

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

Faculté de Technologie  
Département de Chimie Industrielle



Mémoire de projet de fin d'étude pour  
L'obtention du diplôme de Master  
Spécialité : Matériaux et produits organiques industriels

*Effet du phénol sur le comportement en phase d'éthers cellulosiques  
Application à l'élimination d'entités organiques par procédé sol-gel*

*Réalisé par M<sup>elle</sup> :*

Boudoumi Hanane

*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>f</sup> DJALAB Abd El-Kader	MAA
M <sup>me</sup> HADJ ZIANE Amel	MCA

**Promotion 2012**

## ***Dédicace***

*Je dédie ce modeste travail*

*A Mes très chers parents*

*(Yamma ILHEM et béba MOHAMED)*

*Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

*Je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec l'espoir de ne jamais vous décevoir.*

*Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et de vos prières quotidiennes.*

*A mes sœurs : YESMINE, RANIA, MERIEM.*

*Je vous souhaite une bonne santé, une vie pleine de plaisir et de réussite.*

*A celui qui a été à mes côtés à chaque moment M' AIT ELDJOURDI YOUCEF, je te remercie pour ta gentillesse dans les moments les plus difficiles et de m'avoir soutenu tout au long de mes études, je te souhaite une vie prospère, pleine de joie.*

*A ma grand-mère je vous souhaite une bonne santé et une longue vie pleine de joie.*

*A mes oncles, tantes, cousin et cousines affectueuses reconnaissances.*

*A mes enseignants de l'école primaire jusqu'à l'université dont les conseils précieux m'ont guidée ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.*

*A tous mes camarades de l'option MPOI : ASMA.A, FATI, SARAH, RADIA, MIRA, HADJER.M, SOUMIA, HADJER.E, ASMA.L, IMENE.*

*Ces êtres chers méritent bien de moissonner la récolte qu'ils ont semée. A tous je dis merci et je dédie le fruit de toutes ces années d'études.*

**HANANE**

## **Remerciement**

*Les années sont déjà écoulées à l'université SAAD DAHLEB de Blida, et mon cursus universitaire touche à sa fin, pour cela je tiens d'abord à remercier Dieu qui ma donner la force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier mon promoteur M<sup>r</sup> FETTAKA MOHAMED toute ma reconnaissance et ma gratitude pour son apport à la finalisation de ce modeste travail, pour ses pertinentes critiques, ses conseils, ses corrections et suggestions.*

*Je tiens à remercier M<sup>r</sup> HOUARI MOHAMED chef du département de chimie industrielle.*

*Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à tous les membres de jury qui m'ont honorée par leur présence.*

*Je voudrais remercier tous mes enseignants au niveau de département de chimie industrielle.*

*Mes remerciements aux membres du laboratoire M<sup>r</sup> BELKACEM, M<sup>r</sup> RACHID, M<sup>me</sup> ZAHIRA, M<sup>me</sup> NAFISSA.*

*Enfin je voudrais remercier tous ce qui ont contribué à la réalisation et la finition de ce travail surtout M<sup>r</sup> AIT ELDJOURI YUCEF.*

## ملخص

الجزء الاول من هذا العمل هو رصد تاثير الفينول كمادة مضافة على ذوبان الاثير سيليلوز. يتم تعريف تحولات اثير السيليلوز مثل متقلب (trouble) و هلام (gel). تبين منحنيات نظم الثلاثي :اثير السيليلوز / الماء / فينول وفقا لدرجة الحرارة. و أخيرا , رسم منحنيات الطبقة الجزئي للنظام الثلاثي : خليط من اثير السيليلوز/الماء/ الفينول.

الجزء الثاني من العمل ينطوي على تطبيق طريقة ماء-هلام لاستخراج الفينول من الطبقة المائية . يتم التعامل مع الطبقة المائية التي تحتوي على الفينول في وجود مشتقات السيليلوز الحساسة حراريا من درجة الحرارة ماء- هلام لفصل الفينول من طبقة الهلام. يتم التعبير عن النتائج بالنسبة المؤوية للفينول المستخرج و النسبة الحجمية للطبقة المائية المسترجعة.

كلمات البحث: اثير السيليلوز؛ ماء-هلام؛منحنيات طبقة؛الملوثات العضوية؛سحابة نقط.

## Résumé

Une première partie de ce travail, consiste à suivre l'effet du phénol comme additif sur l'hydrosolubilité des éthers de cellulose (EC). Les transitions de phase des EC telles que le trouble et la gélification sont délimitées. Les courbes de démixtion des systèmes ternaires : EC / eau / phénol en fonction de la température sont mis en évidence. Enfin, des diagrammes de phase partiels de systèmes ternaires : mélanges de EC /Eau/ phénol sont tracés.

La deuxième partie du travail, concerne l'application de la méthode sol-gel pour l'extraction du phénol d'une phase aqueuse. La phase aqueuse contenant le phénol est traitée en présence d'un dérivé cellulosique thermosensible à une température de déphasage sol-gel afin de séparer le phénol au sein de la phase gel. Les résultats sont exprimés en pourcentage de phénol extrait et de fraction volumique de phase sol récupérée.

*Mots clés : Ethers de cellulose ; Sol-gel ; Diagrammes de phase ; Polluants organique ;*

*Point de trouble*

## **Abstract**

A first part of this work, consists of developing phenol effect as organic adduct on hydrosolubility of cellulosic ethers (EC). Temperatures of transition phase as cloud and gelation points are reported. Miscibility curves of EC /water/ phenol systems are drawn as a function of temperature. Finally, partial phase diagrams of (EC mixture / water / phenol) ternary systems are delimited.

In the second part phenol and the EC solution are mixed together at room temperature and separated after heating according to sol-gel temperature established in part one. The results were expressed by the percentage of solute extracted and the sol volume fraction obtained.

*Key words: Cellulose ethers; Sol-gel; Phase diagram; Organic pollute; Cloud point*

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b> .....	4
1.1. Les polymères hydrosolubles thermosensibles.....	5
1.2. Les polymères à LCST.....	7
1.2.1. La notion de point de trouble et de thermoséparation.....	8
1.2.2. Les facteurs influençant le point de trouble.....	9
1.3. Effets des molécules hydrotropes sur les propriétés physico-chimiques des SMO... ..	12
1.3.1. Effets des molécules hydrotropes sur le comportement des tensioactifs non ioniques.....	12
1.3.2. Effets des molécules hydrotropes sur le comportement des polymères non ioniques.....	13
1.4. Les applications du point de trouble.....	14
1.5. Les transitions de phase des polymères thermosensibles .....	15
1.5.1. Les gels à base de polymères organiques .....	15
1.6. La famille des éthers de cellulose.....	17
1.7. Objectifs du travail .....	19
Travaux antérieurs.....	20
Stratégie de travail.....	21
<b>Chapitre 2 : partie expérimentale</b> .....	22
2.1. Présentation de la matière première.....	23
2.1.1. La méthylcellulose MC.....	23
2.1.2. L'hydroxypropylcellulose HPC.....	24
2.1.3. L'hydroxyéthylcellulose HEC.....	25
2.2. Comportement en phase des éthers de cellulose en solution aqueuse.....	27
2.2.1. Les phases troubles et laiteuses.....	27
2.2.1.1. Le cas de la méthylcellulose MC.....	28
2.2.1.2. Le cas de l'hydroxypropylcellulose HPC.....	29
2.2.1.3. Le cas des mélanges MC/HEC.....	30

2.2.1.4. Le cas des mélanges HPC/HEC.....	31
2.2.2. La thermogélification.....	32
2.2.3. La synérèse.....	35
2.3. Essais d'élimination de phénol.....	39
2.3.1. L'extraction par procédé sol-gel.....	39
2.3.2. Analyse par chromatographie en phase liquide HPLC.....	39
2.3.2.1. <i>Rappel sur la méthode</i> .....	39
2.3.2.2. <i>Principe de la méthode</i> .....	40
2.3.2.3. <i>Appareillage</i> .....	40
2.3.2.4. <i>Conditions optimales d'analyse</i> .....	41
2.3.2. Calcul du coefficient de partage $k_{CD}$ .....	42
<b>Conclusion générale</b> .....	45
<b>Référence bibliographique</b> .....	46
<b>ANNEXE</b> .....	48

## *Abréviations*

- CMC : concentration micellaire critique.
- E% : pourcentage d'élimination.
- $F_v$  : fraction volumique.
- HLB : balance hydrophile-lipophile.
- HEC : hydroxyéthylcellulose.
- HPC : hydroxypropylcellulose.
- HPLC : chromatographie liquide à haute performance.
- $K_{p/D}$  : coefficient de partage phase polymère/ phase dilué.
- LCST : température inférieure critique de solution (Lower Critique Solution Temperature).
- MC : méthylcellulose.
- pH : potentielle hydrométrique.
- PHST : polymères hydrosolubles thermosensibles.
- SMO : système moléculaire organisé.
- $T_C$  : température de point de trouble.
- $T_g$  : température de point de gélification.
- USCT : température supérieure critique de solution (Upper Critical Solution Temperature).

## ***LISTE DES FIGURES***

### ***Partie bibliographique:***

Figure 1.1 : Diagrammes de phase de polymères thermosensibles de type LCST et UCST.

Figure 1.2 : Représentation schématique de la transition de phase du PNIPAM.

Figure 1.3: Formation du trouble et thermoséparation au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.

Figure 1.4 : Classification de Hofmeister des familles d'anions de sels vis-à-vis des protéines en solutions.

Figure 1.5 : Exemples de molécules hydrotropes.

Figure 1.6 : Variation des points de trouble de l'Oxo-C10E3 en fonction de la concentration de phénol et d'alcool benzylique.

Figure 1.7 : 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).

Figure 1.8 : Schéma du principe d'extraction par point de trouble.

Figure 1.9 : Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère.

Figure 1.10 : Schéma de formation et de structure d'un gel physique.

Figure 1.11 : Effets de Pr ( $\Delta$ ), U ( $\circ$ ), Pg ( $\blacktriangle$ ), Rc ( $\blacksquare$ ) et Nas ( $\square$ ) sur les points de trouble de la MC.

### ***Partie expérimentale :***

Figure 2.1 : structure moléculaire de la méthylcellulose.

Figure 2.2 : structure moléculaire de l'hydroxypropylcellulose.

Figure 2.3 : structure moléculaire de l'hydroxyéthylcellulose.

Figure 2.4 : différentes formes de phase des solutions d'éthers de cellulose.

Figure 2.5: Variation des points troubles de MC (à 4, 10 et 15 g/L) en fonction de la concentration du phénol.

Figure 2.6: Variation des points troubles de HPC (à 4, 10 et 15 g/L) en fonction de la concentration du phénol.

Figure 2.7 : les points de troubles de HPC, MC, MC/HEC (75/25) et HPC/HEC (75/25) 15 g/L pour différentes concentration du phénol.

Figure 2.8 : hydrogel de MC.

Figure 2.9 : mécanisme de gélification.

Figure 2.10: Variation des points de gel de MC (à 10 et 15g/L) en fonction de la concentration du phénol.

Figure 2.11 : phase sol-gel de la MC.

Figure 2.12 : Variations des températures de séparation de MC (à 4, 10 et 15g/L) en fonction de la concentration du phénol.

Figure 2.13 : la thermoséparation en présence du phénol.

Figure 2.14 : Schéma d'un système chromatographique.

Figure 2.15 : Chromatogrammes des solutions de phénol/eau (a) et MC/phénol/eau (b).

Figure 2.16 : Chromatogrammes des solutions de phénol/eau (a) et MC/phénol/eau (b).

Figure 2.17 : le pourcentage d'extraction en fonction de concentration du phénol.

Figure 2.18 : la fraction volumique et le coefficient de partage en fonction de différentes concentrations du phénol.

## ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau 1.1 : Liste non exhaustive des principaux polymères thermosensibles à LCST.

Tableau 1.2 : Les dérivés de cellulose les plus utilisés en industrie.

Tableau 2.1: les points trouble de MC/HEC (4, 10 et 15 g/L) pour différentes concentration du phénol.

Tableau 2.2: les points trouble de HPC/HEC (15 g/L) pour différentes concentration du phénol.

Tableau 2.3 : les points de gels de MC/HEC (à 4, 10 et 15 g/L) pour différentes concentration du phénol.

Tableau 2.4 : les températures de séparation de MC/HEC (à 4, 10 et 15 g/L) pour différentes concentration du phénol.

