



HAL
open science

**FORMULATION D'UN GEL OXYDANT À MATRICE
ORGANIQUE APPLICABLE À LA
DÉCONTAMINATION NUCLÉAIRE: PROPRIÉTÉS
RHÉOLOGIQUES, ACIDO-BASIQUES ET
OZONOLYSE DE LA MATRICE**

Emmanuel Rouy

► **To cite this version:**

Emmanuel Rouy. FORMULATION D'UN GEL OXYDANT À MATRICE ORGANIQUE APPLICABLE À LA DÉCONTAMINATION NUCLÉAIRE: PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES, ACIDO-BASIQUES ET OZONOLYSE DE LA MATRICE. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2003. Français. NNT: . tel-00006793

HAL Id: tel-00006793

<https://theses.hal.science/tel-00006793>

Submitted on 9 Sep 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
Sciences et techniques du Languedoc

THÈSE de DOCTORAT

Discipline : Chimie théorique, physique, analytique

Formation doctorale : Matériaux

École doctorale : Matière condensée

Emmanuel ROUY

**FORMULATION D'UN GEL OXYDANT À MATRICE ORGANIQUE
APPLICABLE À LA DÉCONTAMINATION NUCLÉAIRE :
PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES, ACIDO-BASIQUES
ET OZONOLYSE DE LA MATRICE**

Soutenue le 20 octobre 2003

JURY

| | | | |
|-----------------|----------------------|---|--------------------|
| M ^{me} | Monique AXELOS | Directeur de recherche, INRA, Nantes | Rapporteur |
| M. | Cyrille ROCHAS | Directeur de recherche, CNRS, Grenoble | Rapporteur |
| M. | Patrick CALAS | Professeur, université Montpellier II | Président |
| M ^{me} | Jeanne FRANÇOIS | Vice-présidente université de Pau | Examinatrice |
| M. | Stanislas PARTYKA | Directeur de recherche, CNRS, Montpellier | Examineur |
| M. | Erlend KEH | Chargé de recherche, CNRS, Montpellier | Directeur de thèse |
| M. | Jean-Michel FULCONIS | Ingénieur CEA, Marcoule | Invité |
| M. | Bernard ROTTNER | Directeur technique, ONECTRA, Marseille | Invité |

SOMMAIRE

| | |
|-------------------|---|
| INTRODUCTION..... | 1 |
|-------------------|---|

CHAPITRE A : FORMULATION D'UN GEL DÉCONTAMINANT APPLICABLE EN MILIEU NUCLÉAIRE

| | |
|---|----------|
| <u>I. CONTEXTE INDUSTRIEL DU SUJET DE THÈSE.....</u> | 3 |
|---|----------|

| | |
|--|----|
| I.1. Quelques chiffres sur l'industrie électronucléaire en France | 3 |
| I.2. La gestion des déchets nucléaires..... | 5 |
| I.2.1. Le stockage des déchets ultimes : un enjeu capital pour l'industrie nucléaire | 5 |
| I.2.2. La loi du 30 décembre 1991 (dite « loi Bataille »)..... | 5 |
| I.2.3. Différentes catégories de déchets | 6 |
| I.2.4. Les opérations de démantèlement dans la gestion des déchets nucléaires | 8 |
| I.2.4.1. <i>Origine des déchets nucléaires</i> | 8 |
| I.2.4.2. <i>Le démantèlement</i> | 9 |
| I.2.4.3. <i>La réduction des volumes de déchets par la décontamination</i> | 10 |
| I.3. Procédés de décontamination | 11 |
| I.4. Gels décontaminants du milieu nucléaire | 13 |

| | |
|--|-----------|
| <u>II. MISE AU POINT D'UN GEL ACIDE ET OXYDANT, À MATRICE PUREMENT ORGANIQUE.....</u> | 14 |
|--|-----------|

| | |
|--|----|
| II.1. Objectif industriel du sujet de thèse..... | 14 |
| II.2. Cahier des charges lié à une utilisation industrielle du gel..... | 15 |
| II.3. Sélection d'une matrice organique adaptée | 17 |
| II.3.1. Introduction | 17 |
| II.3.2. Exemples de polymères testés pour la gélification d'une solution oxydante HNO ₃ / Ce ⁴⁺ | 17 |
| II.3.2.1. <i>Polymères incompatibles avec la solution acide et cérique</i> | 17 |
| II.3.2.2. <i>Polymères adaptés à la gélification de la solution oxydante</i> | 18 |
| II.3.3. Choix du polymère pour la suite de l'étude | 19 |

| | |
|--|-----------|
| <u>III. PERFORMANCES DE LA FORMULATION CHOISIE</u> | 20 |
| III.1. Description du protocole de préparation de la formulation..... | 20 |
| III.2. Érosion de surfaces inox par la formulation..... | 21 |
| III.2.1. Érosion d'une surface inox 316L par la solution oxydante seule..... | 21 |
| III.2.2. Érosion d'une surface inox 316L par la solution oxydante gélifiée | 21 |
| III.3. Cinétique de réduction du cérium +IV en présence du polymère | 22 |
| III.4. Essais de projection | 24 |
| III.5. Conclusion..... | 25 |
| Références bibliographiques..... | 26 |

CHAPITRE B : ÉTUDE DE LA MATRICE GÉLIFIANTE, LE XANTHANE

| | |
|--|-----------|
| <u>I. DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE XANTHANE, UN CARBOHYDRATE DE HAUT POIDS MOLÉCULAIRE</u> | 27 |
| I.1. Généralités..... | 27 |
| I.1.1. Quelques éléments sur les carbohydrates | 27 |
| I.1.2. Origine du xanthane | 27 |
| I.1.3. Mode de fabrication..... | 28 |
| I.1.4. Structure chimique du motif..... | 28 |
| I.2. Organisation moléculaire du xanthane en solution | 29 |
| I.2.1. Quelques données structurales sur la macromolécule | 29 |
| I.2.2. Conformations du xanthane à l'état dilué | 30 |
| I.2.2.1. <i>Transition ordre-désordre</i> | 30 |
| I.2.2.2. <i>État « natif »</i> | 31 |
| I.2.2.3. <i>État « dénaturé »</i> | 31 |
| I.2.2.4. <i>État « renaturé »</i> | 31 |
| I.2.3. Conformation à l'état concentré | 31 |
| I.2.4. Les différents régimes de concentration..... | 32 |
| I.3. Caractéristiques rhéologiques des solutions polymériques..... | 33 |
| I.3.1. Définitions | 33 |
| I.3.1.1. <i>Viscosité intrinsèque d'un polymère, $[\eta]$</i> | 33 |
| I.3.1.2. <i>Relation de Mark-Houwink-Sakurada</i> | 34 |
| I.3.1.3. <i>Concentration de recouvrement c^*</i> | 35 |

