choisi est le sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ).

Le mode opératoire consiste d'abord à préparer les solutions de sel dans l'eau pure, à différentes concentrations, ensuite en fait dissoudre le polymère, dans ces solutions, par agitation pendant 24 heures. Après l'agitation on laisse les mélanges se reposer à  $5^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Après repos des mélanges, on note les changements de l'aspect des solutions correspondantes avec l'augmentation de la température.

## **1.2 Etude du comportement physico-chimique de MC :**

### **1.2.1 Comportement de MC dans l'eau :**

On a choisi d'étudier le comportement d'une solution aqueuse de la méthylcellulose avec trois concentrations : 0,5 g/L, 4 g/L et 15 g/L. Le comportement de ce polymère varie avec la concentration.

A faible concentration (0,5 g/L), la température de trouble est de  $67^\circ\text{C}$ .

A moyenne concentration (4 g/L), le trouble à lieu à  $64^\circ\text{C}$ , en chauffant plus, un nouveau phénomène apparaît : la synérèse. La synérèse est un mélange de phase binaire constitué d'une phase solution et d'une autre phase gel. Elle est également désignée par la désignation : sol-gel.

A concentration élevée (15 g/L), la température de trouble diminue jusqu'à  $55^\circ\text{C}$ . A ce régime, la formation du gel mou à  $62^\circ\text{C}$  remplace la phase sol-gel.

La figure 1.1 présente, à l'échelle macroscopique, les différents phénomènes mentionnés précédemment.

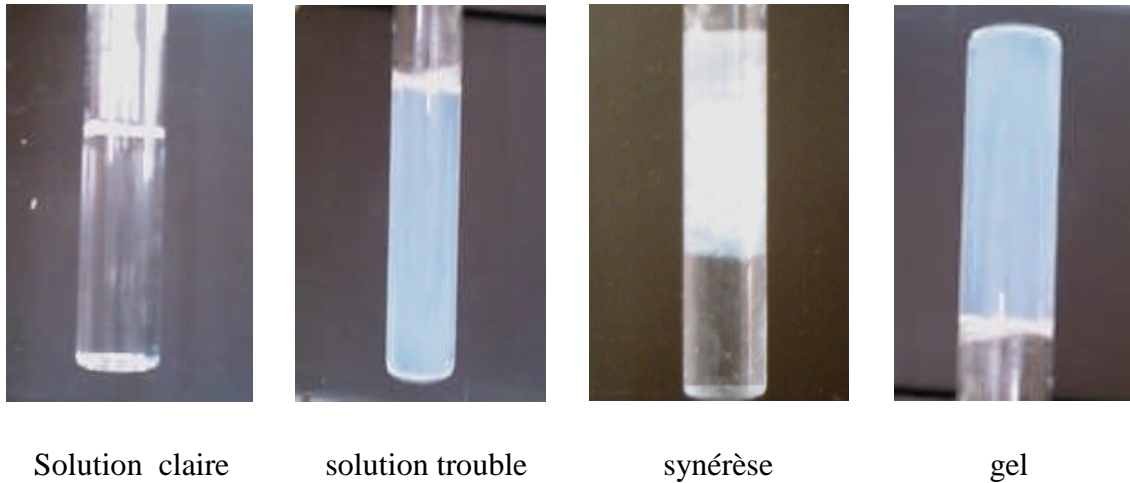


Figure 1.1 : Les différentes formes des solutions de MC.

Comme la montre la figure 1.2, la température de trouble diminue en élevant la concentration de polymère. En effet, lorsqu'on augmente la concentration du polymère la quantité du solvant diminue, alors les macromolécules se déshydratent à des températures plus faibles.

A 4g/L, la formation de la synérèse est due au recouvrement des macromolécules mais qui reste insuffisant pour gélifier toute la solution.

A 15g/L, les macromolécules sont suffisamment présentes dans la solution pour former un réseau tridimensionnel. A noter que toutes ces transformations sont réversibles.

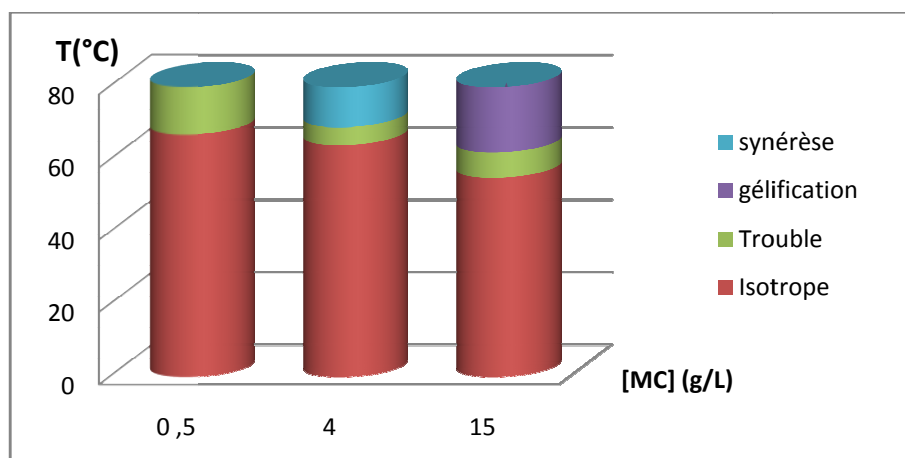


Figure 1.2 : Le comportement en phase de MC dans l'eau pure

### 1.2.2 Comportement de MC en présence du sulfate de cuivre :

Le comportement des éthers de cellulose a été largement étudié [2,23], esselés ou en présence de différents additifs (sels minéraux, molécules organiques...). Toutefois, les études systématiques en présence de sels métalliques restent non suffisamment abordées. Pour cette raison on a essayé de faire une étude sur le comportement de MC et d'HPC en présence de sulfate de cuivre.

En plus, le choix des dérivés cuivriques a été dicté par l'application des dérivés de cuivre dans l'industrie approximative. En effet, les industries régionales des petites entreprises telles que la galvanisation des métaux ou l'utilisation des pigment en papeterie libère de grandes quantités d'eau chargées de traces de cuivre.

#### ❖ [MC]= 0,5 g/L :

Les mesures des températures de transition de solutions de MC à 0,5 g/L à différentes concentrations de  $\text{CuSO}_4$  ont été réalisées et délimitées visuellement. A ce régime de concentration, seulement des phénomènes de trouble ont été détectés.