Tableau 2.5 : Conditions opératoires en HPLC.

Tableau 2.6 : les valeurs du coefficient de partage pour les différentes solutions.

## *Introduction générale*

Les polymères thermosensibles 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 thermosensibles possèdent des propriétés macroscopiques originales exploitées dans de nombreux domaines d'application (textiles, revêtements, fluides pétroliers...). Les éthers de cellulose font partie des polymères hydrosolubles thermosensibles. Ils connaissent également une large consommation dans différents industries notamment l'industrie du bâtiment et l'industrie alimentaire [14]. Ils peuvent remplacer plusieurs polymères synthétiques et même les tensioactifs grâce à leur biodégradabilité et biocompatibilité [13].

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 [14]. 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 substances organiques nocives en milieu aqueux et notamment des effluents industriels.

Pour ces raisons, on s'est fixé comme objectif de substituer les tensioactifs non ioniques par un dérivé cellulosique dans le but d'une élimination par thermoséparation d'une substance organique hydrosoluble d'un milieu aqueux.

L'organisation du manuscrit qui suit montrera le contexte de cette étude visant la purification des solutions aqueuses contaminées en polluants organiques dangereux.

Dans la première partie, une étude bibliographique décrit d'abord les polymères thermosensibles en solution ainsi que les paramètres qui peuvent influencer leurs propriétés intrinsèques et extrinsèques. Ensuite, une brève description est réservée exclusivement au

phénomène de thermoséparation causé par les tensioactifs non ioniques et leur exploitation dans le domaine de traitement des effluents industriels.

La deuxième partie est la partie expérimentale. Elle comprend une étude physico-chimique d'une méthylcellulose et d'une hydroxypropylcellulose. Cette étude se limite à l'établissement de diagramme de phase de comportement en solution de ces deux polymères vis-à-vis de la température en présence d'un additif organique qu'est le phénol. Le suivi des propriétés thermoassociatives de ces systèmes est l'objectif principal cette étude. Le second volet de cette partie est une tentative d'élimination du phénol par thermoséparation des éthers cellulosiques.

*Chapitre 1 :*  
*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 variés comme la concentration, la température, le pH, la salinité...

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.

### **1.1. 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).

Selon la littérature, Il existe deux types de polymères thermosensibles (fig 1.1) :

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.

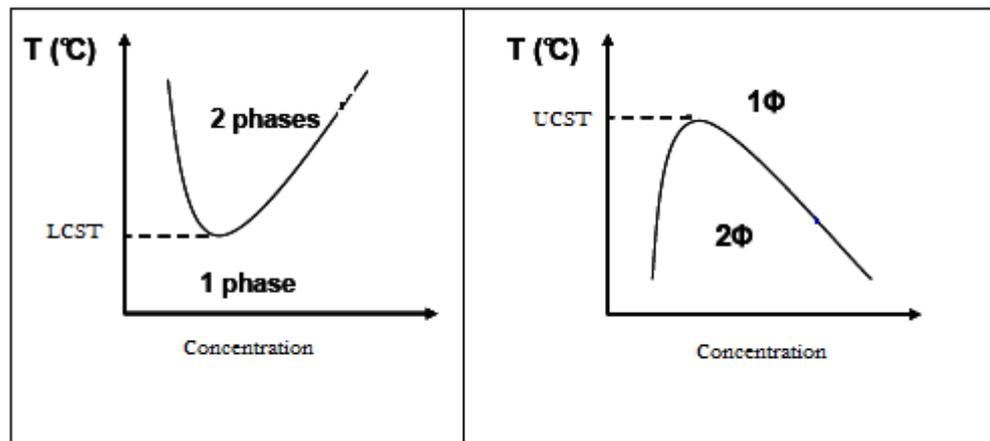


Figure 1.1 : *Diagrammes de phase de polymères thermosensibles de type LCST (à Gauche) et UCST (à droite).*

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.

## 1.2. 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.

Elles expulsent l'eau et se replient sur elles-mêmes afin de présenter une surface minimale à l'eau. Ce changement de conformation rend la solution turbide voir (fig 1.2). Le phénomène de séparation de phase d'un polymère sous l'effet de la température tout comme le phénomène de dissolution de ce même polymère est deux mécanismes qui reposent sur les interactions polymère- solvant.

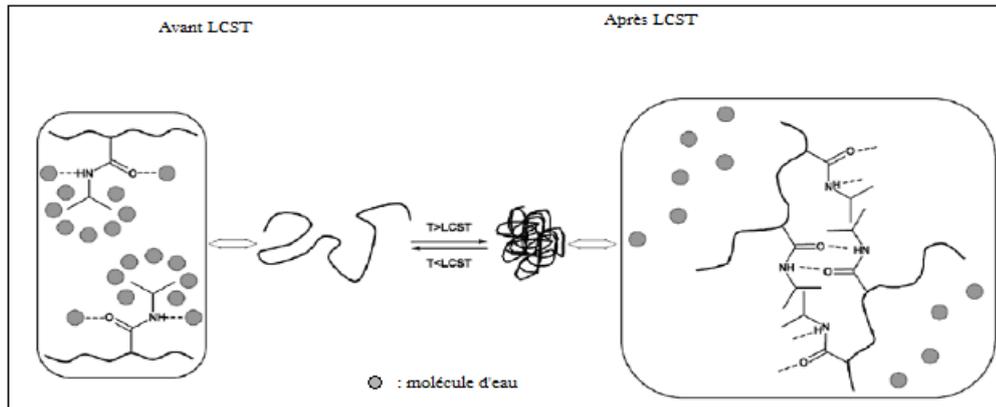


Figure 1.2 : Représentation schématique de la transition de phase du PNIPAM [1].

Les polymères à LCST sont très variés et le tableau 1.1 présente un échantillon symbolique de ces modèles moléculaires.

Tableau 1.1 : Liste non exhaustive des principaux polymères thermosensibles à LCST.

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

### 1.2.1. 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) ; 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.

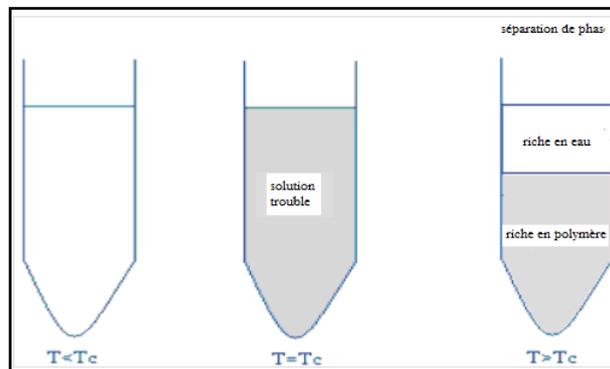


Figure 1.3: *Formation du trouble et thermoséparation au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.*

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.

### 1.2.2. Les facteurs influençant le point de trouble :

#### ❖ La structure du polymère :

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

#### ❖ 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<sup>ème</sup> 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 1.4).

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.

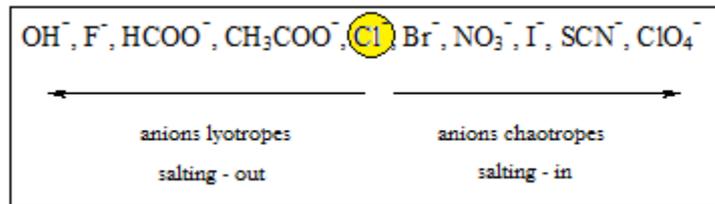


Figure 1.4 : Classification de Hofmeister des familles d'anions de sels vis-à-vis des protéines en solutions.

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<sup>-</sup>) sont de petites tailles et possèdent d'importantes couches de solvation. Ne cédant pas facilement l'eau, ils défavoriseraient la solvation des polymères. Au contraire les anions chaotropes (à droite de Cl<sup>-</sup>) 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. Cette eau permettra d'augmenter sa solubilité dans l'eau.

#### ❖ Effets d'additifs organiques (molécules hydrotropes) :

Le terme hydrotrope est introduit en 1916 par [6]. L'introduction d'une série de composés qui augmentent la solubilité dans l'eau d'autres tels que les alcools, aldéhydes, cétones, hydrocarbures, esters, lipides et corps gras.

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. 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 1.5).

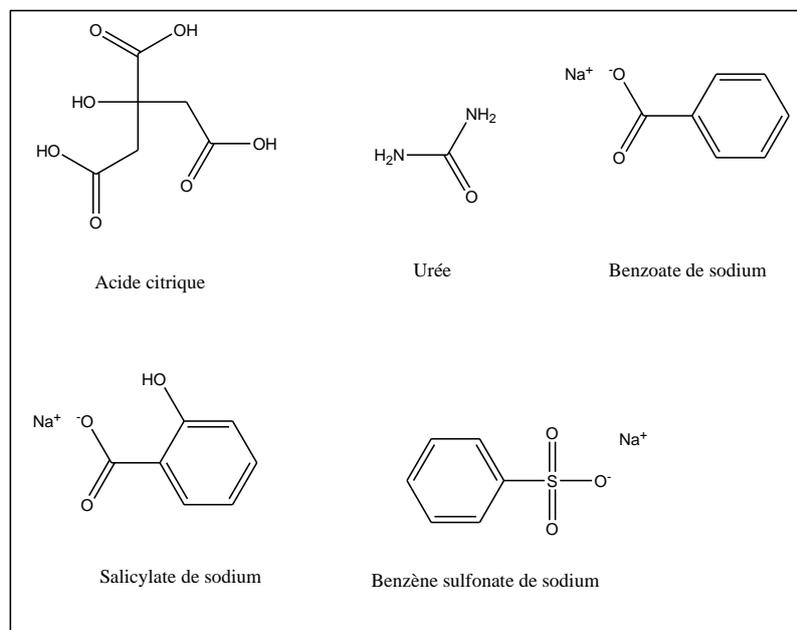


Figure 1.5 : Exemples de molécules hydrotropes.

### 1.3. Effets des molécules hydrotropes sur les propriétés physico-chimiques des SMO :

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.

### 1.3.1. Effets des molécules hydrotropes sur le comportement des tensioactifs non ioniques :

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 (Oxo-C10E3, Oxo-C13E9) dans le régime dilué en matière active. Par contre en régime concentré en tensioactif, aucun effet n'est enregistré aux concentrations en hydrotrope étudiées (fig 1.6).

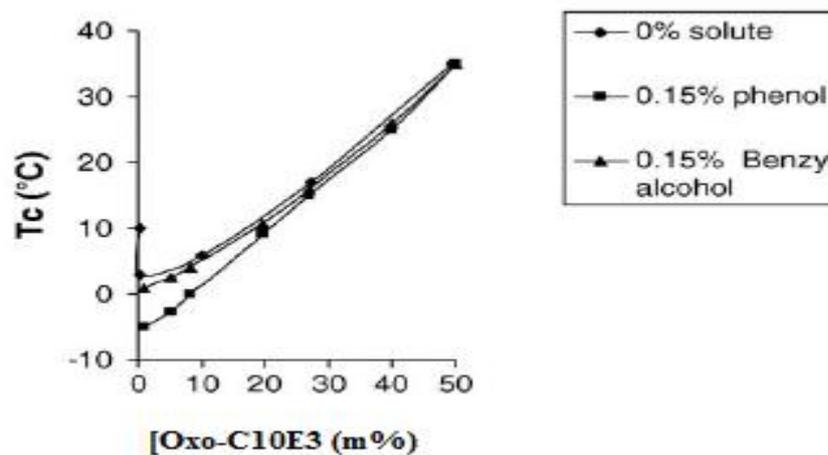


Figure 1.6 : Variation des points de trouble de l'Oxo-C10E3 en fonction de la concentration de phénol et d'alcool benzylique [7].

### 1.3.2. Effets des molécules hydrotropes sur le comportement des polymères non ioniques :

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). La concentration micellaire critique (CMC) et le point de trouble (CP) ont montré une augmentation par contre la tension superficielle diminuait (fig 1.7).