| | |
|--|-----------|
| I.3.2. Rhéologie des solutions polymériques en milieu semi-dilué | 36 |
| I.3.2.1. Mouvement laminaire de cisaillement | 36 |
| I.3.2.2. Contrainte, déformation et vitesse de cisaillement..... | 36 |
| I.3.2.3. Viscoélasticité des solutions de polymères | 38 |
| I.3.2.4. Propriétés des solutions de polymère sous écoulement..... | 39 |
| I.3.3. Données bibliographiques sur la rhéologie du xanthane..... | 40 |
| I.3.3.1. Effet de sel en milieu dilué..... | 41 |
| I.3.3.2. Rhéologie en milieu concentré..... | 41 |
| <u>II. ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DU XANTHANE EN RÉGIME CONCENTRÉ.....</u> | 43 |
| II.1. Description de la technique expérimentale | 43 |
| II.1.1. Type de rhéomètre utilisé..... | 43 |
| II.1.2. Types de cellules de mesure disponibles | 44 |
| II.1.2.1. Cylindres coaxiaux | 44 |
| II.1.2.2. Géométrie cône-plan | 46 |
| II.1.3. Types de mesures expérimentales effectuées..... | 47 |
| II.1.3.1. Viscoélasticité linéaire des solutions | 47 |
| II.1.3.2. Expériences sous écoulement, hors régime linéaire..... | 49 |
| II.2. Caractérisation du polymère en milieu aqueux..... | 50 |
| II.2.1. Mesures en mode oscillatoire..... | 51 |
| II.2.1.1. Domaine linéaire des solutions de xanthane..... | 51 |
| II.2.1.2. Évolution des propriétés viscoélastiques avec la fréquence | 54 |
| II.2.2. Mesures en écoulement | 55 |
| II.2.2.1. Écoulement aux faibles déformations..... | 55 |
| II.2.2.2. Rhéogrammes de solutions de CX12 à différentes concentrations | 59 |
| II.2.2.3. Thixotropie des solutions..... | 65 |
| II.2.2.4. Cinétique de retour à l'équilibre : phénomène de « recouvrance » | 68 |
| II.2.2.5. Seuil d'écoulement..... | 70 |
| II.2.2.6. Conclusion de l'étude en milieu aqueux..... | 72 |
| II.3. Comportement rhéologique du xanthane en présence d'ions monovalents..... | 72 |
| II.3.1. Sels monovalents : KCl, NaCl et KMnO_4 | 72 |
| II.3.2. Acides monovalents : HNO_3 , HBF_4 | 77 |
| II.3.2.1. Données bibliographiques concernant le xanthane en milieu acide..... | 77 |
| II.3.2.2. Cinétique de dégradation du xanthane en présence de HNO_3 ou de HBF_4 | 79 |

| | |
|---|-----------|
| II.3.2.3. Discussion des résultats | 84 |
| II.3.2.4. Concentration seuil en polymère..... | 86 |
| II.4. Comportement rhéologique du xanthane en présence d'ions tétravalents..... | 88 |
| II.4.1. Introduction..... | 88 |
| II.4.2. Solutions concentrées de xanthane en présence d'un sel de cérium IV..... | 88 |
| II.4.3. Comparaison avec un sel tétravalent non-oxydant, Sn ⁴⁺ | 93 |
| II.5. Conclusion de l'étude en milieu salin..... | 96 |
| II.5.1. Xanthane en présence de KCl et NaCl..... | 96 |
| II.5.2. Xanthane en milieu acide (HNO ₃ et HBF ₄)..... | 96 |
| II.5.3. Xanthane en présence d'ions tétravalents (Ce ⁴⁺ et Sn ⁴⁺)..... | 97 |
| III. PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES DU XANTHANE..... | 98 |
| III.1. Potentiométrie..... | 99 |
| III.1.1. Généralités, définitions | 99 |
| III.1.1.1. Condensation de Manning | 99 |
| III.1.1.2. Constante de dissociation d'un polyacide monofonctionnel..... | 100 |
| III.1.1.3. Cas d'un polyacide possédant deux groupements acides distincts..... | 101 |
| III.1.2. Titration potentiométrique du polyacrylate de sodium (PANa) | 102 |
| III.1.2.1. Description du protocole expérimental..... | 102 |
| III.1.2.2. Résultat expérimental en l'absence de NaCl | 103 |
| III.1.2.3. Résultats expérimentaux en présence de NaCl | 107 |
| III.1.3. Titration potentiométrique du xanthane..... | 109 |
| III.1.3.1. Résultats expérimentaux..... | 110 |
| III.1.3.2. Interprétation des données expérimentales..... | 112 |
| III.2. Dosage par RMN des groupements acétate et pyruvate | 117 |
| III.2.1. Problématique | 117 |
| III.2.2. RMN du proton sur une solution de xanthane concentrée à 1 %..... | 117 |
| III.2.2.1. Préparation des échantillons | 118 |
| III.2.2.2. Spectre RMN du xanthane CX12 à 25°C | 118 |
| III.2.2.3. Évolution des spectres RMN en fonction de la température..... | 119 |
| III.2.3. ¹ H RMN-MAS du xanthane CX12 | 123 |
| III.3. Détermination des degrés de substitution en fonctions acides et en fonction acétate dans le motif du xanthane..... | 125 |
| III.3.1. Degrés de substitution en acétate (DS _{Ac}) et en acide pyruvique (DS _{Py}) : résultats de RMN | 125 |

| | |
|--|------------|
| III.3.2. Degré de substitution en acide glucuronique (DS_{Gluc}) : résultats de titration potentiométrique..... | 127 |
| III.3.3. Conclusion de l'étude | 129 |
| Références bibliographiques..... | 131 |

CHAPITRE C : OZONOLYSE DU XANTHANE EN MILIEU ACIDE ET CÉRIQUE

| | |
|---|------------|
| <u>I. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE</u> | 135 |
| I.1. Procédés de minéralisation..... | 135 |
| I.2. Objectifs de l'étude | 136 |
| <u>II. GÉNÉRALITES SUR L'OZONE</u> | 137 |
| II.1. Données physico-chimiques fondamentales sur l'ozone | 137 |
| II.2. Éléments relatifs à la réactivité de l'ozone en milieu aqueux..... | 138 |
| II.2.1. Action directe de l'ozone : réaction « moléculaire » | 139 |
| II.2.2. Décomposition de l'ozone en composés radicalaires : oxydation indirecte de la matière organique en milieu aqueux..... | 140 |
| II.2.2.1. Décomposition par les ions hydroxydes OH^- | 140 |
| II.2.2.2. Décomposition par l'anion hydroperoxyde HO_2^- | 142 |
| II.2.2.3. Action des radicaux issus de la décomposition de l'ozone sur la matière organique en solution aqueuse..... | 143 |
| II.3. Action de l'ozone sur quelques macromolécules hydrosolubles | 144 |
| II.3.1. Dégradation du polyéthylène glycol par l'ozone en milieu aqueux..... | 144 |
| II.3.2. Réactivité de l'ozone vis-à-vis des carbohydrates en milieux aqueux..... | 145 |
| <u>III. OZONOLYSE DU XANTHANE</u> | 146 |
| III.1. Dispositif expérimental | 147 |
| III.2. Conditions opératoires..... | 150 |
| III.2.1. Un polymère organique dans un système oxydant : un système évolutif..... | 150 |
| III.2.2. Concentration en polymère des solutions étudiées..... | 150 |
| III.2.3. Autres paramètres | 151 |
| III.3. Mesure du carbone total | 152 |
| III.3.1. Description du principe de fonctionnement d'un analyseur de carbone..... | 152 |
| III.3.2. Mesure du carbone total dans une solution acide, oxydante et saline | 153 |