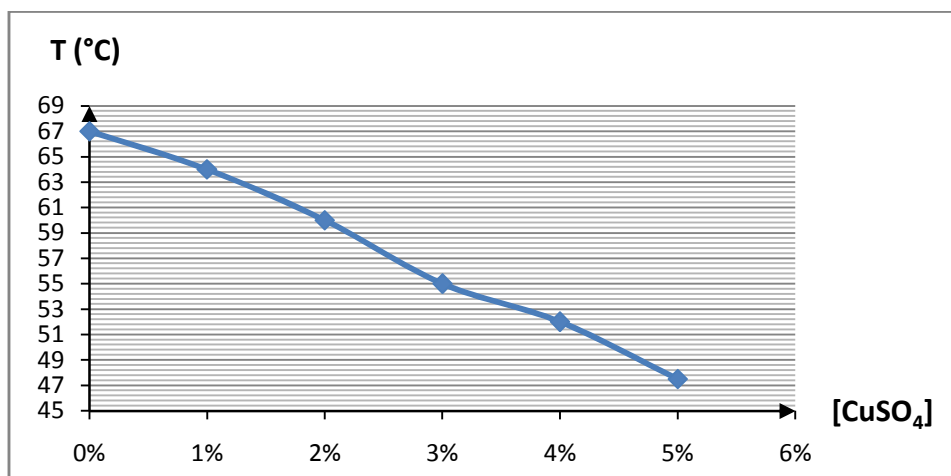


Figure 1.3 : Variation de point trouble de MC (0,5 g/L) en fonction de la concentration de  $\text{CuSO}_4$ .

A faible concentration en polymère, le sulfate de cuivre se montre comme un sel lyotrope. Il cause un abaissement des températures de trouble considérable en fonction de sa concentration (figure 1.3). Etant donné que le trouble des solutions de MC est attribué dans la littérature au renforcement des interactions hydrophobes, alors le sulfate de cuivre doit renforcer cette tendance. Les points de trouble peuvent chuter de 20°C en présence de 5% de CuSO<sub>4</sub>.

❖ [MC]= 4g/L :

Dans ce régime, en plus du phénomène de trouble, des solutions biphasiques sol-gel sont observées. La figure 1.4 rapporte les plages de transition thermiques de MC en fonction de la concentration de CuSO<sub>4</sub>.

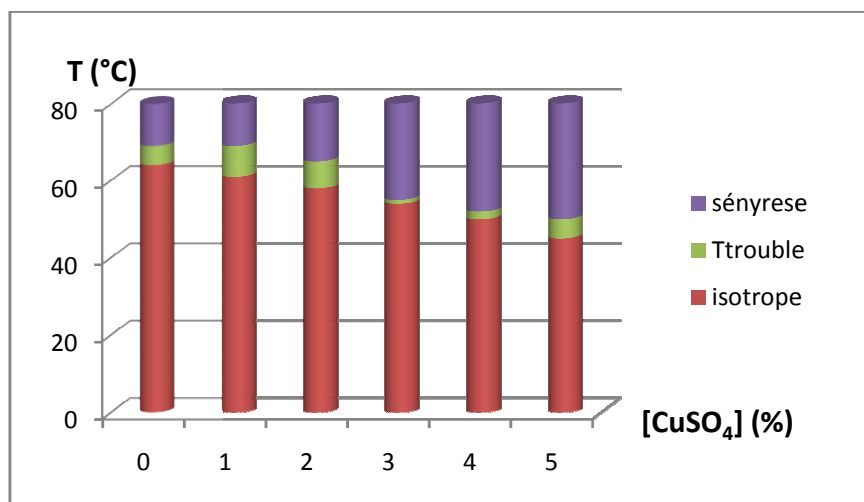


Figure 1.4 : Comportement en phases de MC (4g/L) en présence du CuSO<sub>4</sub>.

A 4 g/L, le comportement en phase de MC montre un nouveau état de transition qui n'est autre que la synérèse. Cet état de phase n'est pas observé en milieu dilué. On pense que c'est le recouvrement des chaînes macromoléculaire qui va assurer une proximité des chaînes hydrophobes. Celle-ci sera suffisante pour commencer à établir des connexions entre les chaînes macromoléculaires.

Cependant le réseau établi par ces interactions n'est pas suffisant pour occuper toute la solution. Ainsi, la partie de la solution riche en polymère subira une gélification par contre le reste constituera la phase liquide. Les taux d'abaissement des températures de transition sont proportionnels aux concentrations du sel. Ceci a été noté pour le milieu dilué.

❖ [MC]= 15 g/L :

De la même manière que précédemment, des mesures de températures de transition ont été accomplies. Pour une concentration en MC équivalente à 15g/L et située dans le régime concentré.

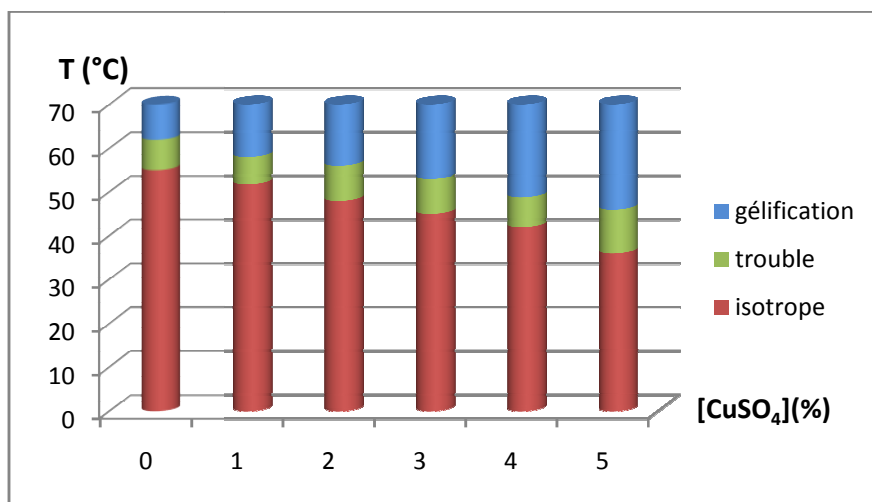


Figure 1.5 : Comportement en phases de MC (15 g/L) en présence du CuSO<sub>4</sub>.

A 15 g/L, l'augmentation de la température fait apparaître au delà du trouble le phénomène de gélification. L'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires en milieu concentré aux basses températures est responsable de l'établissement d'un réseau tridimensionnel d'interactions hydrophobes et causera une gélification.

L'effet de sulfate de cuivre est similaire à tous les sels lyotropes largement étudiés et rapportés par la littérature [2].

➤ **Interprétation :**

La figure suivante représente le mécanisme de trouble et de gélification de la méthyle cellulose. Le phénomène de trouble est traduit par le début de connexions entre les chaînes macromoléculaire, lorsque la température augmente ces jonctions deviennent plus importantes, les macromolécules sont enchevêtrée, il se forme alors le gel.

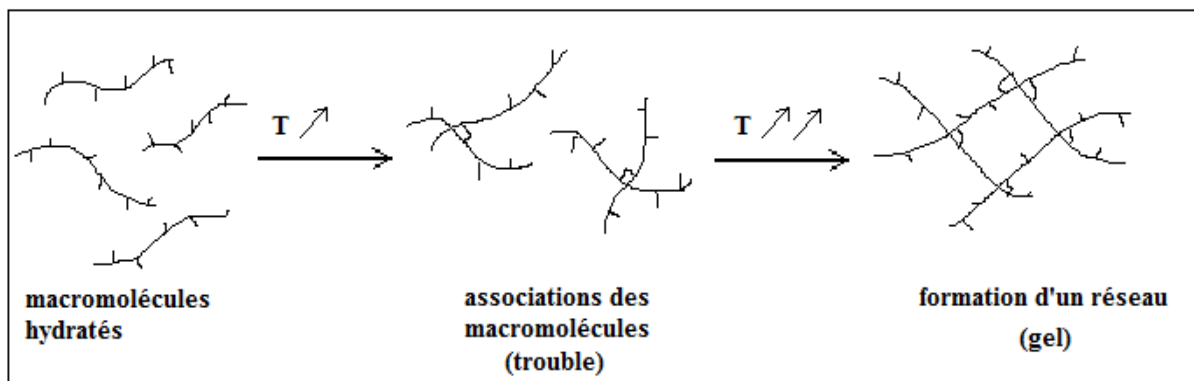


Figure 1.6: Schéma représentatif des phénomènes de trouble et de gélification de MC.