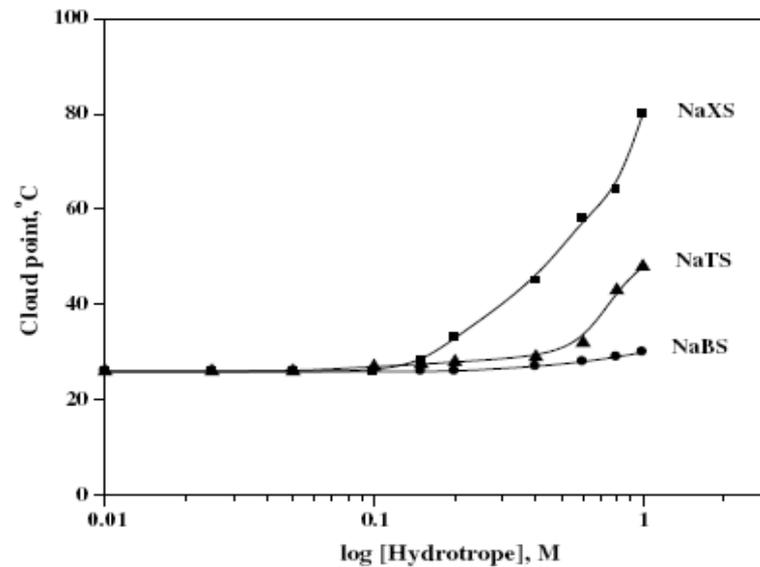


Figure 1.7 : Points de trouble du L62 (2 wt. %) en solutions aqueuses chargées en molécules hydrotropes. (NaXS : xylène sulfonate de sodium ; NaTS : toluène sulfonate de sodium ; NaBS : benzène sulfonate de sodium)[8].

#### 1.4. Les applications du point de trouble :

Les systèmes thermo-associatifs tels que les systèmes LCST peuvent être exploités pour des phénomènes de séparation. Celle-ci survient pour donner naissance à une phase riche en tensioactif et une autre riche en eau. Le phénomène du point de trouble [9] est notamment à la base de l'extraction à deux phases aqueuses (ou extraction par coacervat). Les phénomènes de solubilisation et de point de trouble rendent donc possible l'extraction par coacervat, utilisable par exemple dans des opérations de dépollution d'effluents industriels ou de concentration de produits de la chimie fine en vue de leur valorisation.

Un tiers corps dissous dans l'eau, tel qu'un composé organique ou une macromolécule biologique, se partagera nettement en faveur du coacervat grâce au phénomène de solubilisation micellaire (fig 1.8). Il s'établit un équilibre dont les caractéristiques dépendent de la nature et de la quantité de tensioactif et de solubilisé ainsi que de la température. Rappelons l'existence de différents sites de solubilisation [9].

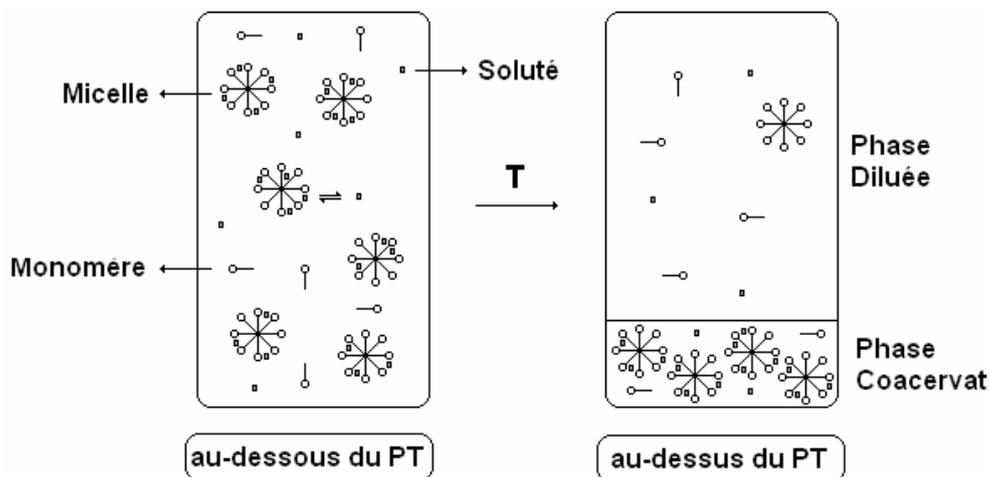


Figure 1.8 : Schéma du principe d'extraction par point de trouble [9].

Notons que l'extraction par point de trouble peut constituer une alternative à l'extraction à deux phases qui use de solvants organiques souvent volatils, inflammables et toxiques. Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'efficacité de l'extraction par point de trouble dans l'élimination de polluants organiques. Récemment, les recherches présentent l'étude de l'extraction par coacervat de contaminants aromatiques (toluène et éthylbenzène) à l'échelle pilote [10].

### 1.5. Les transitions de phase des polymères thermosensibles :

Les polymères thermosensibles sont classés en tant que systèmes moléculaires organisés à la même échelle que la famille des tensioactifs. En effet, si les surfactants peuvent s'arranger en micelles (sphériques, cylindriques ou lamellaires), les polymères ont aussi la capacité de s'arranger en textures plus ou

moins flexibles mais pouvant découler vers des propriétés similaires à celles des tensioactifs. C'est le cas des arrangements macromoléculaires en pelotes ou en domaines hydrophobes. Cependant, l'échelle macroscopique laisse dégager des phases très connues telles que la gélification et les synérèses.

### 1.5.1. Les gels à base de polymères organiques:

Un gel est constitué par un réseau tridimensionnel de chaînes de polymère dans un solvant. Lorsque le solvant est l'eau, les gels sont souvent appelés "hydrogels":

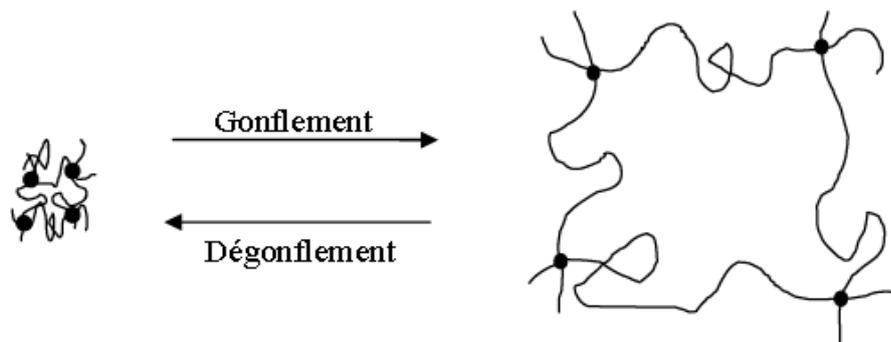


Figure 1.9 : Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère.

Un gel est un réseau de macromolécules formant une matrice de polymères gonflée dans un solvant. Les macromolécules sont reliées par des liens stables appelés 'nœud de réticulation', pour former un réseau tridimensionnel.

Au sein des gels physiques, les liaisons entre polymères sont réversibles et non permanentes, comme les liaisons hydrogène, les interactions coulombiennes, Van der Waals, dipôle/dipôle ou tout simplement les enchevêtrements entre les chaînes (fig 1.10).

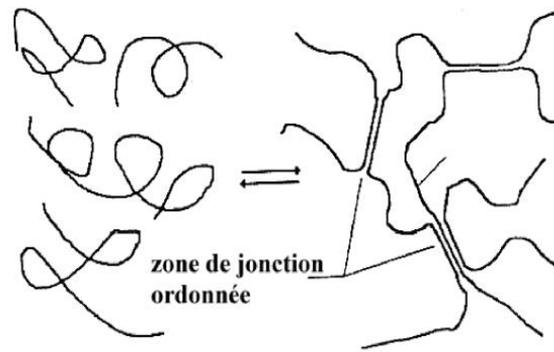


Figure 1.10 : Schéma de formation et de structure d'un gel physique [11].

La solution de gélatine est un exemple type de gel physique. Le caractère transitoire dû au passage de la solution au gel vient du fait que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique. Le nombre de nœuds de réticulation ainsi que leur rigidité dépendent directement des états thermodynamique et mécanique du gel. Le processus est donc réversible et les associations se défont et se reforment d'une manière continue [11].

### 1.6. 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.

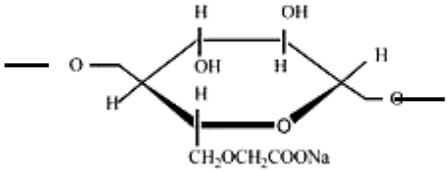
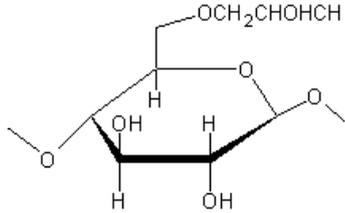
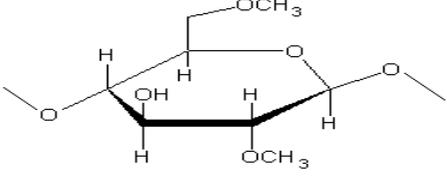
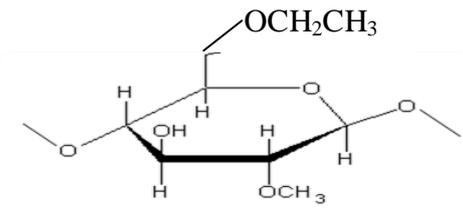
Le premier travail expérimental a été effectué en 1912 et 1913 sur les dérivés méthyliques et éthyliques de la cellulose [12]. Ceci a été bientôt suivi par la recherche qui a produit la carboxyméthylcellulose (CMC) et l'hydroxyéthylcellulose (HEC). Dans les années vingt, les éthers ont été produits commercialement en

Allemagne et dans les années trente aux Etats-Unis. Après la seconde guerre mondiale, ils sont devenus intéressants pour leurs performances.

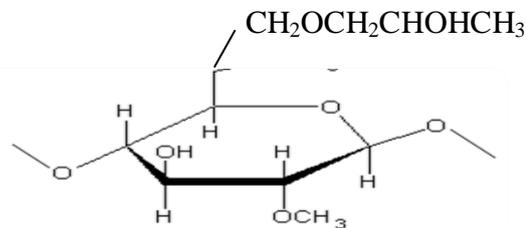
Les éthers de cellulose sont des dérivés de la cellulose. La synthèse des éthers de cellulose est réalisée habituellement avec des halogénures d'alkyle. L'éthérisation des groupements hydroxyyles pouvant être partielle ou totale.

Le tableau 1.2 regroupe les structures des dérivés de cellulose les plus utilisés en industrie.

Tableau1.2 : Les dérivés de cellulose les plus utilisés en industrie.

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

Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC)



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 alléger certains matériaux plastiques. Enfin on les utilise comme colloïdes protecteurs ou pour réguler la taille des micelles dans les polymérisations en suspension [13].

### 1.7. 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 [14].

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 PHST. 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.

En outre, les polymères non ioniques possèdent des propriétés toxicologiques et éco toxicologiques très satisfaisantes, cela permet de s'orienter vers une chimie "verte" laquelle consiste à concevoir des procédés non polluants et peu coûteux en énergie. A l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité en vue de la protection de l'environnement.

### *Travaux antérieurs :*

A titre représentatif, on cite l'étude de [15] a été déjà réservé à l'effet de molécules hydrotropes (proline, urée, pyrogallol, résorcinol et le salicylate de sodium) sur les points de trouble d'une méthylcellulose. Ces points de troubles dépendent de la structure de l'hydrotrope et peuvent augmenter ou diminuer. Parmi ces structures organiques, seul le sulfonate de sodium fait augmenter le point de trouble [15].

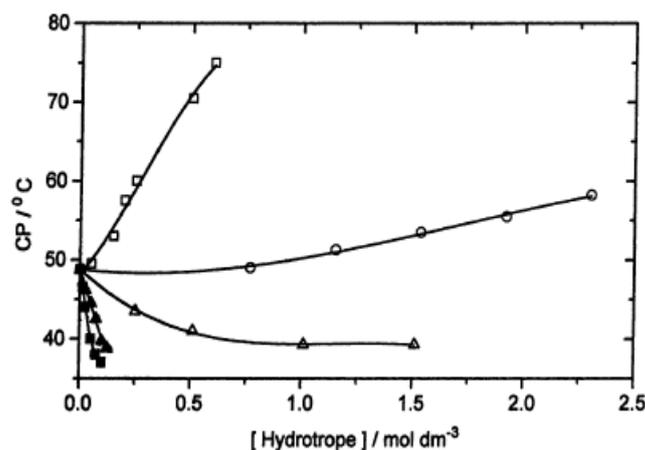


Figure 1.11 : Effets de Pr ( $\Delta$ ), U ( $\circ$ ), Pg ( $\blacktriangle$ ), Rc ( $\blacksquare$ ) et Nas ( $\square$ ) sur les points de trouble de la MC [15].