| | |
|--|------------|
| III.3.2.1. <i>Position du problème</i> | 153 |
| III.3.2.2. <i>Préparation de l'échantillon avant mesure du carbone total</i> | 154 |
| III.4. Résultats expérimentaux | 155 |
| III.4.1. Ozonolyse du xanthane en milieux aqueux | 155 |
| III.4.2. Ozonolyse du xanthane en milieu acide | 157 |
| III.4.3. Ozonolyse du xanthane en milieu acide et cérique | 158 |
| III.5. Discussion des résultats | 160 |
| III.6. Étude complémentaire à plus forte concentration en xanthane | 163 |
| III.6.1. Résultats de l'ozonolyse du xanthane en milieu HNO ₃ 0,5 M | 163 |
| III.6.2. Résultats de l'ozonolyse du xanthane en milieu basique | 164 |
| III.6.3. Conclusions tirées de l'étude à plus haute concentration en matière organique | 164 |
| <u>IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u> | 165 |
| Références bibliographiques | 167 |
| Annexe 1 | 169 |
| Annexe 2 | 171 |
| | |
| CONCLUSION GÉNÉRALE | 173 |

INTRODUCTION

A l'horizon 2025, la moitié environ des réacteurs d'EDF actuellement en exploitation (59 au total) seront arrêtés définitivement et mis en démantèlement. Plusieurs sites sont aujourd'hui en cours de démantèlement : réacteurs parmi les plus anciens du parc nucléaire (EL4 à Brennilis, Saint-Laurent A1 et A2, Chooz A1...), laboratoires de recherche (LHA à Saclay, LCPu à Fontenay-aux-roses...), surgénérateur (Superphénix à Creys-Malville), usine de fabrication de combustible (FBFC à Pierrelatte)... L'industrie de la décontamination et du démantèlement va donc connaître un essor considérable lors des prochaines décennies, quelle que soit l'issue des décisions politiques prochaines sur l'avenir du nucléaire en France.

Les procédés de décontamination existent cependant depuis plusieurs années, qu'ils soient mécaniques ou chimiques. La recherche et le développement portant sur ces procédés visent, entre autres objectifs, la réduction des volumes de déchets produits lors des opérations de démantèlement. Les gels décontaminants ont ainsi l'avantage remarquable de générer peu d'effluents secondaires lors des traitements d'assainissement. Ils sont aussi une solution adaptée à la décontamination de pièces radioactives de géométrie complexe.

Par le biais d'un partenariat avec notre laboratoire, la société Onectra (filiale d'Onet spécialisée dans le traitement des déchets nucléaires) a décidé de développer un procédé chimique de décontamination par gel. Cette collaboration industrielle avait les objectifs suivants :

- parvenir à la formulation d'un gel à matrice purement organique, d'une concentration en ions cérium +IV au moins molaire, afin de pouvoir éroder des surfaces d'aciers inoxydables sur une épaisseur de 1 à 2 microns en une passe
- être en mesure de projeter de manière industrielle ce gel sur les surfaces à traiter
- définir la méthode de minéralisation des effluents générés en tenant compte du contexte nucléaire
- permettre la gestion des déchets résultant du procédé dans des conditions économiques optimales

La réalisation de ces travaux de recherche s'est inscrit dans le cadre d'une convention CIFRE liant la société Onectra, le laboratoire des agrégats moléculaires et des matériaux inorganiques (LAMMI, Université Montpellier II) et moi-même.

Ce sujet à caractère essentiellement industriel a été abordé sous l'angle de l'application industrielle et sous l'angle académique de l'étude physico-chimique des colloïdes hydrosolubles. Ces deux aspects n'ont jamais été décorrélés lors des travaux, l'un orientant l'autre et vice-versa. Ce manuscrit ne présente donc pas de séparation franche entre les deux voies d'exploration.

Le contexte industriel du nucléaire est singulier par la diversité et la complexité des mécanismes de régulation afférents à toute activité mettant en jeu de la radioactivité. D'une manière générale, l'opacité qui entoure cette industrie en termes d'information du public et des élus rend difficile toute expertise indépendante de la gestion actuelle de la filière électronucléaire. Le premier chapitre de cette thèse présente quelques éléments relatifs au milieu nucléaire à partir de données officielles, majoritairement publiées par l'autorité de sûreté nucléaire, en insistant sur l'aval du cycle du combustible, c'est-à-dire la gestion des déchets radioactifs. Le système décontaminant formulé au laboratoire en vue d'une projection sur des parois métalliques contaminées, ainsi que ses performances, sont explicités.

Dans un deuxième chapitre, les propriétés mécaniques sous écoulement de la matrice gélifiante (c'est-à-dire sa rhéologie) sont étudiées en détail en milieu aqueux non-acidifié, puis acidifié et finalement dans un milieu acide et cérique correspondant à celui envisagé pour l'application industrielle. Les propriétés acido-basiques de cette matrice sont par ailleurs abordées à l'aide de techniques telles que la potentiométrie et la RMN.

Le dernier chapitre est consacré à la minéralisation des effluents secondaires générés par le procédé de décontamination. La réactivité potentielle de la matière organique avec les matériaux habituellement utilisés pour confiner les déchets ultimes (bitumes, bétons, polymères...) ne permet pas de stocker les effluents en l'état. Un traitement transformant la matière organique en matière minérale doit être mis au point pour valider le procédé de décontamination. Il s'agit dans notre étude d'adapter un dispositif d'ozonolyse, un procédé largement répandu dans l'assainissement des eaux usées, à une solution de xanthane acide et cérique.

CHAPITRE A

FORMULATION D'UN GEL DECONTAMINANT APPLICABLE EN MILIEU NUCLEAIRE

I. CONTEXTE INDUSTRIEL DU SUJET DE THESE

I.1. Quelques chiffres sur l'industrie électronucléaire en France

Electricité de France possède 59 réacteurs de puissance couplés au réseau de distribution : 58 réacteurs à eau pressurisée (REP) et 1 réacteur à neutrons rapides (Phénix) [1]. Le parc nucléaire français est relativement jeune :

- 34 REP du palier 900 MW_e¹ ont un âge moyen de 22 ans²
- 20 REP appartenant au palier 1300 MW_e ont un âge moyen de 16 ans
- 4 réacteurs du palier N4 d'une puissance de 1450 MW_e ont moins de 7 ans

La capacité électrique totale installée en France est de 115 GW_e³ : 63 GW_e d'origine nucléaire (55 %), 26 GW_e de type thermique classique (23 %) et 25 GW_e sous forme hydraulique (22 %).