Les abaissements des températures de transition en présence le sulfate de cuivre sont du au degré de solvation des anions sulfate. Celles-ci sont classés d'après Hofmeister (partie théorique) comme des anions lyotrope, ils sont très solvaté par rapport aux anions chaotrope, ils attirent plus d'eau et par conséquent aident à la déshydratation des macromolécules.

Après avoir étudié le comportement de MC, on est passé au cas de HPC. Le comportement de celle-ci en solution est différent de celui de MC. Lors des préparations des solutions correspondantes, il s'est avéré que HPC se solubilisait plus rapidement mais sans que ses textures soient aussi visqueuses que celles de MC.

### 1.3 Etude de comportement physico-chimique de HPC :

#### 1.3.1 Comportement de HPC dans l'eau :

Afin d'étudier le comportement de HPC dans l'eau, en suivant le même protocole que précédemment, on a préparé des solutions pour différentes concentrations (0,5 g/L, 4g/L et 10 g/L). Ensuite on a fait passer les échantillons à des cycles de chauffage dans un bain thermostaté. Les résultats sont regroupés dans la figure suivante :

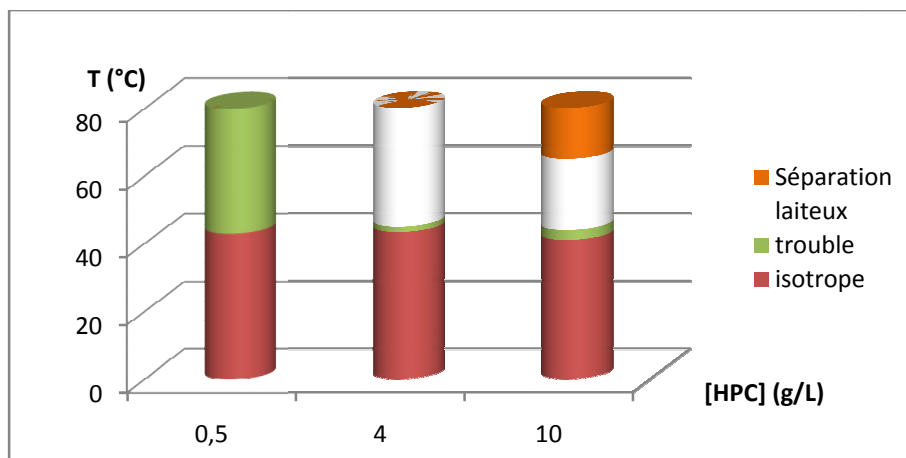


Figure 1.7 : Comportement en phase de HPC dans l'eau.

Les premières constatations laissent entrevoir des transitions se produisant à des températures plus faibles comparés à celles enregistrées pour MC. En plus, un nouveau comportement en phase est noté, à savoir la thermoséparation non observée dans le cas de MC (figure 1.7).

En résumé, à faible concentration (0,5g/L), il n'y a que la transition isotrope-trouble. Alors qu'à 4g/L, une accentuation du trouble pourrait aboutir à une phase laiteuse pouvant être accompagné par une légère précipitation. Enfin, à une concentration élevée (10 g/L), les températures de trouble diminuent clairement et la précipitation est plus considérable ; le déphasage est mis en évidence.

Ainsi, la diminution des points de trouble et l'importance de la phase précipitée sont proportionnelles à la concentration du polymère.

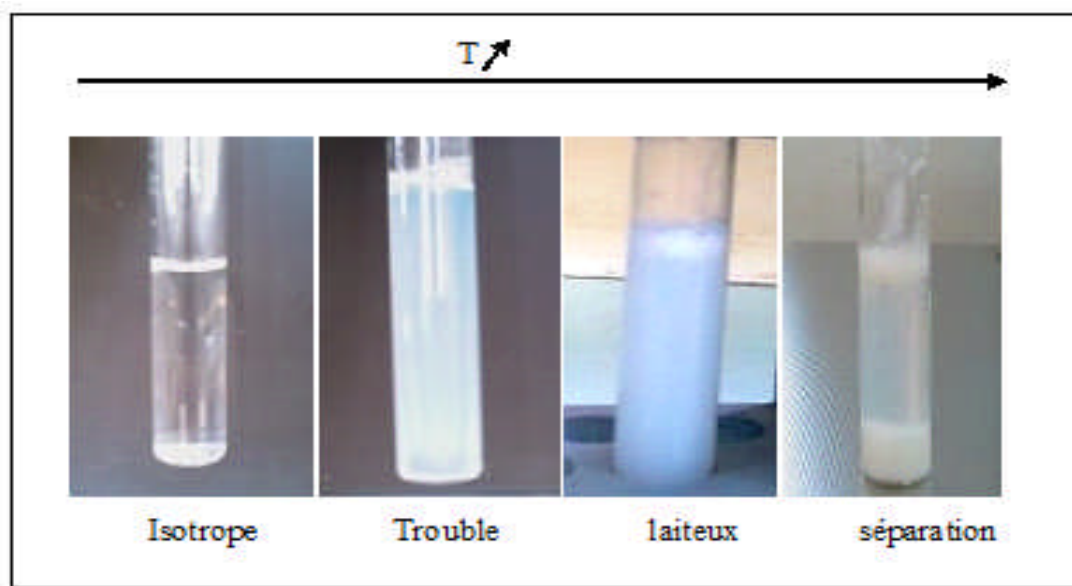


Figure 1.8 : Les différents états des solutions d'HPC lors de chauffage.

### 1.3.2 Comportement de HPC en présence de sulfate de cuivre :

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

#### ❖ [HPC]= 0,5 g/L :

A cette concentration, il apparaît (figure 1.9) que le sulfate de cuivre se présente comme un sel lyotrope. Il sera responsable de la diminution de toutes les températures de trouble des solutions envisagées.