Comme le montre la (fig 1.11), le sel organique sulfonate se comporte comme un sel chaotrope en augmentant les températures de transition au trouble. Si l'urée est moins influente, les dérivés phénoliques (résorcinol et pyrogallol) sont très efficaces pour abaisser les températures relatives à la déshydratation des chaînes macromoléculaires.

### ***Stratégie de travail :***

Notons que dans la littérature aucun travail ne décrit l'effet des molécules hydrotropes sur les possibilités de gélification des éthers de cellulose. Pour cette raison, le premier objectif de notre travail est de suivre le comportement à la gélification de MC et de HPC ainsi que leurs mélanges respectifs à travers l'incorporation du phénol en tant que molécule hydrotrope. D'autant plus que le phénol et ces dérivés ont des effets écologiques (toxicité chez les poissons et crustacés à quelques mg/L) et esthétiques (forte coloration de certains dérivés phénoliques) et font partie des polluants couramment rencontrés dans les effluents industriels.

L'extraction par point de transition du phénol constitue l'idée principale de cette étude à réaliser. Les transitions visées doivent nous faire aboutir à des déphasages capables de concentrer le phénol dans une phase au dépend de l'autre.

*Chapitre 2 :*  
*Partie expérimentale*

## 2.1. Présentation de la matière première :

Notre choix s'est porté sur les dérivés cellulosiques d'origine industrielle de la famille des éthers cellulosiques, à savoir la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et l'hydroxyethylcellulose: MC, HPC et HEC respectivement.

### 2.1.1. La méthylcellulose MC :

La méthylcellulose (ou la cellulose méthylique) est un composé chimique dérivé de la cellulose (fig 2.1). C'est une poudre blanche hydrophile sous forme pure qui se dissout dans l'eau froide (mais pas dans l'eau chaude), formant une solution visqueuse claire ou sous forme de gel. Elle est vendue sous une variété de noms commerciaux (Methocel, ...) et elle est utilisée comme épaississant et émulsifiant dans divers produits alimentaires et cosmétiques. Comme la cellulose, elle n'est pas digestible, non toxique, et non pas un allergène [16].

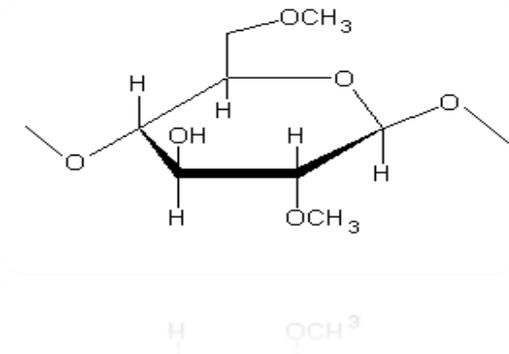


Figure 2.1 : structure moléculaire de la méthylcellulose.

La méthylcellulose est un polymère LCST avec une température de solution critique inférieure comprise entre 40 et 50°C généralement. A des températures inférieures à la LCST, il est facilement soluble dans l'eau, au-dessus de la LCST, il n'est pas soluble.

### 2.1.2. L'hydroxypropylcellulose HPC :

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

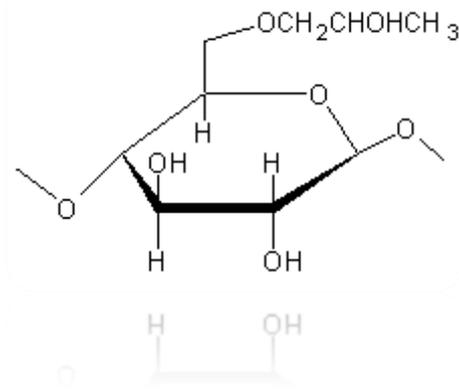


Figure 2.2 : structure moléculaire de l'hydroxypropylcellulose.

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

Elle est soluble dans beaucoup de solvants organiques polaires tels que l'éthanol, le propylène glycol, le dioxane, l'éthanol, l'alcool d'isopropyle (95%), le sulfoxyde diméthylque et le formamide diméthylque [17]. Notons que HPC est utilisé comme agent protecteur ophtalmique topique et de lubrifiant.

### 2.1.3. L'hydroxyéthylcellulose HEC :

L'HEC est un éther de cellulose dans lequel une partie des groupes hydroxyle dans les unités répétitives de glucose ont été hydroxyéthylés en utilisant l'oxyde de éthylène . C'est une poudre grisâtre, inodore et insipide.

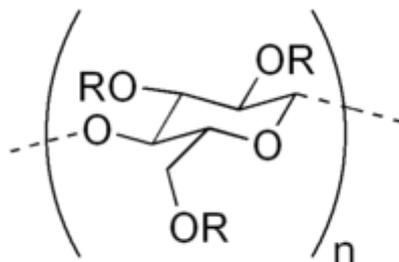


Figure 2.3 : structure moléculaire de l'hydroxyéthylcellulose.

L'HEC a une structure hydrophile qui lui confère une grande solubilité dans l'eau. Elle est soluble dans beaucoup de solvants organiques polaires tels que l'éthanol. Notons que HEC est utilisée essentiellement comme épaississant.

Dans cette partie du travail, on commence par étudier le comportement de phase de deux éthers cellulosiques hydrosolubles : MC et HPC et les mélanges MC/HEC, HEC/HPC selon le protocole suivant :

1. Chaque dérivé cellulosique (MC, HPC) 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 au réfrigérateur.
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 ( $2^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ ) jusqu'à  $80^{\circ}\text{C}$ .
3. On suit visuellement l'aspect de ces solutions.

Le deuxième volet est réservé à suivre l'influence d'un composé organique : le phénol sur le comportement des éthers cellulosiques en solution.

## Résultats et discussions

### 2.2. Comportement en phase des éthers de cellulose 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 et un trouble suivi par une formation d'une phase laiteuse pouvant virer vers une précipitation pour HPC.

Les différents aspects des solutions observées durant le chauffage seront explicités dans ce qui suit. On commencera par présenter les phases troubles ensuite les phases sol-gel et enfin les gels physiques.

#### 2.2.1. Les phases troubles et laiteuses:

Les différentes formes de phases possibles que peuvent former les éthers de cellulose étudiés sont représentées ci-dessous :

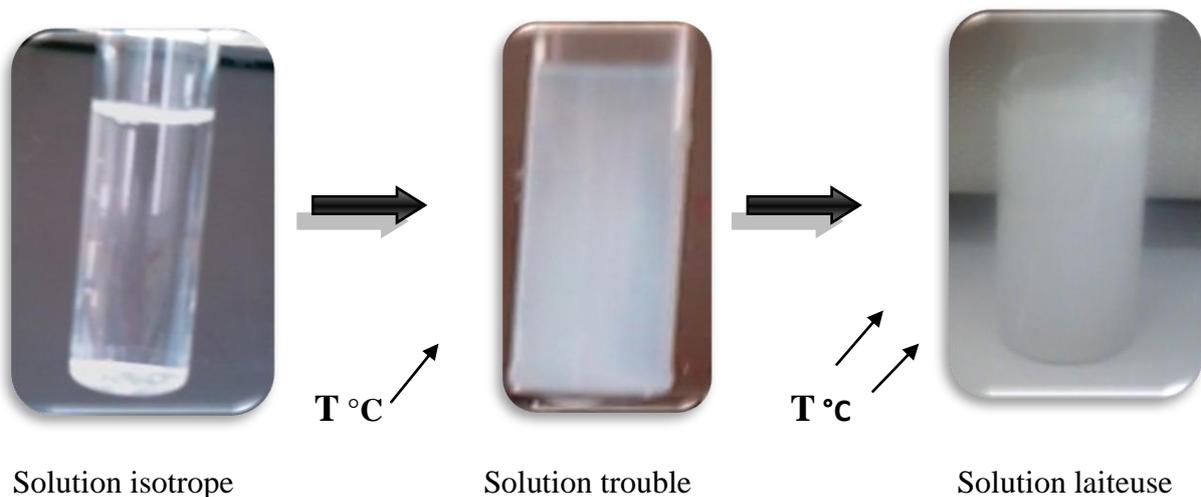


Figure 2.4 : différentes formes de phase des solutions d'éthers de cellulose.

On note que la phase trouble est une propriété commune entre tous les éthers de cellulose.

### 2.2.1.1. Le cas de la méthylcellulose MC :

La (fig 2.5) présente les températures de trouble de la méthylcellulose pour trois régimes de concentration. Il est question du régime dilué (à 4 g/L), du régime semi-dilué (à 10 g/L) et du régime concentré (à 15 g/L) et en présence du phénol (à différentes concentrations).

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

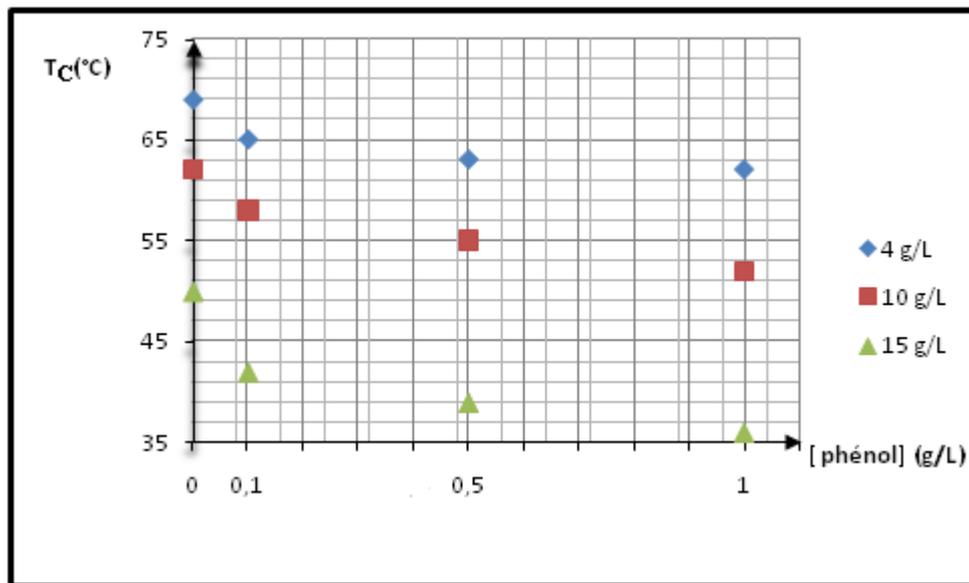


Figure 2.5: Variation des points troubles de MC (à 4, 10 et 15 g/L) en fonction de la concentration du phénol.

La (fig 2.5) 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.

### 2.2.1.2. Le cas de l'hydroxypropylcellulose HPC :

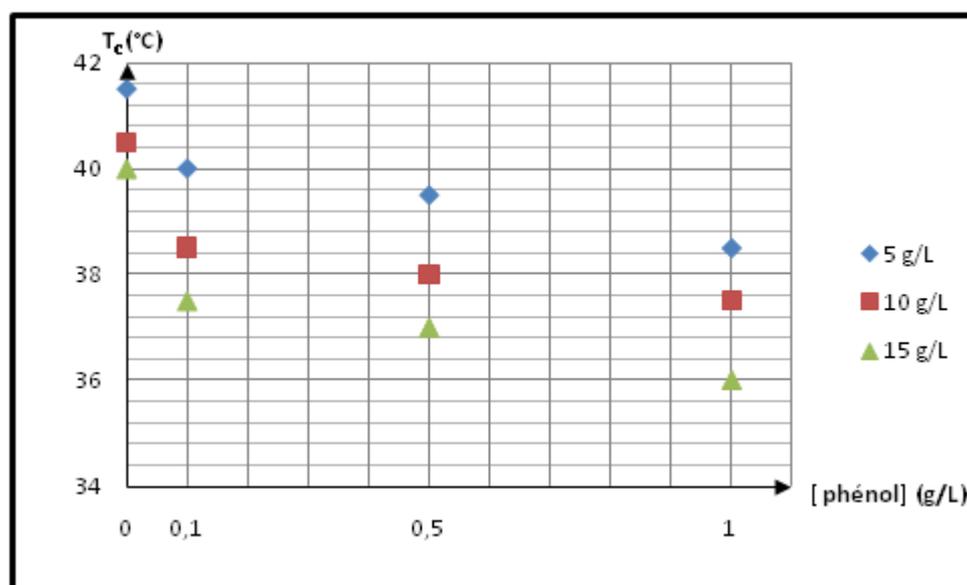


Figure 2.6: Variation des points troubles de HPC (à 5, 10 et 15 g/L) en fonction de la concentration du phénol.