La production annuelle de l'ensemble du parc électronucléaire est de l'ordre de 400 TWh, ce qui équivaut à une production de 5 à 10 TWh par réacteur selon son coefficient de production⁴. La production d'électricité d'origine électronucléaire représente entre 75 et 80 % de la production d'électricité totale. La consommation annuelle d'électricité en France est d'environ 400 TWh. La puissance maximale appelée par le réseau en France a culminé en 2002 à environ 80 GW_e.

EDF exporte 70 à 80 TWh par an vers des pays frontaliers tels que l'Italie, la Suisse, l'Allemagne, le Royaume-Uni, l'Espagne ou le Bénélux. Elle importe environ 5 TWh par an en provenance essentiellement de Suisse, d'Espagne, du Bénélux et du Royaume-Uni.

La carte suivante représente la répartition des sites nucléaires de production d'électricité sur le territoire français. Le « MOX » est un combustible constitué d'un mélange d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium. Vingt tranches sont actuellement autorisées à charger ce type de combustible.

¹ MW_e : MégaWatt électrique (à distinguer des MW_{th}, correspondant à la puissance thermique).

² L'âge moyen des tranches est calculé à partir de leur date de divergence.

³ GW_e : GigaWatt électrique.

⁴ TWh : TéraWatt-heure (10⁹ kWh), unité d'énergie. Le coefficient de production brute d'un réacteur (K_p) dépend des éventuels arrêts de tranche liés aux opérations de rechargement en combustible et de maintenance, aux aléas climatiques...

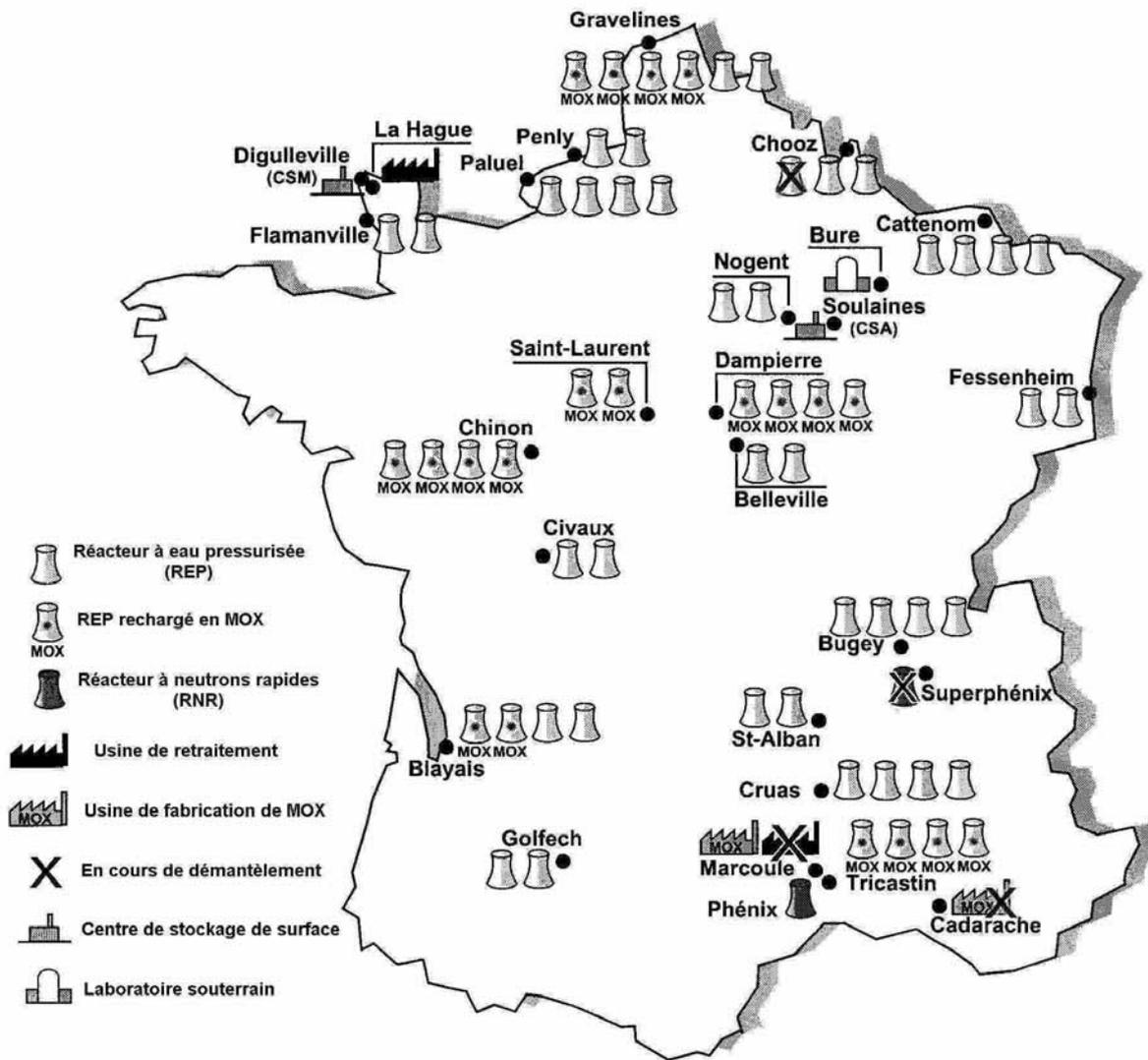


Figure A-I-1 : répartition des sites de production électronucléaire sur le territoire français

I.2. La gestion des déchets nucléaires

I.2.1. Le stockage des déchets ultimes : un enjeu capital pour l'industrie nucléaire

La forte dépendance de la France vis-à-vis de l'énergie électronucléaire lui permet de se positionner favorablement par rapport aux autres pays européens au regard des impératifs du protocole de Kyoto⁵ [2]. Selon cet accord international, les émissions de gaz à effet de serre (essentiellement : vapeur H₂O, CO₂, CH₄, N₂O, O₃ et CFC), en France, doivent être stabilisées à l'horizon 2010 au niveau des émissions de 1990, en dépit de l'augmentation de la demande énergétique sur cette période. Même si l'option nucléaire ne peut prétendre régler le problème des émissions de gaz à effet de serre (le secteur des transports représentent en effet plus de la moitié de la consommation totale de pétrole en France [3]), elle contribue à diminuer les émissions de CO₂ puisqu'elle évite un recours massif aux combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz...). Mais les conséquences environnementales de la politique énergétique française ne s'évaluent pas uniquement au regard des émissions de gaz à effet de serre. Le stockage des déchets de haute activité radiologique et à vie longue (HAVL) produits dans le cœur des réacteurs nucléaires, considérés comme des déchets ultimes⁶ [4], ne trouvent actuellement aucun mode de gestion approprié. Ils sont entreposés en surface dans l'attente d'une voie d'évacuation. La mise en place d'un exutoire sûr et réversible pour ce type de déchet est un enjeu majeur pour l'industrie nucléaire.