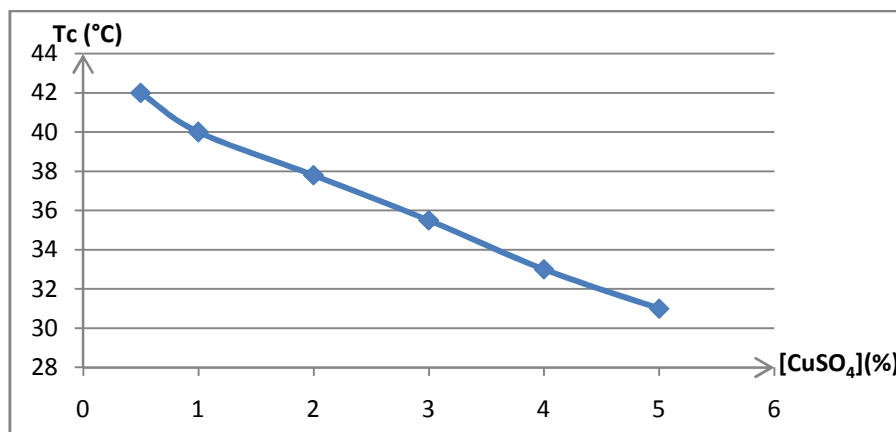


Figure 1.9 : Variation de point de trouble de HPC (0,5g/L) en fonction de la concentration de CuSO<sub>4</sub>.



❖ [HPC]= 4 g/L :

A 4g/L, de nouveaux comportements en phase sont enregistrés. En plus de trouble, apparait une phase laiteuse, suivi d'une précipitation ensuite une séparation de phase (la phase inférieure est riche en polymère tandis que la phase supérieure est riche en eau).

La figure 1.10 rapporte l'effet de la concentration en  $\text{CuSO}_4$  sur les températures de transition suscitées.

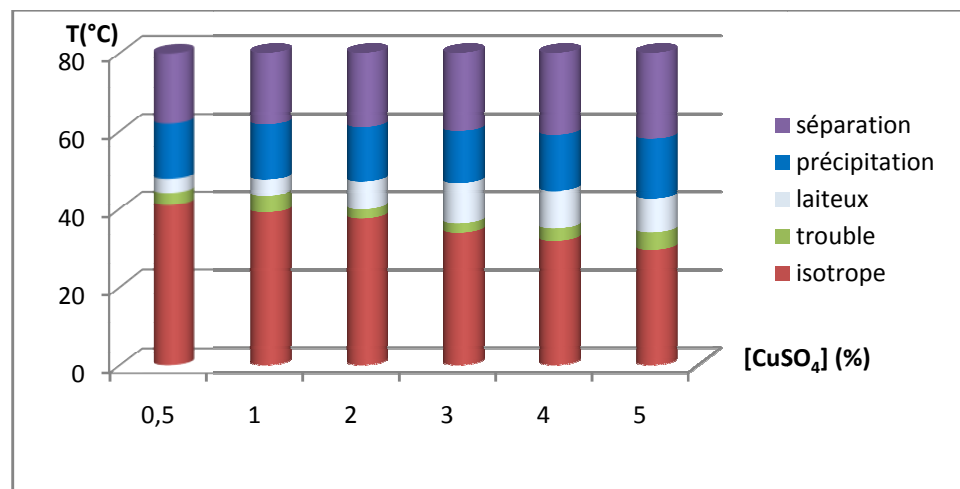


Figure 1.10: Comportement en phases de HPC (4 g/L) en présence du  $\text{CuSO}_4$ .

❖ [HPC]= 10 g/L :

En milieu concentré les mêmes phénomènes sont enregistrés (figure 1.11)

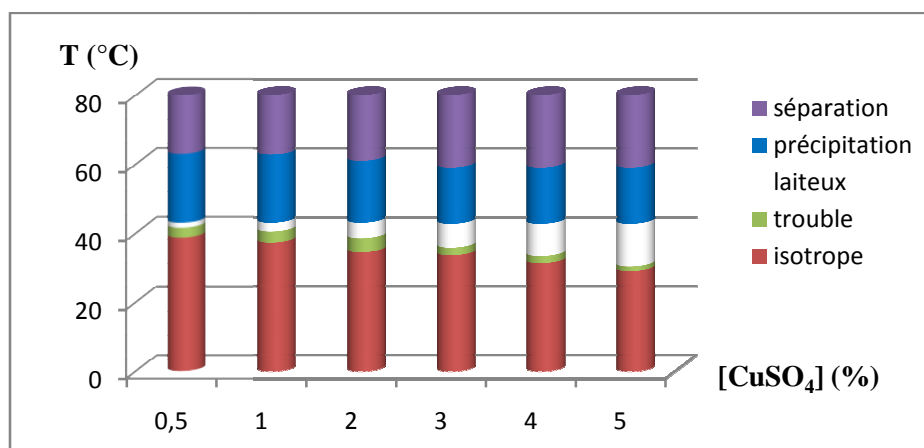


Figure 1.11: Comportement en phases de HPC (10 g/L) en fonction de la concentration de  $\text{CuSO}_4$ .

Notons que l'importance de la phase riche en polymère au-delà du déphasage est proportionnelle à la concentration initiale du polymère en question. Par ailleurs, le refroidissement des solutions est accompagné par une pseudo-gélification de la phase inférieure riche en matière active (figure 1.12). Notons que la texture de la phase précipitée après refroidissement est grandement influencée par la présence de  $\text{CuSO}_4$ .



Figure 1.12 : Aspect macroscopique des solutions de HPC (15g/L)  
(De gauche à droite 0,5-5%  $\text{CuSO}_4$ )

A l'issu des résultats obtenus, il est possible que la précipitation de l'hydroxypropylcellulose est la résultante d'une agrégation à deux niveaux. Le premier correspond au passage des macromolécules d'un état solvaté 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 précipitante (figure 1.13).

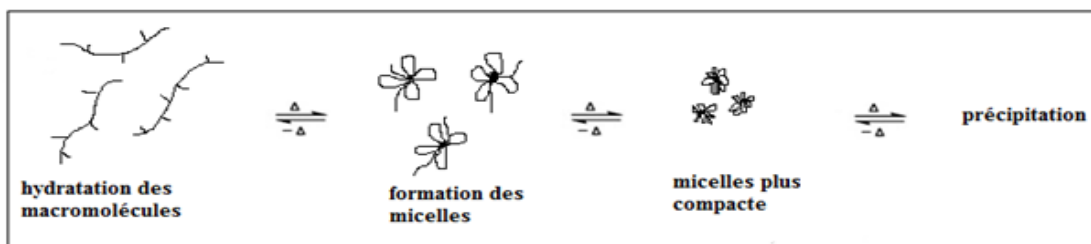


Figure 1.13 : Mécanisme de précipitation de HPC.

Le caractère thermoassociatif de HPC, en présence du  $\text{CuSO}_4$  nous a laissé perplexe envers une application de ce phénomène dans la séparation des ions cuivriques. En effet, la thermoséparation de HPC pourrait être exploitée dans la migration sélective d'ions métalliques vers l'une des deux fractions engendrées lors du déphasage.

**Chapitre 2 :**

**Application : Tentatives de  
séquestration des ions cuivriques par des  
systèmes thermoassociatifs.**

Dans ce chapitre, on va tenter de trouver une méthode pour éliminer les ions cuivriques en solution aqueuse en utilisant l'HPC tout en adoptant les résultats trouvés dans le chapitre précédent.

## **2.1 Introduction :**

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie. Toutes ces activités industrielles sont responsables à la majeure partie de cuivre présente dans les eaux.