D'après (les figures 2.5 et 2.6), on remarque que les points troubles de HPC et MC sont influencés par la concentration du polymère. Ainsi, plus la concentration en polymère est élevée plus les points de trouble deviennent faibles. Par ailleurs, la présence du phénol fait diminuer légèrement les points de trouble.

En ce qui concerne l'aspect laiteux, on peut dire que c'est un prolongement de l'aspect trouble. Il est provoqué par le processus de déshydratation où les chaînes sont plus dégarnies des molécules d'eau ce qui confère aux solutions correspondantes un aspect plus trouble, qu'on qualifie de laiteux.

La notion de trouble est liée à la formation d'agrégats ayant la capacité à diffracter la lumière. L'augmentation de la taille des agrégats est responsable de l'accentuation du trouble en un aspect laiteux. La différence de comportement des solutions de HPC comparées à celles de MC sont dues à la possibilité de déshydratation des chaînes hydroxypropylées.

### 2.2.1.3. Le cas des mélanges MC/HEC :

Mélanger des polymères a toujours constitué une passion des spécialistes de formulation en quête de phénomène de synergie. En effet, plusieurs travaux ont montré que mélanger des polymères ou n'importe quelles matières actives pourrait aboutir à des propriétés physico-chimiques plus performantes que celles des entités esseulés.

L'HEC est connue comme étant un polymère très hydrosoluble mais thermorésistant. On s'est alors proposé d'envisager des systèmes mixtes (thermosensible –thermorésistant) afin d'étudier les effets que pourrait exercer un système non thermosensible quoique plus hydrosoluble sur un autre qui ne l'est pas.

Le tableau 2.1 rapporte les points de trouble des systèmes (MC/HEC) aux concentrations : 4g/L, 10 g/L et 15 g/L avec différentes concentrations de phénol : 0,1 ; 0,5 et 1 g/L. Les températures de troubles des mixtures sont comparées à ceux de MC.

Tableau 2.1: les points trouble de MC/HEC (4;10 et15 g/L) pour différentes concentration du phénol.

<i>[phénol]</i> <i>g/L</i>	<i>0,1</i>				<i>0,5</i>				<i>1</i>			
<i>[MC/HEC]</i> <i>g/L</i>	<i>25/75</i>	<i>50/50</i>	<i>75/25</i>	<i>100/0</i>	<i>25/75</i>	<i>50/50</i>	<i>75/25</i>	<i>100/0</i>	<i>25/75</i>	<i>50/50</i>	<i>75/25</i>	<i>100/0</i>
<b>4</b>	65,5	62,5	61,5	<b>66,0</b>	62	61	60	<b>63</b>	61	59,5	59	<b>62</b>
<b>10</b>	57	55	52	<b>58</b>	54	52	51	<b>55</b>	51,5	51	50	<b>52</b>
<b>15</b>	39,5	32	31	<b>42</b>	37	31	30	<b>39</b>	35	30	28	<b>36</b>

A tout régime de concentration, l'avantage de mélanger du HEC au MC est de diminuer sensiblement les températures de troubles de MC (en gras). Ainsi, un effet de synergie est noté par l'adjonction d'un polymère thermorésistant mais plus hydrosoluble à un polymère thermo associatif et moins hydrosoluble. Ceci peut s'expliquer par le fait que HEC se comporte comme un sel lyotrope, au grand pouvoir de solvation et ainsi favoriser la déshydratation des chaînes macromoléculaires associatifs .

En ce qui concerne l'effet de la composition des mixtures MC/HEC, il est clair que la plus faible des fractions en HEC influence le plus les points de trouble des systèmes étudiés. L'effet de la concentration en phénol garde la même tendance.

#### 2.2.1.4. Le cas des mélanges HPC/HEC :

Tableau 2.2: les points trouble de HPC/HEC (15 g/L) pour différentes concentration du phénol.

[phénol] g/L	0,1				0,5				1			
[HPC/HEC ] g/L	25/7 5	50/5 0	75/2 5	100/ 0	25/7 5	50/5 0	75/2 5	100/ 0	25/7 5	50/5 0	75/2 5	100/ 0
<b>15</b>	31	30,5	30	<b>37,5</b>	31	29	28,5	<b>37</b>	30,5	30	28,5	<b>36</b>

Pour confirmer cette tendance à la baisse des points de trouble propres aux combinaisons thermosensible amphiphile/ thermorésistant hydrosoluble, on s'est intéressé également aux mixtures HPC/HEC. ...

Une vision comparative des évolutions des points de troubles de HPC, MC et des mixtures MC/HEC et HPC/HEC à 15 g/L et à 25% de HEC a été développée. La (fig 2.7) montre l'apport bénéfique de HEC vis-à-vis des transitions de MC et HPC. Il s'avère que remplacer un sel lyotrope, qui pourrait entraver le pouvoir viscosifiant d'un polymère en solution, par un polymère hydrosoluble tel que HEC avec un poids moléculaire bien choisi est très appréciable. Ça pourrait ainsi donner naissance à un système épaississant qui subit des transitions à des conditions plus douces.

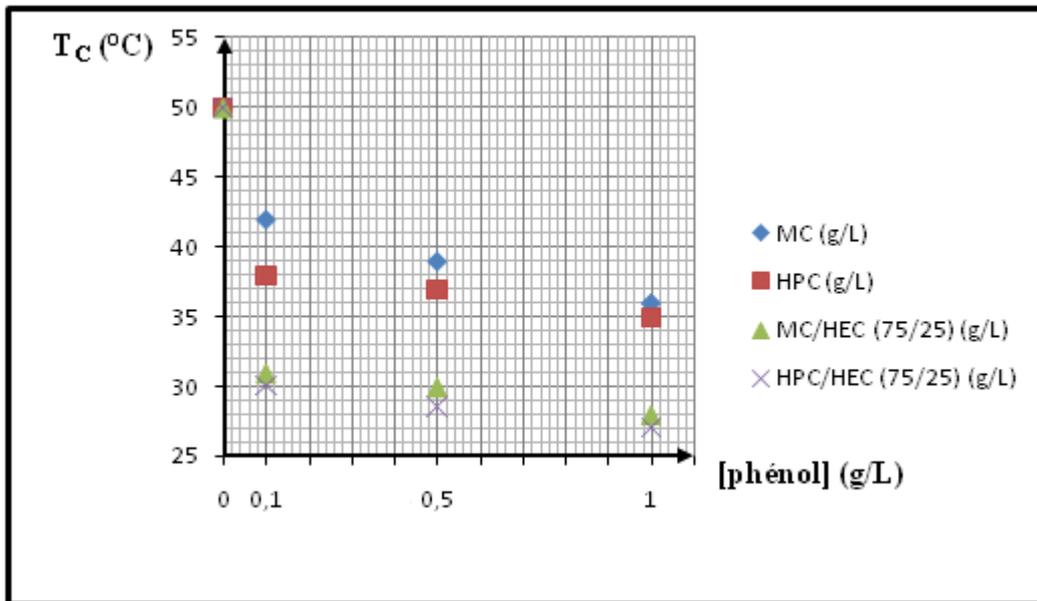


Figure 2.7 : les points de troubles de HPC, MC, MC/HEC (75/25) et HPC/HEC (75/25) 15 g/L pour différentes concentration du phénol.

### 2.2.2. La thermogélification :

La thermogélification des systèmes thermosensibles comme la MC donne naissance à des hydrogels. A l'aspect pseudo-plastique, le comportement de tels systèmes ressemble à celui des solides (fig 2.8).



Figure 2.8 : hydrogel de MC.

Les mécanismes de gélification sont bien explicités dans la littérature et peuvent être résumés par les propriétés suivantes :

- En solution, les chaînes de polysaccharides vont s'organiser en arrangements plus ou moins réguliers, pour créer des zones de jonction inter macromoléculaires (phénomène de gélification).
- Cette gélification thermique est totalement différente de la réticulation chimique.
- Contrairement à la gélification chimique, en gélification thermique, la température va commencer à déshydrater les chaînes macromoléculaires et les liaisons hydrophobes vont commencer à prendre le dessus.
- ça va donner naissance, à une certaine température, des attractions réversibles qui seront responsables de la nouvelle texture du système.
- Cette température sera la température de gélification  $T_g$ .

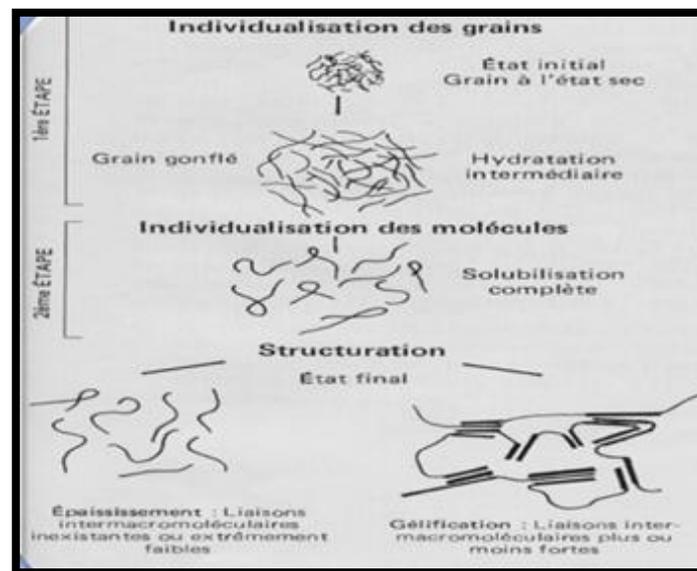


Figure 2.9 : mécanisme de gélification.

A de plus hautes concentrations (à 10 et 15 g/L), un nouvel état de transition est observé suite à la gélification des solutions subissant un chauffage à des températures avoisinant les 60°C.

On représente dans ce qui suit les températures de gélification en présence du phénol

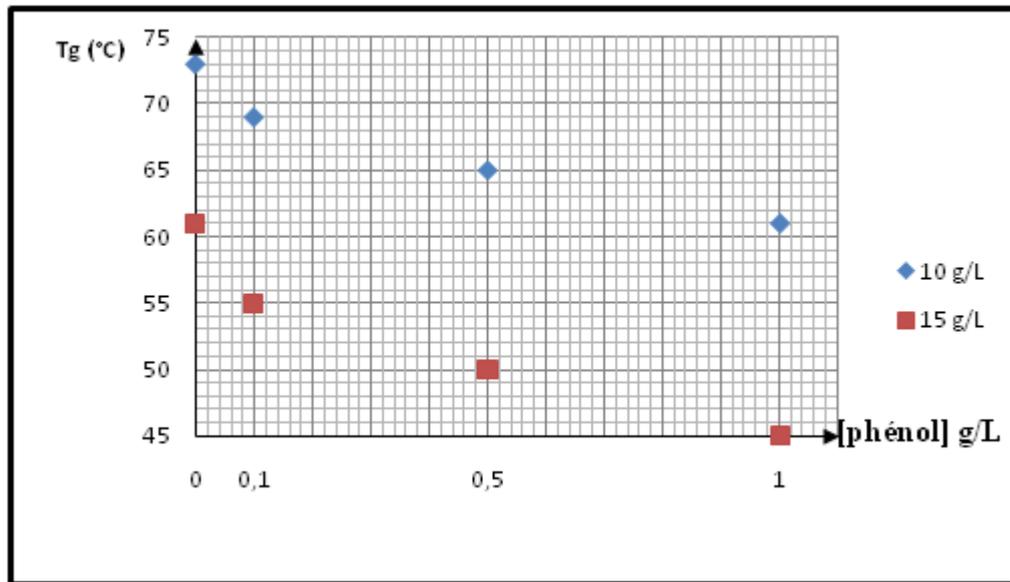


Figure 2.10: Variation des points de gel de MC (à 10 et 15g/L) en fonction de la concentration du phénol.

D'après la (fig 2.10), on observe que le point de gel de MC est influencé d'une part par la concentration du polymère et d'autre part par la concentration du phénol.