I.2.2. La loi du 30 décembre 1991 (dite « loi Bataille »)

La loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 représente le seul aboutissement législatif dans le domaine nucléaire français. Elle concerne la gestion des déchets radioactifs HAVL issus du recyclage du combustible irradié. La gestion du combustible usé non-retraité n'est en effet pas abordée dans ce cadre.

⁵ La négociation de Kyoto de 1997 fait suite à la convention cadre adoptée à Rio de Janeiro (Brésil) en 1992. Elle a pour objectif de stabiliser les concentrations de gaz à effet de serre à un niveau qui « empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique, dans un délai suffisant pour que les écosystèmes puissent s'adapter naturellement aux changements climatiques, que la production alimentaire ne soit pas menacée et que le développement économique puisse se poursuivre de façon durable ».

⁶ Un déchet « ultime » est un déchet « résultant ou non d'un traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux ».

L'article 3 de cette loi précise tout d'abord que « le stockage de déchets importés, même si leur retraitement a été effectué sur le territoire national, est interdit au-delà des délais techniques imposés par le retraitement ».

L'article 4 définit ensuite trois axes principaux de recherche concernant les déchets HAVL :

- séparation et transmutation des éléments radioactifs à vie longue
- possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes grâce à la réalisation de laboratoires souterrains
- procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface

Dans le cadre de cette loi, le gouvernement devra adresser au Parlement en 2006 un rapport global d'évaluation de ces recherches. Le cas échéant, un projet de loi pourra autoriser la création d'un centre de stockage des déchets HAVL.

L'agence nationale pour le gestion des déchets radioactifs (ANDRA), placée sous la double tutelle du ministère de l'industrie et du ministère de l'environnement, a été créée suite à la promulgation de la loi de 1991 pour piloter les recherches de l'axe 2 concernant le stockage géologique profond [5].

I.2.3. Différentes catégories de déchets

Initialement, la France avait élaboré un classement des déchets radioactifs en trois catégories [6] : A, B et C.

- Catégorie A : déchets de faible et moyenne activité ne renfermant principalement que les émetteurs β et γ à vie courte ou moyenne (< 30 ans) et des émetteurs α en faible quantité (activité α à 300 ans $< 3,7$ GBq par tonne de déchets)
- Catégorie B : déchets de faible et moyenne activité renfermant des émetteurs β et γ de longue période radioactive (activité β - γ < 370 GBq par tonne) et des émetteurs α en quantité importante (activité α $> 3,7$ GBq par tonne)
- Catégorie C : déchets de haute activité renfermant des quantités importantes de produits de fission, de produits d'activation et d'actinides, et dégageant une énergie thermique notable

Les déchets A sont stockés en surface dans le centre de stockage de la Manche et le centre de l'Aube (CSM⁷ et CSA, cf. carte des sites nucléaires page 4). Les déchets B et C sont placés en entreposage dans l'attente d'un stockage géologique profond. Cependant, cette gestion ne prend pas suffisamment en compte la diversité des déchets produits et le lien qui doit être fait entre ces derniers et le type d'entreposage ou de stockage à étudier. Par exemple, il existe des déchets de très faible activité (TFA) dont les origines sont très diverses (résidus de l'extraction de l'uranium, déchets issus du démantèlement...) et les volumes très importants, pour lesquels toute la difficulté réside dans la définition d'un seuil de radioactivité accepté et acceptable en dessous duquel le déchet peut être assimilé à un déchet normal. La présence d'émetteurs à vie longue dans les déchets de faible activité rend de même le stockage beaucoup plus complexe.

Le schéma actuel des différentes filières de gestion des déchets radioactifs est résumé dans le tableau A-I-1, publié par l'autorité de sûreté nucléaire dans son rapport annuel 2002. Il fait apparaître l'absence à ce jour d'exutoire final pour certains types de déchets mais prend mieux en compte leur diversité.

| Type de déchet | Très courte durée de vie | Courte durée de vie < 30 ans | Longue durée de vie > 30 ans |
|----------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Très faible activité (TFA) | Gestion par décroissance radioactive | Stockage dédié en surface Filières de recyclage | |
| Faible activité (FA) | | Stockage de surface (CSA) | Stockages dédiés en subsurface (à l'étude) |
| Moyenne activité (MA) | | sauf déchets tritiés et sources scellées (à l'étude) | Filières à l'étude dans le cadre de la loi du 30/12/1991 |
| Haute activité (HA) | | Filières à l'étude dans le cadre de la loi du 30/12/1991 | |

Tableau A-I-1 : filières d'élimination existantes ou à venir pour les principaux déchets solides

L'ANDRA prend en charge avec le CEA la recherche et le développement d'options acceptables pour le stockage définitif et réversible des diverses catégories de déchets.

⁷ Le CSM est fermé depuis 1994. Il contient 500 000 m³ de déchets qui devraient rester sous surveillance pour une durée de 300 ans. Le CSA, ouvert en 1992, peut accepter un volume de déchets deux fois supérieur.

I.2.4. Les opérations de démantèlement dans la gestion des déchets nucléaires

I.2.4.1. Origine des déchets nucléaires

Les catégories de déchets radioactifs présentées dans le tableau A-I-1 ne concernent que les déchets solides. Les déchets liquides ou gazeux sont rejetés dans l'environnement après plusieurs traitements qui concentrent une partie de la radioactivité dans des filtres, des résines, des boues, etc... qui sont ensuite eux-mêmes traités en tant que déchets solides.

Les déchets de très courte durée de vie proviennent essentiellement des usages médicaux (diagnostics, thérapies). Les radioéléments utilisés ont des périodes radioactives⁸ suffisamment courtes (moins de quelques jours) pour être simplement entreposés pendant une durée équivalente à une dizaine de fois la période radioactive et être ensuite traités avec les déchets hospitaliers classiques.

Les déchets TFA proviennent des opérations de déclassement des installations nucléaires ou de sites classiques utilisant des substances faiblement radioactives. Si l'activité totale de ces déchets est faible, les volumes sont par contre très importants et croîtront largement lorsque les opérations de démantèlement s'effectueront à grande échelle. On retrouve aussi dans cette catégorie les déchets issus de l'exploitation des anciennes mines d'uranium.

Les déchets FA et MA à vie courte sont des déchets dits « technologiques » : vêtements de protection, chiffons de nettoyage, matériels d'intervention et d'entretien, sources scellées, équipements et matériaux usagés. Ils sont caractérisés par une grande diversité de nature (vinyl, coton, verre, métal...), de géométrie et de volume. Les déchets dits « de procédé » peuvent entrer dans cette catégorie, comme certains produits résultant du traitement des rejets liquides ou gazeux des installations nucléaires.

Les déchets FA à vie longue contiennent les résidus des anciennes industries du radium et des anciennes technologies de l'industrie nucléaire (réacteurs de type UNGG, uranium naturel graphite gaz) : déchets radifères, graphite irradié...