Le cuivre est un poison pour l'homme, à plus forte dose, il peut entraîner une saturation du foie, suivie d'une libération de cuivre dans le sang, qui entraîne une phase hémolytique (destruction prématurée des globules rouges), pouvant mener à la mort.

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  étant un poison violent pour les micro-organismes, ils sont utilisés comme fongicides, pesticides, voire antibactériens. On peut citer par exemple l'utilisation de la bouillie bordelaise dans le domaine viticole ou la destruction d'algues proliférant dans la Méditerranée.

Pour ces raisons, les eaux fluviales ne doivent pas dépasser un certain seuil de concentration en cuivre. Le seuil pour les rejets industriels a été fixé depuis 2001 à 2mg/L. On voit donc que mesurer et surtout éliminer le cuivre en milieu aqueux est un enjeu important. Pour une meilleure élimination de ce polluant, il faut une bonne compréhension du comportement de cuivre en solution aqueuse.

## 2.2 Le comportement du cuivre en solution aqueuse :

L'oxyde cuivreux,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , est insoluble dans l'eau. En revanche, le cuivre est légèrement soluble dans l'acide dilué et lentement soluble dans l'eau ammoniaquée. Les formes  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{CuCl}_2$  sont solubles dans l'eau [25].

L'ion  $\text{Cu}^+$  est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures. L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques (surtout avec les groupes  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$  et  $-\text{OH}$ ) [25].

D'une manière générale, le cuivre est plus soluble et plus mobile à des pH inférieurs à 5 [26]. Les diagrammes de Pourbaix (figure 2.1) relatifs à l'effet du pH sur la nature des ions en présence au sein des solutions aqueuses considérées a été toujours un document de base pour le traitement des solutions riches en ions métalliques. En ce qui nous concerne, les milieux acides ( $\text{pH} < 5$ ) sont propices pour l'existence des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Par conséquent, on choisira comme pH de référence la valeur 4, où la probabilité d'existence du cuivre sous forme d'ions cuivriques est maximale.

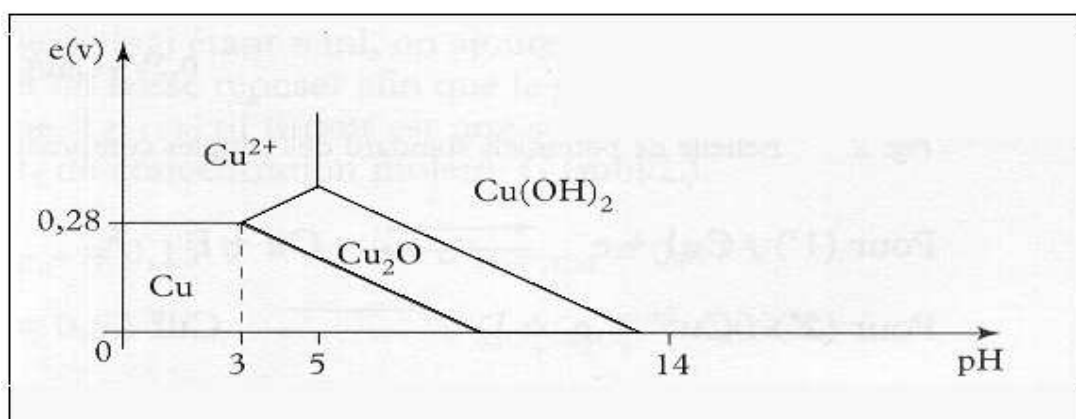


Figure 2.1: Diagramme de Pourbaix pour le cuivre.

Dans cette étude, il est question de la mise en solution des polymères associatifs en milieu chargé en espèces ioniques sensibles au pH. Ceci mérite une examinaison de l'effet du pH sur leur comportement en solution car si les polymères neutres sont connus comme étant insensibles au pH, des interactions sont toujours possibles en raison du caractère associatif accompagnant leurs structures amphiphile.

### **2.3 Effet du pH sur le comportement de HPC :**

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 soit par l'ajout d'un acide approprié (acidification), soit par l'usage d'une solution tampon dans la gamme du pH exigé.

#### **2.3.1 Utilisation de solution tampon :**

Face à un polymère thermosensible tel que l'HPC et afin de minimiser les stimulus pouvant influencer son comportement en milieu acide et en présence de  $\text{CuSO}_4$ , on a préféré utilisé de solutions tampon (pH=4). Celle-ci a été choisie à base de citrate pour des raisons de limitation de la toxicité du système étudié. Sa composition comprend principalement : l'acide citrique, l'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique.

La concentration en matière active a été fixée à 10 g/L. A cette concentration appartenant au régime concentré, la thermoséparation est effective. On œuvre à des concentrations en  $\text{CuSO}_4$  variant entre 0,1 et 1% (m/m). Cette nouvelle gamme de concentrations en sels est appliquée exclusivement en milieu tampon.

Dans la figure 2.2 sont regroupées les différentes températures de transition relatives aux propriétés associatives de HPC déjà citées dans la partie précédente.

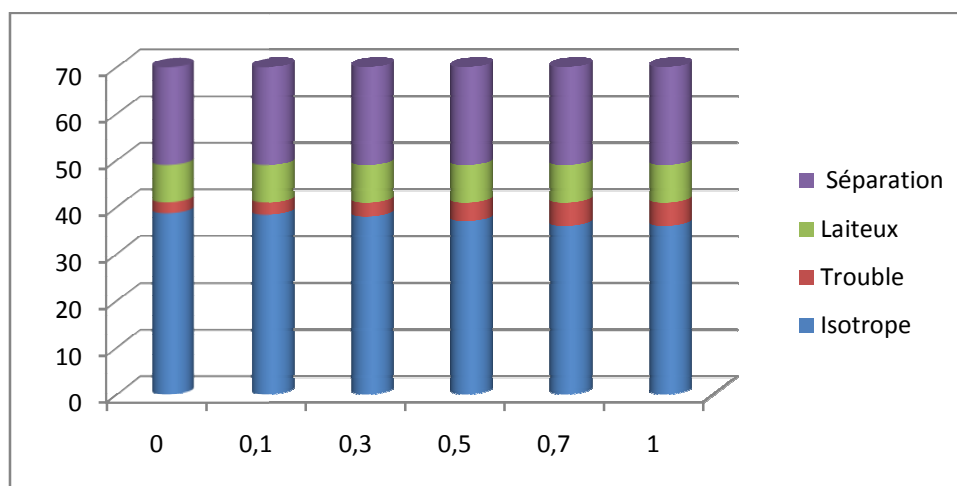


Figure 2.2 : Comportement en phase de HPC (10g/L) en fonction de la concentration de sulfate de cuivre (en milieu tampon pH=4).

Dans la gamme des concentrations de sels abordée, il paraît que les plages de transition de HPC ne sont pas affectées par la présence du sel. Cependant, leur comparaison avec celles correspondant au milieu neutre présente juste une dissimilitude des aspects des phases thermo-séparées en jeu.



Après thermoséparation.



Après refroidissement.