Notons que le gel obtenu possède une réversibilité, il est détruit aisément par un retour à une plus faible température. On explique la formation des gels physiques par l'établissement d'interactions hydrophobes selon un réseau tridimensionnel [18] qui nécessite une concentration suffisante en polymère. Par ailleurs, l'aspect trouble du gel issu de la MC revient à l'existence de connexions hydrophobes déshydratées.

La présence du phénol en solution semble favoriser la formation de connexions hydrophobes par déshydratation thermique des chaînes macromoléculaires.

De la même manière que l'incorporation de HEC a contribué à diminuer les températures de trouble des mixtures MC/HEC, les températures de gélification sont également affectées dans le même sens tableau 2.3. En plus les combinaisons des mixtures les plus riches en MC (75/25) sont les plus performantes vis-à-vis d'une éventuelle diminution des températures de gélification.

Tableau 2.3 : les points de gels de MC/HEC (à 4, 10 et 15 g/L) pour différentes concentration du phénol.

[phénol] g/L	<b>0,1</b>				<b>0,5</b>				<b>1</b>			
[MC/HEC] g/L	25/75	50/50	75/25	100/0	25/75	50/50	75/25	100/0	25/75	50/50	75/25	100/0
<b>4</b>	70	67	65	<b>75</b>	67	65	63	<b>73</b>	67	65	64,5	<b>70</b>
<b>10</b>	61	59	57	<b>69</b>	55	53	51	<b>65</b>	53	51	49	<b>61</b>
<b>15</b>	51	48	47	<b>55</b>	47	45	44	<b>50</b>	44	43	42	<b>45</b>

### 2.2.3. La synérèse :

Le phénomène de synérèse est enregistré dans des milieux médians ; pas très dilués ou très concentrés. Il dégage une phase riche en eau et une seconde riche en polymère.



Figure 2.11 : phase sol-gel de la MC.

Aux concentrations (4, 10 et 15 g/L), la MC présente un phénomène de synérèse en présence de phénol (un mélange de phases binaire : une phase solution et un autre gel), cet aspect est également désigné par la désignation : sol-gel.

On pense que ce phénomène est un recouvrement des chaînes macromoléculaires qui va assurer une proximité des chaînons hydrophobes pour commencer à former une association

après déshydratation des chaînes macromoléculaires sous forme d'un bloc gélifié accompagné d'une phase liquide qui est pauvre en polymère.

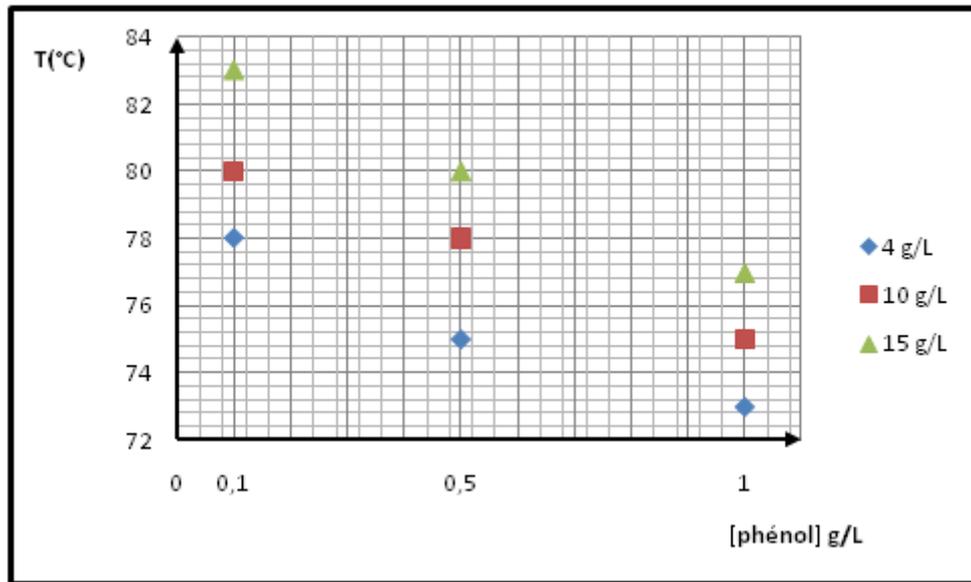


Figure 2.12 : Variations des températures de séparation de MC (à 4, 10 et 15g/L) en fonction de la concentration du phénol.

La présence du phénol possède un effet de synergie vis-à-vis de la thémoseparation des solutions à base de MC. Les températures correspondant au déphasage sont revues à la baisse en accentuant la fraction du phénol.

La (fig 2.13) met en relief les hauteurs des phases riches en eau qui sont inversement proportionnelles à la concentration en phénol. Ainsi, plus la concentration en phénol augmente, plus la proportion de la phase sol diminue. Il se peut que le phénol contribue à favoriser les interactions hydrophobes et ainsi à provoquer des interactions plus coopératives entre les macromolécules.

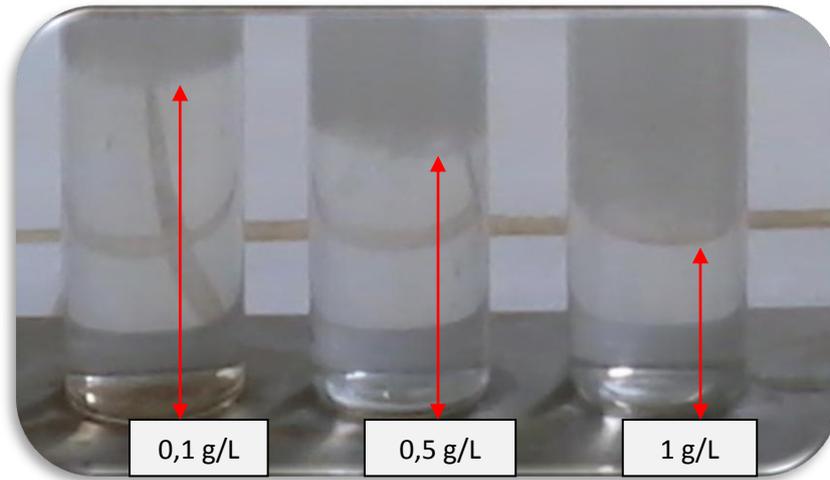


Figure 2.13 : la thermo séparation en présence du phénol.

Le tableau 2.4 regroupe toutes les températures relatives à la thermoséparation des mixtures comparées à celles des MC. Le régime concentré montre une bonne évolution des chutes des températures de déphasage en raison de l'incorporation du HEC (en plus faible proportion (25/75) contrairement au phénomène de gélification) en présence du phénol.

Tableau 2.4 : les températures de séparation de MC/HEC (à 4, 10 et 15 g/L) pour différentes concentration du phénol.

[phénol] (g/L)	0,1				0,5				1			
[MC/HEC] g/L	25/75	50/50	75/25	100/0	25/75	50/50	75/25	100/0	25/75	50/50	75/25	100/0
4	80	82	82,5	78	77	78	79	75	72	73	74,5	73
10	80	81,5	83	80	68	70	75	<b>78</b>	66	68	71	<b>75</b>
15	64	66	70	<b>83</b>	62	65	69	<b>80</b>	60	64	65	<b>77</b>

- **Conclusion :**

D'après l'étude réalisé, on a constaté que :

- Le comportement de MC est diamétralement opposé à celui de HPC au-delà des points de trouble. En effet, si les solutions de HPC tendent à subir des déphasages lors des chauffages excessifs, celles de MC donnent naissance à des gels. La nature

- des groupements hydrophobes fixés le long des squelettes glucidiques hydrophiles sont responsables de ce double comportement de ces deux éthers celluloses.
- Les dérivés méthyles possèdent une HLB plus faible que les dérivés hydroxypropylés. Néanmoins, les chainons HP se déshydratent avec moins de dépenses énergétiques que les ceux des méthyles. Pour cette raison les températures de transition de MC sont plus élevées que celles de HPC. Une fois déshydratées les macromolécules hydroxypropylées deviennent plus hydrophobes et provoquent par conséquent des thermo séparation.
- Les mixtures MC / HEC présentent un phénomène de synergie. L'adjonction de HEC va diminuer les températures de trouble et de gélification en présence du phénol. Pour leur part, les températures de synérèse sont affectées par la présence du phénol et les plus grandes fractions massiques en HEC.

Les thermoséparations des solutions étudiées en présence de phénol a incité notre curiosité sur le sens de migration du phénol. L'enrichissement de la phase supérieure (riche en polymère) en volume par l'incorporation de plus en plus de phénol nous laisse penser qu'il est séquestré par la phase polymère. Ceux-ci pourraient constituer un moyen pour une éventuelle élimination par rétention en phase liquide d'entités organiques ou inorganiques dans un cadre environnemental. Dans cet esprit, on s'est proposé d'envisager l'application de cette thermoséparation pour la l'élimination du phénol d'une phase aqueuse.

## **2.3. Essais d'élimination de phénol :**

### **2.3.1. L'extraction par procédé sol-gel :**

D'une manière générale, l'extraction par procédé sol-gel 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 de l'extraction par procédé sol-gel, 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 [19].

A cet effet, on a repris les combinaisons ayant montré des phénomènes de synérèse 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 synérèses, 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.

### **2.3.2. Analyse par chromatographie en phase liquide HPLC:**

#### *2.3.2.1. 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.

#### *2.3.2.2. Principe de la méthode :*

Comme dans toute technique chromatographique, les séparations en HPLC 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 (fig 2.14). 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.

### 2.3.2.3. Appareillage :

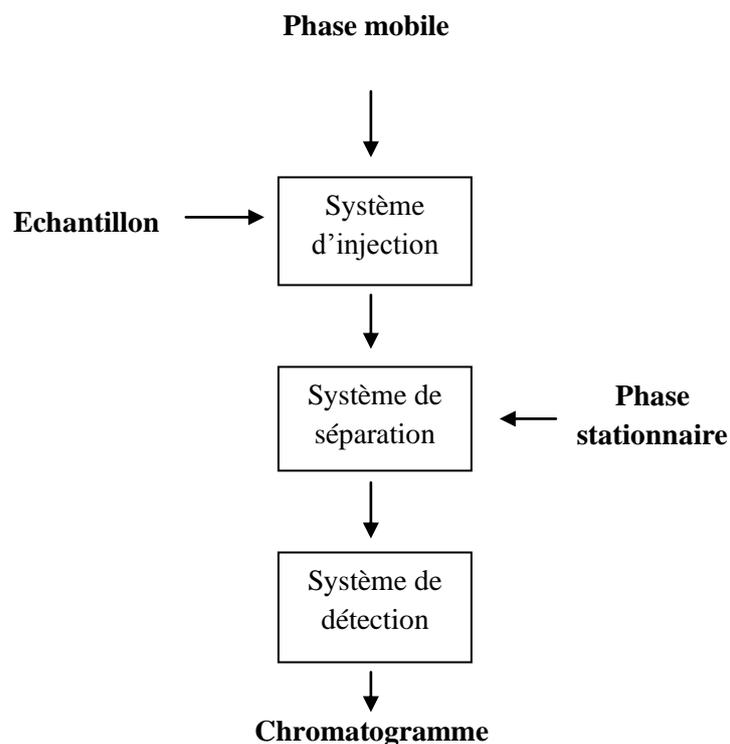


Figure 2.14 : *Schéma d'un système chromatographique.*

### 2.3.2.4. Conditions optimales d'analyse :

Les teneurs en phénol organiques des phases sol 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 (20µL), d'un détecteur UV (Shumadzu) réglé à une longueur d'onde de 213 nm et d'une colonne

RP18 (ODS) qui fonctionne à une température de 25 °C. Le tableau 2.5 présente quelques conditions opératoires des solutés.

Tableau 2.5 : Conditions opératoires en HPLC.

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

- *Allure des chromatogrammes et identification des pics pour l'évaluation des aires :*

Le déphasage des solutions à base de 4 g/L de MC a été choisi comme évaluation référence du pouvoir de ces systèmes à séparer le phénol par thermoséparation. Deux concentrations de phénol ( $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  g/L) ont été également considérées pour l'évaluation des coefficients de partage.