Les déchets de moyenne activité à vie longue et de haute activité sont produits par l'industrie du retraitement essentiellement (déchets « de procédé »). Parmi les déchets de moyenne activité, on peut citer : les coques et embouts du combustible irradié (provenant

⁸ Période radioactive (ou période de demi-vie) : temps au bout duquel l'activité du radioélément considéré a diminué de moitié. On parle habituellement de « demi-vie » d'un radioélément.

des assemblages de combustible), les boues de traitement des effluents liquides, les déchets activés issus du démantèlement. Ils contiennent une quantité significative d'émetteurs α (les plus énergétiques). Parmi les déchets de haute activité, on distingue : les produits de fission (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{129}I , ^{99}Tc ...) et d'activation⁹ (^{60}Co , ^3H , ^{59}Fe , ^{63}Ni ...) libérés lors du retraitement du combustible usé, le plutonium et les actinides mineurs¹⁰, le combustible usé non-retraité d'EDF et du CEA. Ils sont caractérisés par un fort dégagement de chaleur qui rend nécessaire un refroidissement permanent des colis de déchets.

I.2.4.2. Le démantèlement

A l'issue de leur période d'exploitation, les installations nucléaires font l'objet d'une série d'opérations d'assainissement et de transformations qui vont permettre leur arrêt définitif puis leur démantèlement. Les exploitants (EDF, CEA, COGEMA...) doivent mettre en œuvre une stratégie de démantèlement précisant le niveau d'assainissement visé et l'échéancier des opérations, ainsi qu'une politique de gestion de la grande quantité de déchets radioactifs générés.

Les travaux de démantèlement succèdent généralement à plusieurs décennies d'exploitation. Le risque lié à la perte de mémoire de la conception et de l'exploitation des installations est accru lorsque les exploitants du site considéré ont parfois changé plusieurs fois ou lorsque les personnes détentrices de cette traçabilité ont quitté le site avant le début du démantèlement. La stratégie d'EDF consistant à différer de plusieurs décennies les travaux de démantèlement après la mise à l'arrêt définitif de l'installation (pour bénéficier de la décroissance naturelle de la radioactivité) a été critiquée par l'autorité de sûreté nucléaire en raison de cette perte de connaissance progressive des installations. EDF a refondé sa stratégie en faveur d'un démantèlement complet de ses réacteurs arrêtés sans période d'attente et prévoit un démantèlement complet de ses 9 réacteurs arrêtés pour 2025 (cf. tableau A-I-2).

Les travaux de démantèlement durent souvent plus d'une décennie. Aujourd'hui, une dizaine d'installations nucléaires ont été démantelées et déclassées mais elles concernent

⁹ Un produit activé est un élément à l'origine stable qui a capturé un neutron. Il devient alors instable et radioactif. Exemple : le cobalt 60 (^{60}Co , période radioactive de 5 ans) est issu du ^{59}Co (isotope non-radioactif), après capture d'un neutron lors des réactions en chaîne se produisant dans le cœur des réacteurs.

¹⁰ Les actinides mineurs sont des éléments lourds radioactifs (émetteurs α) de la série des actinides, comme le plutonium (Pu), mais produits en quantité plus faible que ce dernier dans le réacteur, d'où le qualificatif « mineurs ». Il s'agit essentiellement de l'américium (Am), du Curium (Cm) et du Neptunium (Np). Le plutonium et les actinides mineurs précités constituent les « transuraniens ».

seulement des réacteurs de recherche exploités par le CEA ou d'autres installations soumises à la réglementation des INB¹¹, comme l'irradiateur de la Société normande de conserve et de stérilisation (SNCS) ou l'ex-INB n°58 du CEA à Saclay étudiant la métallurgie du plutonium. Aucun réacteur de puissance n'est aujourd'hui totalement démantelé.

| Réacteur | Type | Puissance (MW _e) | Mise en service | Arrêt définitif | Etat actuel |
|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|
| Chooz A | REP | 305 | 1967 | 1991 | Partiellement démantelé |
| Chinon A1 | UNGG | 70 | 1963 | 1973 | Partiellement démantelé |
| Chinon A2 | UNGG | 210 | 1965 | 1985 | Partiellement démantelé |
| Chinon A3 | UNGG | 480 | 1966 | 1990 | Partiellement démantelé |
| EL4 (Brennilis) | D ₂ O/CO ₂ | 70 | 1966 | 1985 | En cours de démantèlement |
| Bugey 1 | UNGG | 540 | 1972 | 1994 | En cours de mise à l'arrêt définitif |
| Saint-Laurent A1 | UNGG | 480 | 1969 | 1990 | En cours de mise à l'arrêt définitif |
| Saint-Laurent A2 | UNGG | 420 | 1971 | 1992 | En cours de mise à l'arrêt définitif |
| Superphénix (Creys-Malville) | RNR | 1200 | 1985 | 1997 | En cours de mise à l'arrêt définitif |

Tableau A-I-2 : réacteurs de puissance exploités par EDF et arrêtés définitivement (au 31/12/2002) [7]

I.2.4.3. La réduction des volumes de déchets par la décontamination

Les opérations de démantèlement vont connaître un essor remarquable à partir de 2020 puisque les premiers réacteurs de puissance d'EDF arriveront en fin de vie. L'industriel s'est en effet fixé comme objectif d'allonger la durée de vie de ses réacteurs jusqu'à 40 ans au moins pour améliorer l'économie du parc nucléaire (les investissements de construction de centrales sont aujourd'hui réalisés). L'allongement de la vie des centrales a aussi pour effet de retarder le calendrier des décisions à prendre pour le parc futur. Cet allongement reste cependant conditionné aux résultats des réexamens de sûreté intervenant tous les 10 ans sous l'égide de l'autorité de sûreté.

¹¹ INB : installation nucléaire de base.

Le démantèlement génère des volumes très importants de déchets radioactifs mais leur activité ne pose pas, pour la plupart, autant de problèmes que les déchets d'exploitation HAVL. Il est par ailleurs possible de réduire la quantité de radioéléments portés par un déchet, un équipement ou une installation plus volumineuse par des techniques mécaniques ou chimiques. Dans certains cas, la contamination surfacique des déchets (c'est-à-dire l'accumulation en surface de substances émettant des rayonnements ionisants) peut être totalement récupérée de sorte qu'ils puissent être ensuite déclassés et éliminés selon le schéma de traitement des déchets traditionnels. La radioactivité ainsi déplacée est ensuite concentrée et confinée. Cette opération de récupération et de déplacement de la radioactivité vers un mode de confinement est appelée décontamination. En fonction du degré de décontamination atteint, le déchet est ensuite destiné à la filière d'élimination préconisée par le tableau A-I-1.

La décontamination permet donc en premier lieu de réduire l'exposition humaine aux rayonnements ionisants lors des opérations de démantèlement. Elle permet de plus de diminuer les volumes de déchets radioactifs.