Figure 2.3 : Aspects des solutions en déphasage pour le système HPC (10 g/L)-CuSO<sub>4</sub> (0,5%).

En milieu tampon, les phases riches en polymère après thermoséparation tout en gélifiant subiront un gain de coloration au refroidissement. Ce phénomène n'apparaît aucunement en milieu neutre ; la phase liquide se décolore comparée à celle correspondant au milieu neutre. Ceci peut être dû à une diffusion des ions cuivriques dans la phase précipitée.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, on a utilisé une méthode d'analyse spectroscopique, à savoir la spectroscopie UV-Visible.

➤ **Détermination de la concentration des ions cuivriques restant dans le surnageant par spectrométrie UV-Visible:**

Avant tout on a réalisé une courbe d'étalonnage pour permettre de mesurer les concentrations des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les échantillons.

L'absorbance maximale est obtenue pour une longueur d'onde de 761 nm avec une solution de  $\text{CuSO}_4$  à 0,1%.

On a pris un seul échantillon de la gamme précédente de concentration en sel de 0,5%. Rappelons que la concentration de HPC est de 10g/L. A l'aide de la courbe d'étalonnage on a mesuré la concentration des ions cuivriques résiduelle. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

[HPC]	Avant thermoséparation		Après thermoséparation	
	$[\text{CuSO}_4]_0$	Abs	$[\text{CuSO}_4]_r$	Abs
10g/L	0,5%	0,598	0,22%	0,273
15g/L	0,5%	0,598	0,1%	0,135



La figure suivante montre l'effet de la thermoséparation sur la quantité des ions cuivriques présents en solution.

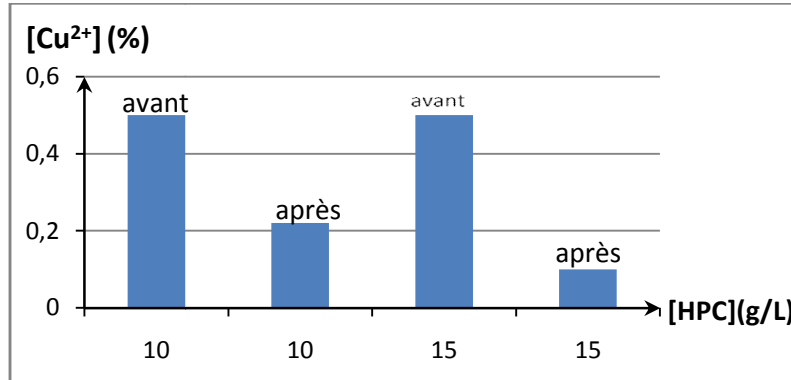


Figure 2.4 : Concentration des ions cuivriques en solution avant et après thermoséparation (milieu tampon).

Afin de mieux apprécier quantitativement la fraction des ions métalliques migrant vers la phase gel, il est de coutume de l'exprimer en pourcentage d'élimination de l'entité séquestrée.

➤ *Calcul de pourcentage d'élimination (E%) :*

Il est défini comme suit :

$$E\% = \frac{[CuSO_4]_0 - [CuSO_4]_r}{[CuSO_4]_0} \times 100$$

$[CuSO_4]_0$  : concentration initiale du sel.

$[CuSO_4]_r$  : concentration résiduelle dans la phase sol.

Soit :

Pour  $[HPC] = 10 \text{ g/L}$  →  $E\% = 56\%$

Pour  $[HPC] = 15 \text{ g/L}$  →  $E\% = 80\%$

Alors, les solutions les plus riches en polymère vont nous amener à une meilleur élimination des entités cuivriques de la phase sol.

➤ **Interprétation des résultats :**

La littérature est abondante dans le sens de la confirmation de l'existence des complexes Métal -Citrates [24]. Plusieurs travaux se sont intéressés à la mise en évidence de ces complexes par spectroscopie UV-visible notamment. L'association en plus de macromolécules à caractère associatif et son effet sur la solubilité de ces complexes n'a pas été soulevée.

La figure 2.5 reprend les changements de coloration des différentes phases après thermoséparation. Le refroidissement des solutions en déphasage entrainerait une diffusion de la couleur bleue vers la phase gélifiée.

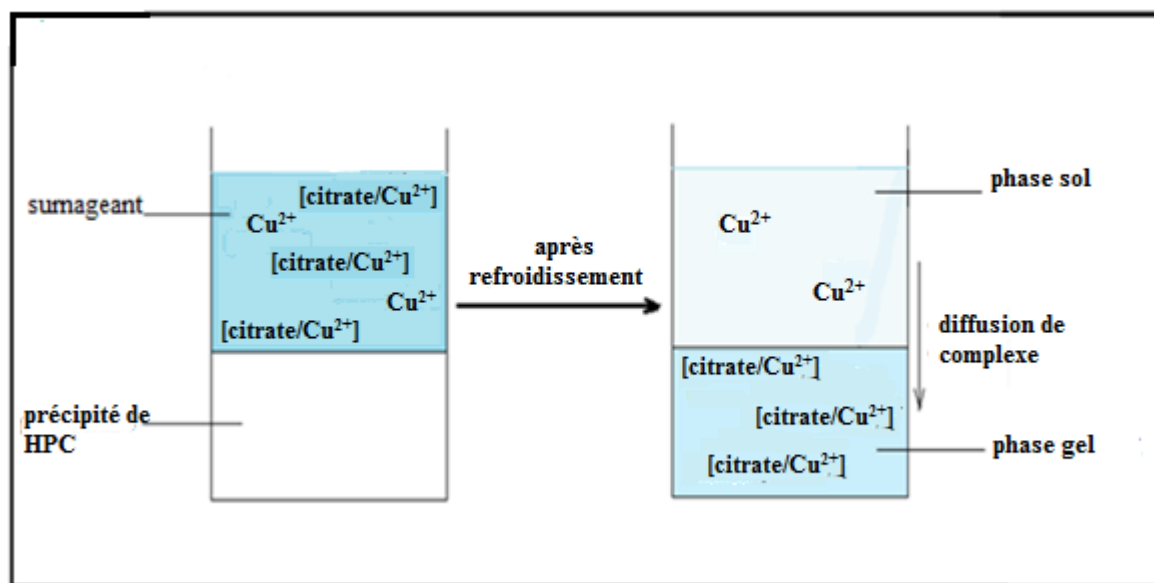


Figure 2.5: Schématisation de phénomène de diffusion des complexes citrates / ions cuivriques dans la phase HPC.

On proposera alors une interprétation de ces changements de coloration des phases en transition thermique. Tout d'abord, la thermoséparation donne naissance à un précipité blanc qui a été déjà attribué aux chaînes de l'HPC. Le refroidissement de ces systèmes en déphasage libère une phase riche en polymère en pseudo-gel qui subira une diffusion des ions cuivriques (libres ou complexés). Mais étant donné que les thermoséparations effectuées sans citrates n'enregistrent aucune diffusion de la couleur bleue à travers le précipité gélifié, il est possible que ce sont les complexes Cu-citrates qui sont responsables de cette migration.