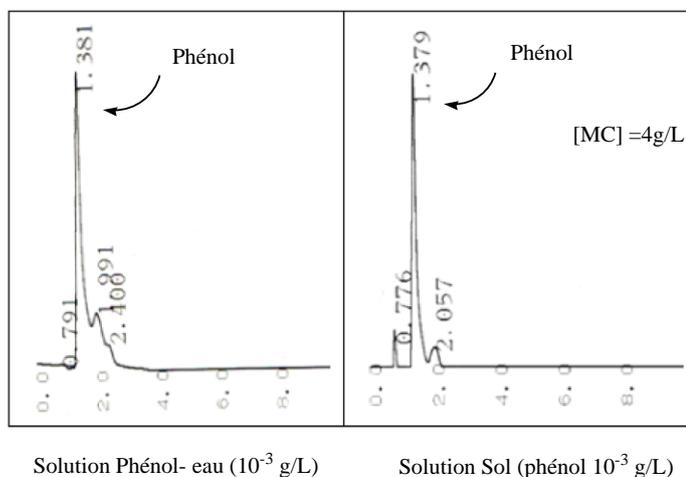


Figure 2.15 : Chromatogrammes des solutions de phénol/eau (a) et MC/phénol/eau (b)

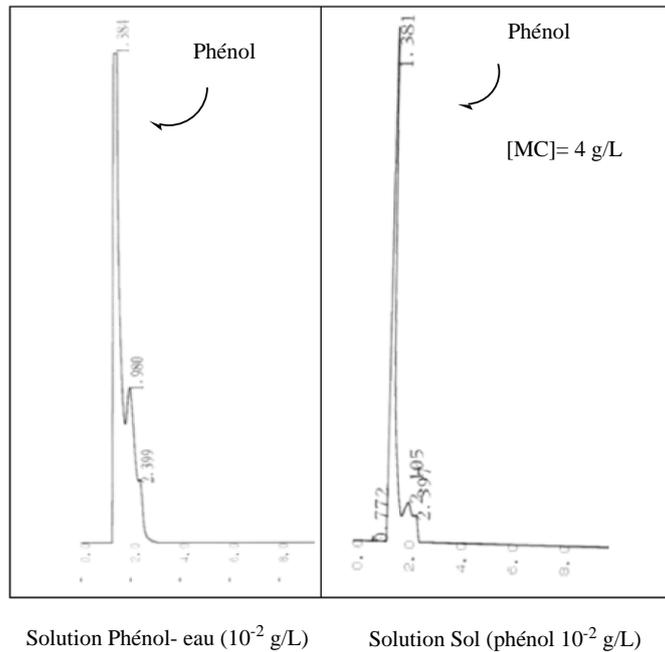


Figure 2.16 : Chromatogrammes des solutions de phénol/eau (a) et MC/phénol/eau (b)

### 2.3.2. Calcul du coefficient de partage $k_{CD}$ :

L'extraction par procédé sol-gel repose sur la différence de solubilité d'un soluté dans la phase sol et dans la phase gel. En considérant les deux phases dans l'ordre extrait (E) et raffinat (R) à l'équilibre, le coefficient de distribution (ou de partage) se définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée, qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires), CS (sol) et CS (gel), d'un soluté entre ces deux phases. Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

$$K = \frac{CS(sol)}{CS(gel)}$$

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 2.6 présente 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

- **Détermination le pourcentage d'élimination E%:**

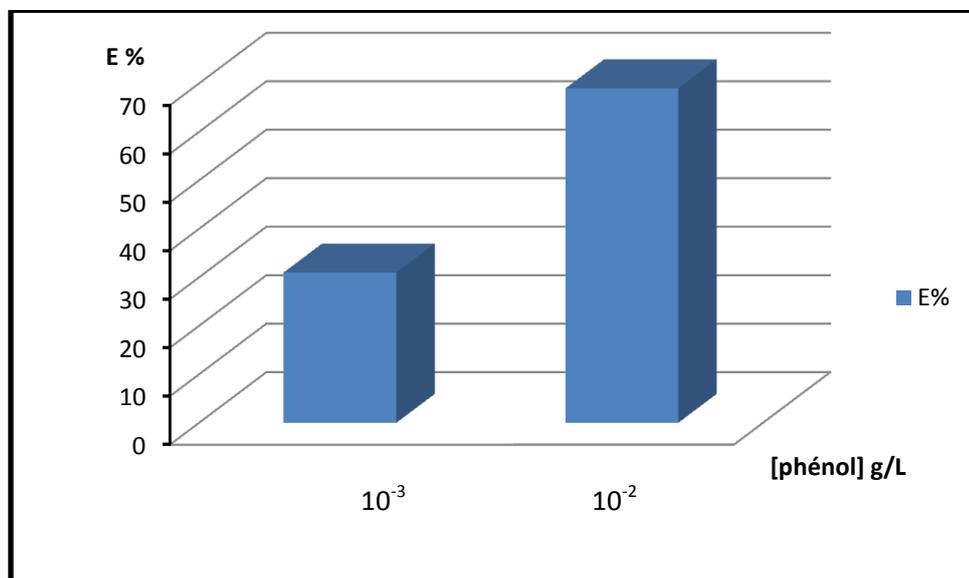


Figure 2.17 : le pourcentage d'extraction en fonction de concentration du phénol

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

- *détermination du coefficient de partage  $\log k_{PD}$  et la fraction volumique  $f_v$  sol:*

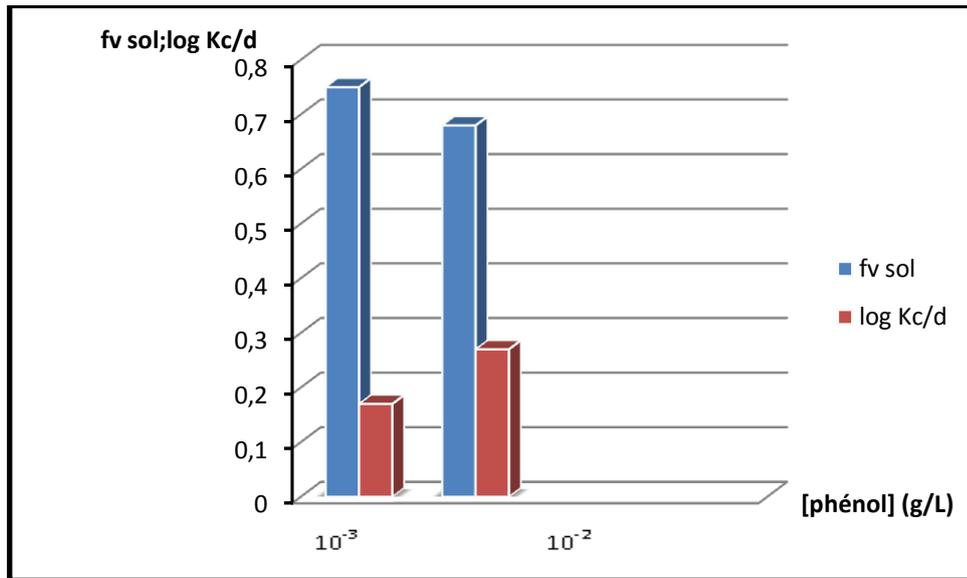


Figure 2.18 : la fraction volumique et le coefficient de partage en fonction de différentes concentrations du phénol

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

## *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 étant 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.

## *Références bibliographiques*

- [1] Dimitrov.K et coll, Prog. Polym. Sci. 32, 1275–1343, (2007).
- [2] Shirahama.K,Colloid.polym.Sci. 265, 96, (1987).
- [3] Mukherjee.P,Advanced in colloid and interface science.162,59,(2011).
- [4] Lindman.B, C.R.chimie.12, 121, (2009).
- [5] Hainae.W.L, Pramauro.E, Crit.Rev.Anal.24, 133, (1993).
- [6] Neuberg C. Hydrotrophy. Biochem Z .76:107, (1916).
- [7] Haddou.B etcoll, Separation and Purification Technology. 50, 114–121, (2006).
- [8] Varade.D et coll, European Polymer Journal. 40, 2457–2464, (2004).
- [9] Nogueira.D,These de doctorat ( université de toulouse),(2005).
- [10] Separation/of/Science/Kchnology.39 (3), 479-499, (2004).
- [11] *The structure and rheology of complex fluid Larson.R.G,Oxford university press, (1999).*
- [12] Othmer.K(Ed)-Encyclopedia of chemical technology, Wiley-Inter science, New York, (1996).
- [13] GPF, Initiation à la chimie et a la physic-chimie des polymères, vol.13 :les polymères naturels :structure, modification, application, GEP. (Ed), Strasbourg, (2000).
- [14] Lindman.J et coll, Surfactants and polymers in aqueous solution.John Wiley & Sons, (1998).
- [15] Roy.B et coll; Functions of hydrotropes (sodium salicylate, proline, pyrogallol, resorcinol and urea) in solution with special reference to amphiphile behaviours/ B.K. Roy, S.P. Moulik/ Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 203,155–166], (2002).
- [16] Keck.G ; Vernus.E, Déchets et risques pour la santé. Techniques de l'Ingénieur, Paris, G2450, (2000).
- [17] Immaneni.A et coll, Macromolécules. 30, 4613, (1997).
- [18] Ruan.D.polymer. 49, 1027, (2008).

[19] Komaromy-Hiller, G.; Wandruska, R.V. Decontamination of Oil-Polluted Soil by Cloud Point Extraction. *Talanta*. 42 (1), 83-88, (1995).

## *Annexes*

## ANNEXE (A)

➤ **Points de transition de HPC :**

• **HPC 0,5 g/L :**

Concentration observation	HPC 0,1 g/L Phénol	HPC 0,5 g/L phénol	HPC 1 g/L phénol	HPC 0 phénol
T <sub>c</sub> (°C)	43	42	40	43,5
T <sub>laiteux</sub> (°C)	44	43	42	45,5
T <sub>floculat</sub> (°C)	44,5	43,5	43	46,5

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

• **HPC 5 g/L :**

Concentration Observation	0,1 g/L phénol	0,5 g/L phénol	1 g/L phénol	0 phénol
T <sub>c</sub> (°C)	40	39,5	38,5	41,5
T <sub>Laiteux</sub> (°C)	42,5	41	40,5	43
T <sub>floculat</sub> (°C)	51	50	48	52
T <sub>précipitation</sub> (°C)	57,5	68,5	71,5	80,5

• **HPC 10 g/L :**

Concentration observation	HPC 0,1g/L phénol	HPC 0,5g/L phénol	HPC 1g/L phénol	HPC 0 phénol
T <sub>c</sub> (°C)	38,5	38	37,5	40,5
T <sub>Laiteux</sub> (°C)	42	41,5	41	42,5
T <sub>floculat</sub> (°C)	49	48	47	50
T <sub>précipitation</sub> (°C)	53	54,5	70	72

• **HPC 15 g/L :**

Concentration observation	HPC 0,1g/L phénol	HPC 0,5 g/L phénol	HPC 1g/L Phénol	HPC 0 phénol
T <sub>c</sub> (°C)	38	37	35	40
T <sub>Laiteux</sub> (°C)	41,5	41	40,5	42
T <sub>floculat</sub> (°C)	47	45	43	49
T <sub>précipitation</sub> (°C)	51,5	53	61	63

## ANNEXE (A)

- **HPC 20 g/L :**

Concentration observation	HPC 0,1 g/L phénol	HPC 0,5g/L phénol	HPC 1g/L phénol	HPC 0 phénol
T <sub>c</sub> (°C)	35,5	35	34,5	36,5
T <sub>Laiteux</sub> (°C)	41,5	40,5	38	43
T <sub>floculat</sub> (°C)	45	43	41	48
T <sub>précipitation</sub> (°C)	47	48	50	51

## ANNEXE (B)

- **HPC 0 phénol :**

Concentration Observation	HPC 0,5 g/L	HPC 5 g/L	HPC 10 g/L	HPC 15 g/L	HPC 20 g/L
T <sub>C</sub> (°C)	43,5	41,5	40,5	40	36,5
T <sub>laiteux</sub> (°C)	45,5	43	42,5	42	41
T <sub>floculat</sub> (°C)	46,5	52	50	49	48
T <sub>précipitation</sub> (°C)	–	80,5	72	63	51

- **HPC 0,1 g/L phénol :**

Concentration observation	HPC 0,5 g/L	HPC 5 g/L	HPC 10 g/L	HPC 15 g/L	HPC 20 g/L
T <sub>C</sub> (°C)	43	40	38	37	35,5
T <sub>laiteux</sub> (°C)	44	42,5	42	41	41,5
T <sub>floculat</sub> (°C)	44,5	51	49	47	45
T <sub>précipitation</sub> (°C)	–	57,5	53	51,5	50