I.3. Procédés de décontamination

La décontamination a comme objectif principal d'éliminer des déchets en minimisant leur activité radiologique et par conséquent le coût dosimétrique de leur manipulation (cas du démantèlement). Elle peut aussi conduire à réutiliser des équipements ou des installations afin d'augmenter leur durée de vie. Le procédé de décontamination, mécanique ou chimique, ne doit donc pas altérer leur fonctionnement. Le choix du procédé sera étroitement lié à l'objectif affiché de la décontamination : réutilisation ou démantèlement. Parmi les autres critères qui influenceront ce choix, on peut citer :

- le niveau de contamination résiduelle visé
- le type de contamination : labile (non-fixée), fixée, déposée à chaud ou à froid...
- la nature des matériaux : plastiques, bétons, aciers inoxydables, ferrailles...
- la géométrie de la surface à traiter : canalisation, mur, plafond, boîte à gants, cuve...
- la quantité d'effluents secondaires générés par le procédé de décontamination
- le type d'émetteur (α , β , γ ou β - γ , X...) et la dose délivrée par le déchet

Les procédés mécaniques permettent de récupérer à la fois une contamination de surface labile et une contamination fixée qui ne s'est toutefois pas incrustée trop profondément dans le matériau. Le frottis et le brossage, manuels ou télécommandés, sont les techniques les plus rudimentaires, efficaces mais pénalisantes pour les opérateurs du fait des fortes doses reçues. L'érosion mécanique des supports métalliques peut être accrue nettement à l'aide de substances abrasives sous pression : fluides sous pression, sablage, billes de CO₂ ou H₂O solide. Les traitements mécaniques présentent toutefois l'inconvénient de modifier l'état de surface, d'être difficile à mettre en œuvre pour des pièces de forme compliquée, et de produire de grandes quantités d'effluents secondaires.

Les procédés chimiques donnent lieu à une décontamination mieux contrôlée, sans détérioration, par dissolution de la couche de surface du support traité. Les bains chimiques produisent cependant de gros volumes d'effluents secondaires devant être eux-mêmes traités dans des STEL (Stations de traitement d'effluents liquides). C'est pourquoi l'industrie nucléaire tend à privilégier les procédés chimiques tels que les gels ou les mousses comme vecteurs des réactifs chimiques. Les systèmes gélifiés et les mousses augmentent le temps de contact des réactifs avec les surfaces à traiter et permettent ainsi d'atteindre des facteurs de décontamination importants tout en minimisant les volumes d'effluents issus du traitement.

Le traitement de surface par les gels présente toutefois l'inconvénient de ne pas permettre la régénération in situ des agents chimiques ni l'assainissement simultané de la solution gélifiée pour éviter une nouvelle contamination des surfaces fraîchement décontaminées. L'utilisation de bains chimiques, même s'ils génèrent de plus grandes quantités d'effluents, rend possible le contrôle des principes actifs : dans le cas d'agents oxydants, le potentiel d'oxydation peut être maintenu constant, voire accru, par l'injection d'un oxydant plus puissant [8] (O₃, H₂O₂, KMnO₄...). Les bains chimiques peuvent aussi être assainis en continu à l'aide une boucle de recirculation dans laquelle des résines échangeuses d'ions retiennent les cations métalliques radioactifs [9, 10] (à condition que l'agent décontaminant ne soit pas cationique).

Un procédé de décontamination doit donc être choisi en adéquation avec un « environnement » particulier, défini par l'ensemble des critères évoqués précédemment. Il peut être modifié dans l'objectif de traiter cet « environnement » dans des conditions produisant moins de déchets secondaires et assurant une exposition minimale des opérateurs.

I.4. Gels décontaminants du milieu nucléaire

L'utilisation de gels dans le cadre de la décontamination nucléaire n'est pas récente. Un brevet du CEA datant de 1977 [11] mentionne une grande variété de gels à matrice organique. Des exemples de gels à base minérale sont aussi présentés dans ce brevet mais une meilleure description de ce type de gel est développée dans un autre brevet du CEA publié en 1990 [12].

Ces gels contiennent des agents chimiques qui sont, selon le type de surface à traiter, acides ou basiques, oxydants ou réducteurs. Ces « principes actifs » vont permettre de retirer la contamination surfacique labile du déchet (dépôts radioactifs non-fixés) et la contamination fixée, incrustée dans une couche de surface d'environ un micron.

Les gels basiques possèdent des propriétés dégraissantes et sont utilisés pour le nettoyage de surface en aciers inox et ferritiques. Seule la contamination peu adhérente, non-fixée, est éliminée. Les gels acides peuvent éliminer la contamination fixée à froid sur les aciers ferritiques.

Un gel oxydant (en présence d'un acide ou d'une base) permet de retirer la contamination fixée à chaud et à froid sur des pièces métalliques en inox. Cependant, les couches d'oxydes métalliques déposées sur les surfaces inox (de type Inconel ou Incolloy) dans les circuits primaires des REP peuvent résister à un traitement oxydant. Un gel réducteur basique utilisé en complément du gel oxydant parvient à déstabiliser ces couches d'oxydes très adhérentes afin qu'une nouvelle projection du gel oxydant retire l'essentiel de la radioactivité. Si le facteur de décontamination¹² obtenu n'est toujours pas suffisamment élevé, des cycles successifs alternés de gels oxydants et réducteurs éliminent généralement l'intégralité de la contamination [13].

Les agents oxydants rencontrés dans ce type de gel sont le cérium +IV, le cobalt +III, l'argent +II. Le potentiel normal d'oxydoréduction des couples rédox associés à ces cations sont respectivement +1,72 V, +1,82 V et +1,92 V.

¹² Le facteur de décontamination (FD, sans unité) est égal au rapport de la contamination surfacique initiale (en Bq/m²) et de la contamination surfacique finale (en Bq/m²) du déchet traité.

Certains gels ont des matrices d'origine mixte, organique et minérale. Ces gels organo-minéraux ont montré des propriétés rhéologiques mieux adaptées à la projection par pulvérisation que ceux purement minéraux [14]. Réduire la charge minérale des effluents secondaires est par ailleurs avantageux car cela permet ensuite de réduire la quantité de résidus solides ultimes à stocker.

Les gels à matrice purement organique recensés ne contiennent pas d'éléments chimiques oxydants. Le caractère oxydant de la solution conduirait à une dégradation rapide de la matrice. Les matrices des gels oxydants sont soit totalement minérales soit organo-minérales car l'oxydation ne modifie pas substantiellement l'intégrité des particules de silice ou d'alumine.

II. MISE AU POINT D'UN GEL ACIDE ET OXYDANT, A MATRICE PUREMENT ORGANIQUE

II.1. Objectif industriel du sujet de thèse

Des formulations brevetées de gels oxydants existent en France depuis une quinzaine d'années environ. Un brevet récent de STMI¹³ (1996) décrit un système oxydant gélifié à l'aide d'une matrice organo-minérale composée de 5 % de silice ou d'alumine et de 1 à 4 % de tensioactifs polyoxyéthyléniques ou d'un polymère hydrosoluble (polyacide acrylique ou copolymère acrylique / acrylamide). La solution oxydante comprend un acide minéral (HNO₃ 2,88 M) et un oxydant puissant, le cérium +IV, sous forme d'hexanitratocérate de diammonium ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 1 M). Les facteurs de décontamination obtenus avec ce type de gel sur des aciers inoxydables (304L, 316L, Inconel 600...) sont élevés : de 40 à plus de 1000 selon la complexité des géométries traitées ou de la contamination initiale du déchet [15].