Par ailleurs, la concentration du polymère initiale contribue à l'augmentation du pourcentage d'extraction des entités cuivriques. En effet, le passage de la concentration de 10 à 15g/L verra ce pourcentage passer de 56 à 80%. On pourra attribuer également la possibilité de diffusion des entités cuivriques au gonflement de la phase inférieure suite à une irréversibilité de la thermoséparation. Au refroidissement, la phase inférieure moins compacte et avec moins de connexions hydrophobes permet la diffusion des entités suscitées.

### **2.3.2 Réalisation du milieu acide par acidification :**

L'acidification doit être réalisée par l'ajout d'un acide approprié, ce dernier est ajouté goutte à goutte jusqu'à atteindre la valeur du pH désiré. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre.

Dans notre cas on a utilisé l'acide sulfurique à 0,5M. Après la préparation de solution de  $\text{CuSO}_4$  à 20 mg/L on ajoute l'acide sulfurique jusqu'à atteindre la valeur 4 du pH. Ensuite on a ajouté la poudre d'HPC pour une concentration de 15g/L. Après le traitement thermique on a laissé le mélange se reposer pendant 24h.

Dans le but de déterminer la concentration des ions cuivriques dans le surnageant on a utilisé la spectrométrie d'absorption atomique.

➤ **Détermination de concentration des ions cuivriques restant dans le surnageant par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA):**

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques (à faible teneur) en solutions. La limite de détection maximale de cuivre est 20mg/L.

A partir d'une solution mère de  $\text{CuSO}_4$  acidifiée de 20mg/L, on prépare des solutions diluées pour réaliser une courbe d'étalonnage.

Le dosage des ions cuivriques présente dans le surnageant par la spectrométrie d'absorption atomique nous donne la valeur de 1,87mg/L. le pourcentage d'élimination est de l'ordre de 90,6%.

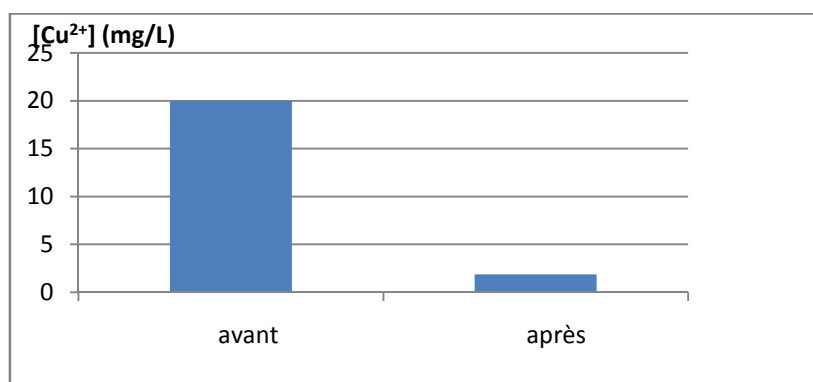


Figure 2.6 : Concentration des ions cuivriques en solution avant et après thermoséparation (milieu acidifié)

• **Conclusion :**

Aux faibles concentrations d'ions cuivriques, l'application du polymère thermoséparatif dans une gamme concentrée (15g/L) a un effet significatif vis-à-vis de l'élimination de ces ions métalliques. En effet, un pourcentage d'élimination très appréciable a été atteint sans user des interactions Cu-citrates.

Ce dérivé cellulosique peut constituer un moyen pour une élimination sélective des ions métallique de tout genre par le procédé sol-gel.

## **Conclusion générale :**

En particulier, les mécanismes d'association de HPC en fonction de la température ont été étudiés dans l'eau pure et en présence d'un sel métallique : sulfate de cuivre. Ceci a été relié à la structure chimique du polymère et à la force ionique apporté par le sel.

Ce travail a été développé en deux étapes, la première apporter sur le choix d'un système approprié pour l'éventuel thermoséparation qui pourrait conduire vers un déphasage 'intelligent' entraînant une élimination sélective d'entités indésirables. Dans la seconde étape une mise en évidence d'une migration sélective d'ions métalliques a été réalisée. L'adjonction d'un complexant convenable tel que les ions citrates, vérifier en milieu tampon s'est montré inévitable pour une telle tâche.

Enfin cette étude ouvre de larges perspectives qui faudra exploiter pour une meilleure compréhension de phénomène non encore totalement élucidés.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] Pourchez.J, Aspect physico-chimique de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire]
- [2] *Mata J.P, Journal of Colloïde and Interface science 230(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.; Marnier, 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] Candau.F, Selb.J, Adv. Colloid Interface Sci., 79,149-172 (1999).
- [11] Winnik M. A., Yekta A., Associative polymers in aqueous solution, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 1997, 2, p. 424-436.
- [12] Hashidzume A., Noda T., Morishima Y. in McCormick, ed. C. (Ed.): Stimuli-responsive water soluble and amphiphilic polymers. ed. A.S. Series. Vol. 780. 2001.
- [13] Kujawa.P, Audibert-Hayet .A, Selb .J, Candau.F, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, n°42, pp. 1640-1655.
- [14] Bromberg.L, Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, n°37, pp. 4267-4274.
- [15] Wang .T.K, Iliopoulos.I, Audebert.R, Polymer Bulletin, 1988, n°20, pp. 577-582.

- [16] Jönsson. B ; Lindman. B ; Holmberg . K surfactants and polymers in aqueous solution, ; Kronberg .B Ed John Wiley (1999).
- [17] Miquel, G. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport 2979, Assemblée Nationale, Sénat (2001).
- [18] Rivas BL, Geckeler KE. Synthesis and metal complexation of poly(ethylenimine) and derivatives. *Adv Polym Sci* 1992; 102:171–88.
- [19] Rivas BL, Moreno-Villoslada I. Poly(sodium 4-styrenesulfonate)– metal ion interactions. *J Appl Polym Sci* 1998;70: 219–25.
- [20] Rivas BL, Moreno-Villoslada I. Chelation properties of polymer complexes of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide), and poly(acrylic acid) with poly(N,N-dimethylacrylamide). *Macromol Chem Phys* 1998;199:1153–60.
- [21] Rivas BL, Pereira ED. Obtention of poly(allylamine) metal complexes through liquid-phase polymer based retention (LPR) technique. *Bol Soc Chil Quim* 2000;45:165–71.
- [22] Rivas BL, Moreno-Villoslada I. Effect of the polymer concentration on the interactions of water-soluble polymers with metal ions. *Chem Lett* 2000;166–7.
- [23] Ricardo F. Pires et coll; *J. Chem. Eng. Data*, 2008; 53 :2704–2706.
- [24] Gylieñe.O et coll .*Journal of Hazardous materials B109* (2004) 105-111.
- [25] Dameron C. and Howe P.D. (1998) - Copper Environmental Health criteria n°200, World Health Organization. Geneva.
- [26] Adriano D.C. (1986) - Trace elements in the terrestrial environment. New York (USA), Springer-Verlag
- [27] velazquez. G et coll., *Journal of Food Engineering* 59 (2003) 79-84.