- **HPC 0,5 g/L phénol :**

Concentration observation	HPC 0,5 g/L	HPC 5 g/L	HPC 10 g/L	HPC 15 g/L	HPC 20 g/L
T <sub>C</sub> (°C)	42	39,5	38	37	35
T <sub>laiteux</sub> (°C)	43	41	41,5	41,5	40,5
T <sub>floculat</sub> (°C)	43,5	50	48	45	43
T <sub>précipitation</sub> (°C)	–	68,5	54,5	53	48

- **HPC 1 g/L phénol :**

Concentration observation	HPC 0,5 g/L	HPC 5 g/L	HPC 10 g/L	HPC 15 g/L	HPC 20 g/L
T <sub>C</sub> (°C)	40	38,5	37,5	36	34,5
T <sub>laiteux</sub> (°C)	42	40,5	41	40,5	38
T <sub>floculat</sub> (°C)	43	48	47	43	41
T <sub>précipitation</sub> (°C)	–	71,5	70	61	47

## ANNEXE (C)

➤ **Points de transition de MC :**

- **MC 4 g/L :**

Mélanges observations	0,1 g/L phénol	0,5 g/L phénol	1 g/L phénol	0 phénol
T <sub>Filament</sub> (°C)	59	56	54	61
T <sub>c</sub> (°C)	65	63	62	69
T <sub>laiteux</sub> (°C)	71	69	67	73
T <sub>g</sub> (°C)	75	73	70	78
T <sub>séparation</sub> (°C)	78	75	73	–

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

- **MC 10 g/L :**

Mélanges observations	0,1 g/L phénol	0,5 g/L phénol	1 g/L phénol	0 phénol
T <sub>Filament</sub> (°C)	53	51	50	59
T <sub>c</sub> (°C)	58	55	52	62
T <sub>laiteux</sub> (°C)	61	59	57	65
T <sub>g</sub> (°C)	69	65	61	73
T <sub>séparation</sub> (°C)	80	78	75	–

- **MC 15 g/L :**

Mélanges observations	0,1 g/L phénol	0,5 g/L phénol	1 g/L phénol	0 phénol
T <sub>Filament</sub> (°C)	38	34	32	43
T <sub>c</sub> (°C)	42	39	36	50
T <sub>laiteux</sub> (°C)	48	45	40	55
T <sub>g</sub> (°C)	55	50	45	61
T <sub>séparation</sub> (°C)	83	80	77	–

- **MC 20 g/L :**

Mélanges observations	0,1 g/L phénol	0,5 g/L phénol	1 g/L phénol	0 phénol
T <sub>Filament</sub> (°C)	37	34	32	45
T <sub>c</sub> (°C)	40	36	34	56
T <sub>laiteux</sub> (°C)	43	40	39	59
T <sub>g</sub> (°C)	63	59	52	67
T <sub>séparation</sub> (°C)	86	83	79	–

## ANNEXE (D)

➤ **Points de transition de mélanges (MC/HEC) :**

- **MC/HEC 4 g/L pour 0,1 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 4 g/L 0,1 g/L phénol	MC 4 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	56	55	54	59	61
T <sub>c</sub> (°C)	65,5	62,5	61,5	65	69
T <sub>laiteux</sub> (°C)	67	65	63	71	73
T <sub>g</sub> (°C)	70	67	65	75	78
T <sub>séparation</sub> (°C)	80	82	82,5	78	–

- **MC/HEC 4 g/L pour 0,5 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 4g/L 0,5 g/L phénol	MC 4 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	54,5	53	52	56	61
T <sub>c</sub> (°C)	62	61	60	63	69
T <sub>laiteux</sub> (°C)	65	63	61	69	73
T <sub>g</sub> (°C)	67	65	63	73	78
T <sub>séparation</sub> (°C)	77	78	79	75	–

- **MC/HEC 4 g/L pour 1 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 4g/L 1 g/L phénol	MC 4 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	52	51,5	51	54	61
T <sub>c</sub> (°C)	61	59,5	59	62	69
T <sub>laiteux</sub> (°C)	64	62	60	67	73
T <sub>g</sub> (°C)	67	65	64,5	70	78
T <sub>séparation</sub> (°C)	72	73	74,5	73	–

- **MC/HEC 10 g/L pour 0,1 g/L phénol :**

Mélanges observations	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 10g/L 0,1 g/l phénol	MC 10 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	53	52	51	53	59
T <sub>c</sub> (°C)	57	55	52	58	62
T <sub>laiteux</sub> (°C)	59	57	53	61	65
T <sub>g</sub> (°C)	61	59	57	69	73
T <sub>séparation</sub> (°C)	80	81,5	83	80	–

- **MC/HEC 10 g/L pour 0,5 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 10g/L 0,5 g/L phénol	MC 10 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	51,5	50,5	50	51	59
T <sub>c</sub> (°C)	54	52	51	55	62
T <sub>laiteux</sub> (°C)	57	55	52	59	65
T <sub>g</sub> (°C)	55	53	51	65	73
T <sub>séparation</sub> (°C)	68	70	75	78	–

- **MC/HEC 10 g/L pour 1 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 10 g/L 1 g/L phénol	MC 10 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	49,5	49	48	50	59
T <sub>c</sub> (°C)	51,5	51	50	52	62
T <sub>laiteux</sub> (°C)	55	53	51	57	65
T <sub>g</sub> (°C)	53	51	49	61	73
T <sub>séparation</sub> (°C)	66	68	71	75	–

- **MC/HEC 15 g/L pour 0,1 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 15 g/L 0,1 g/L phénol	MC 15 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	–	–	–	38	43
T <sub>c</sub> (°C)	39,5	32	31	42	50
T <sub>laiteux</sub> (°C)	47	46	43	48	55
T <sub>g</sub> (°C)	51	48	47	55	61
T <sub>séparation</sub> (°C)	64	66	70	83	–

- **MC/HEC 15 g/L pour 0,5 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 15 g/L 0,5 M phénol	MC 15 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	–	–	–	34	43
T <sub>c</sub> (°C)	37	31	30	39	50
T <sub>laiteux</sub> (°C)	44	43	42	45	55
T <sub>g</sub> (°C)	47	45	44	50	61
T <sub>séparation</sub> (°C)	62	65	69	80	–

- **MC/HEC 15 g/L pour 1 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 15 g/L 1g/L phénol	MC 15g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	–	–	–	32	43
T <sub>c</sub> (°C)	35	30	27	36	50
T <sub>laiteux</sub> (°C)	43	42	41	40	55
T <sub>g</sub> (°C)	44	43	42	45	61
T <sub>séparation</sub> (°C)	60	64	65	77	–

- **MC/HEC 20 g/L pour 0,1 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 20 g/L 0,1 g/L phénol	MC 20 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	–	–	–	37	45
T <sub>c</sub> (°C)	38	31	30	40	56
T <sub>laiteux</sub> (°C)	46	45	42	43	59
T <sub>g</sub> (°C)	50	47	46	63	67
T <sub>séparation</sub> (°C)	62	64	68	86	–

- **MC/HEC 20 g/L pour 0,5 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 20 g/L 0,5 g/L phénol	MC 20 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	–	–	–	34	45
T <sub>c</sub> (°C)	34	33	31	36	56
T <sub>laiteux</sub> (°C)	38	36	35	40	59
T <sub>g</sub> (°C)	57	55	53	59	67
T <sub>séparation</sub> (°C)	60	62	64	83	–

- **MC/HEC 20 g/L pour 1 g/L phénol :**

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 20 g/L 1 g/L phénol	MC 20 g/L 0 phénol
T <sub>filament</sub> (°C)	–	–	–	32	45
T <sub>c</sub> (°C)	32	31	29	34	56
T <sub>laiteux</sub> (°C)	36	34	33	39	59
T <sub>g</sub> (°C)	55	54	52	52	67
T <sub>séparation</sub> (°C)	59	57	54	79	–

## ANNEXE (E)

- **points de transition des mélanges (HPC/HEC) :**

- **HPC/HEC 15 g/L pour 0,1 g/L phénol :**

Mélanges Observation	HPC/HEC 25/75	HPC/HEC 50/50	HPC/HEC 75/25	HPC 15 g/L 0,1 g/L phénol	HPC 15 g/L 0 phénol
T <sub>c</sub> (°C)	31	30,5	30	39,5	40
T <sub>laiteux</sub> (°C)	41	41	41	–	42
T <sub>précipitation</sub> (°C)	–	–	–	–	47

- **HPC/HEC 15 g/L pour 0,5 g/L phénol :**

Mélanges observation	HPC/HEC 25/75	HPC/HEC 50/50	HPC/HEC 75/25	HPC 15g/L 0,5 g/L phénol	HPC 15 g/L 0 phénol
T <sub>c</sub> (°C)	31	29	28,5	38,5	40
T <sub>laiteux</sub> (°C)	40,5	40,5	40,5	40	42
T <sub>précipitation</sub> (°C)	–	–	–	52,5	43

- **HPC/HEC 15 g/L pour 1 g/L phénol :**

Mélanges observation	HPC/HEC 25/75	HPC/HEC 50/50	HPC/HEC 75/25	HPC 15g/L 1g/L phénol	HPC 15 g/L 0 phénol
T <sub>c</sub> (°C)	30,5	30	27	34,5	40
T <sub>laiteux</sub> (°C)	39,5	39,5	39,5	39	42
T <sub>précipitation</sub> (°C)	45	45,5	46	-	43

## ANNEXE (F)

- **Points de transition des mélanges (MC/HEC) en présence de phénol et du Na Cl :**

- MC/HEC (50/50) 4g/L pour différents concentration de phénol avec 0,5M Na Cl :

Mélanges observation	MC/HEC 50/50 10 <sup>-6</sup>	MC/HEC 50/50 5×10 <sup>-6</sup>	MC/HEC 50/50 5×10 <sup>-5</sup>	MC/HEC 50/50 5×10 <sup>-4</sup>	MC/HEC 50/50 10 <sup>-3</sup>
T <sub>Chaine</sub> (°C)	31	31	31	31	31
T <sub>c</sub> (°C)	45	44,5	43	44	43,5
T <sub>g</sub> (°C)	-	50	50	50	50
T <sub>séparation</sub> (°C)	62	61,5	60	61	60,5

- (MC/HEC) 4 g/L pour 10<sup>-3</sup> phénol avec 0.5M Na Cl :

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 75/25	MC 4 g/L
T <sub>Chaine</sub> (°C)	30,5	30,5	30,5
T <sub>c</sub> (°C)	55	54	54,5
T <sub>g</sub> (°C)	-	60	61
T <sub>séparation</sub> (°C)	59	61	-

- MC/HEC 4g/L pour  $10^{-3}$  phénol avec 1M Na Cl :

Mélanges observation	MC/HEC 25/75	MC/HEC 50/50	MC/HEC 75/25	MC 4 g/L
T <sub>Chaîne</sub> (°C)	44	44	44	44
T <sub>c</sub> (°C)	55	52	50	47
T <sub>g</sub> (°C)	–	–	–	51
T <sub>séparation</sub> (°C)	59	60	61	–

- MC/HEC 4 g/L pour  $10^{-3}$  phénol avec 0M Na Cl :

Mélanges observation	MC/HEC 25/75 ( $10^{-3}$ )	MC/HEC 50/50 ( $10^{-3}$ )	MC/HEC 75/25 ( $10^{-3}$ )	MC 4 g/L ( $10^{-3}$ )
T <sub>Chaîne</sub> (°C)	54	54	54	54
T <sub>c</sub> (°C)	63	62	60	61
T <sub>g</sub> (°C)	–	–	–	64
T <sub>séparation</sub> (°C)	67	68	69	–

## ANNEXE (G)

- Temps de rétention en l'air de différentes concentrations de phénol :

concentration	Temps de rétention	L'air
$5 \times 10^{-5}$	1,535	3196173
$10^{-4}$	1,547	2343505
$5 \times 10^{-4}$	1,551	3915674
$10^{-3}$	1,567	13351272
$5 \times 10^{-3}$	1,775	33491298
$10^{-2}$	2,855	694348
$10^{-1}$	2,878	1114635

- Temps de rétention et l'air pour les mélanges [MC/HEC] (15 g/L) :

mélanges	Temps de rétention	L'air
MC15g/L	1,537	7019634
MC/HEC 75/25	1,567	12972018
MC/HEC 25/75	1,592	16066651
MC/HEC 50/50	1,625	22103432