## ANNEXE

### ❖ Valeurs de températures de transition :

- *Comportement de MC dans l'eau :*

[MC](g/L)	0,5	4	15
T <sub>c</sub> (°C)	67	64	55
T <sub>g</sub> (°C)	—	—	62
T <sub>synérèse</sub> (°C)	—	69	—

T<sub>c</sub> : température de trouble.

T<sub>g</sub> : température de gélification.

- *Comportement de HPC dans l'eau :*

[HPC] (g/l)	0,5	4	10
T <sub>c</sub> (°C)	43	43,4	41
T <sub>laiteux</sub> (°C)	—	45	44
T <sub>séparation</sub> (°C)	—	—	65

- *Comportement de MC en présence de CuSO<sub>4</sub> :*

- [MC]= 4 g/L :

[CuSO <sub>4</sub> ] % (m/m)	0	1	2	3	4	5
T <sub>c</sub> (°C)	64	61	58	54	50	45
T <sub>synérèse</sub> (°C)	69	69	65	55	52	50

- [MC]= 15g/L :

[CuSO <sub>4</sub> ] % (m/m)	0	1	2	3	4	5
T <sub>c</sub> (°C)	55	51,8	48	45	42	36
T <sub>g</sub> (°C)	62	58	56	53	48,8	46



- Comportement de HPC en présence de  $\text{CuSO}_4$  (milieu neutre):

-  $[\text{HPC}] = 4 \text{ g/L}$  :

$[\text{CuSO}_4]$ % (m/m)	0,5	1	2	3	4	5
$T_c$ (°C)	41	39,2	37,6	33,9	31,8	29,5
$T_{\text{laiteux}}$ (°C)	44,1	43,3	40	36,3	35	34
$T_{\text{précipitation}}$ (°C)	47,7	47,5	47	46,6	44,6	42,6
$T_{\text{séparation}}$ (°C)	62	61,7	61	60	59	58

$T_c$  : apparition du trouble,  $T_{\text{laiteux}}$ : accentuation du trouble,  $T_{\text{précipitation}}$ : début de la thermoseparation,  $T_{\text{séparation}}$ : fin de la thermoseparation

-  $[\text{HPC}] = 10 \text{ g/L}$ :

$[\text{CuSO}_4]$ % (m/m)	0,5	1	2	3	4	5
$T_c$ (°C)	38,8	37,3	34,5	33,6	31,3	29
$T_{\text{laiteux}}$ (°C)	43	41,7	37,9	35	32,5	31
$T_{\text{précipitation}}$ (°C)	43	43	43	42,7	42,7	42,7
$T_{\text{séparation}}$ (°C)	63	62,8	61	59	59	59

- Comportement de HPC en présence de  $\text{CuSO}_4$  (solution tampon  $\text{pH}=4$ ):

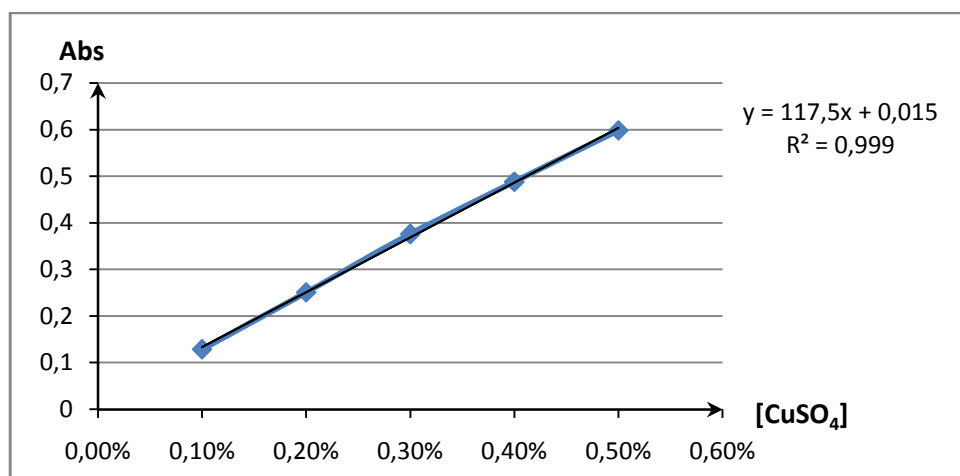
-  $[\text{HPC}] = 10 \text{ g/L}$  :

$[\text{CuSO}_4]$ (%)	0	0,1	0,3	0,5	0,7	1
$T_c$ (°C)	38,7	38,4	38	37	36	36
$T_{\text{laiteux}}$ (°C)	41	41	41	41	41	41
$T_{\text{séparation}}$ (°C)	49	49	49	49	49	49

- **Courbe d'étalonnage (spectrométrie UV-visible)**

$\lambda_{\max}=761 \text{ nm}$

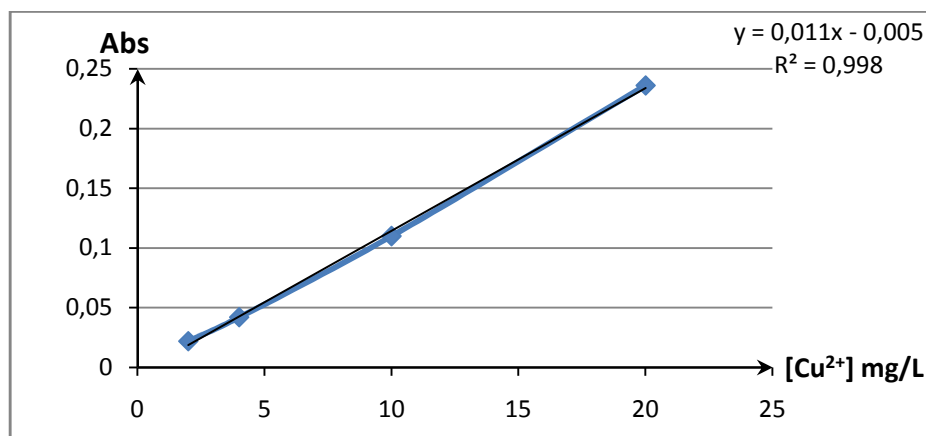
[CuSO <sub>4</sub> ]	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,5%
Abs	0,129	0,251	0,376	0,488	0,598



- **Courbe d'étalonnage (spectrométrie d'absorption atomique) :**

$\lambda_{\max}= 524,8\text{nm}$

[Cu <sup>2+</sup> ] mg/L	2	4	10	20
Abs	0,022	0,042	0,110	0,236



- Principe de la spectrométrie d'absorption atomique :

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'élément dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée.

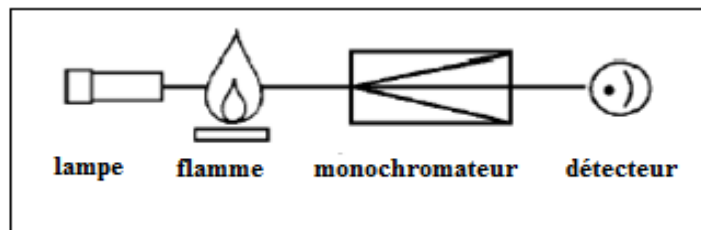


Schéma de principe de la spectrométrie de l'absorption atomique.