Aucune solution oxydante du type HNO₃/Ce⁴⁺ n'a été à ce jour gélifiée par une matrice purement organique. Nos investigations porteront donc, dans le cadre industriel de la thèse, sur les possibilités de gélification d'une solution acide et oxydante par des agents organiques. Le gel formulé sera ensuite traité dans le but de réduire la charge

¹³ STMI : Société des techniques en milieu ionisant, filiale du groupe CEA-industrie devenu groupe AREVA depuis 2001.

organique des effluents secondaires (cet aspect est développé au chapitre C). La solution oxydante à gélifier qui a été retenue est constituée d'acide nitrique et du sel de cérium +IV $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Les molalités respectives de ces deux constituants sont :

- HNO_3 : 2 mol/kg
- $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$: 1 mol/kg

L'étude du système oxydant en milieu « actif » (c'est-à-dire en présence de radioéléments) n'est pas incluse dans ce travail. Cependant, l'évaluation des facteurs de décontamination est un volet important dans le développement du procédé. Les conséquences de la radiolyse du polymère doivent aussi être étudiées au regard de la sûreté du procédé. Des essais de projection sur des surfaces en inox verticales sont prévus pour évaluer le comportement rhéologique du gel et son adéquation à la technique de pulvérisation.

II.2. Cahier des charges lié à une utilisation industrielle du gel

La formulation du gel est soumise à un ensemble de contraintes associées à l'application industrielle, à la chimie et la rhéologie du système. Ce gel est en effet destiné à être utilisé en zone contrôlée dans des sites soumis à la réglementation sévère du milieu nucléaire. Les impératifs auxquels doit répondre le gel sont énumérés par ordre d'importance décroissante :

- réglementation du milieu nucléaire

Tous les constituants du gel doivent être acceptés en zone contrôlée (qualification PMUC¹⁴ pour les centrales EDF par exemple). Certaines substances sont considérées à risques et sont difficilement autorisées en zone contrôlée (composés aromatiques, halogénés ou soufrés essentiellement). Le traitement décontaminant utilisant le gel doit générer une quantité minimale de déchets secondaires. En outre, la matière organique résiduelle du gel doit être éliminée avant le conditionnement des résidus de traitement (minéralisation des effluents secondaires). L'érosion des surfaces métalliques ne doit pas excéder 1 à 2 μm en vue d'une éventuelle requalification du matériel.

¹⁴ PMUC : produits et matériaux utilisables en centrales nucléaires.

➤ impératifs d'ordre chimique

Le gélifiant organique doit être hydrosoluble. Sa solubilité dans un milieu acide puis dans un milieu acide et cérique aux concentrations spécifiées au II.1 doit être préalablement confirmée avant la poursuite des investigations. Le choix du gélifiant s'orientera préférentiellement vers les molécules solubles à force ionique élevée (donc très hydrophiles), résistantes à l'hydrolyse acide et à l'oxydation du Ce^{4+} sur des intervalles de temps à définir. L'efficacité érosive de la solution doit être affectée le moins possible par la présence du gélifiant.

➤ impératifs d'ordre rhéologique

Le gel est projeté à la surface des déchets par pulvérisation. Il doit abaisser sa viscosité lors du cisaillement intense lié au passage sous pression dans la buse de projection : ses molécules doivent s'orienter dans le sens du cisaillement pour ne pas être rompues (caractère « rhéofluidifiant » de la solution). Ces molécules doivent être capables de se réorganiser en réseau tridimensionnel lorsqu'elles sont au contact de la paroi à traiter dans un temps suffisamment court pour que la solution ne s'écoule pas le long de la paroi. La molécule choisie doit être suffisamment épaississante pour que la solution soit gélifiée en introduisant une quantité minimale de matière organique (étant donné que le solvant est aqueux, on retrouve ici la nécessité d'utiliser une molécule très hydrophile). L'aspect rhéologique sera plus amplement détaillé au chapitre B.

➤ exigences liées au caractère commercial du gel

La solution oxydante doit être gélifiée à l'aide d'une matrice purement organique, de préférence commercialisée et peu onéreuse. Celle-ci doit être intégralement minéralisable, au moyen de techniques déjà existantes (calcination, oxydation en voie humide...). La quantité de gel projeté doit rester inférieure à 800 g/m^2 et être récupérable facilement par simple rinçage.

II.3. Sélection d'une matrice organique adaptée

II.3.1. Introduction

Dans un premier temps, notre réflexion s'est focalisée sur la rhéologie des matrices polymériques organiques. L'industrie des peintures utilisent certains polymères organiques hydrosolubles qui présentent les caractéristiques rhéologiques souhaitées pour notre application industrielle. Ils possèdent ce caractère rhéofluidifiant essentiel à la projection au pistolet. De plus, leur capacité à augmenter fortement la viscosité des solutions aqueuses n'est pas nécessairement liée à une masse moléculaire élevée des macromolécules, qui pourrait compliquer la projection. Une modification hydrophobe du motif permet en effet de diminuer la taille des macromolécules et d'améliorer les propriétés rhéologiques du gel : gélification à plus faible concentration, reconstitution plus rapide du réseau physique à l'origine du gel suite à un cisaillement intense, seuil d'écoulement élevé... Cette réversibilité à cinétique rapide était d'un intérêt évident dans le cadre d'une pulvérisation.

La difficulté rencontrée pour solubiliser ce type de macromolécules dans une solution acide et oxydante fortement concentrée nous a conduit à prendre en compte la problématique de la solubilité en priorité, et à évaluer l'aspect rhéologique dans un second temps seulement. L'hydrophilie des macromolécules devenait le paramètre déterminant dans le choix du gélifiant. Dès lors, les polymères modifiés hydrophobiquement n'étaient plus compétitifs. Les greffons hydrophobes sont par ailleurs généralement réalisés par l'intermédiaire de fonctions esters, très sensibles à l'hydrolyse acide, ce qui devient un lourd handicap dans une solution nitrique 2 mol/kg. Par contre, la gamme importante d'épaississants naturels couramment utilisés dans l'alimentaire, la cosmétique ou l'industrie pharmaceutique ouvrait considérablement le champ d'investigation.

II.3.2. Exemples de polymères testés pour la gélification d'une solution oxydante $\text{HNO}_3 / \text{Ce}^{4+}$

II.3.2.1. Polymères incompatibles avec la solution acide et cérique

Le polyvinylpyrrolidone (PVP) est un gélifiant en milieu acide. Son motif s'ionise en milieu neutre [16] et permet à la macromolécule de se déployer par répulsion électrostatique. La présence de grandes quantités de protons en milieu fortement acide accentue ce phénomène et confère à la macromolécule une bonne solubilité en milieu acide. Les viscosités obtenues en milieu acide pour une solution de PVP (masse moléculaire :

360 000 g/mol) concentrée à 3 % massique sont toutefois faibles. De plus, l'ajout d'une faible quantité d'une solution cérique concentrée (2,6 mol/kg) entraîne la précipitation immédiate de la macromolécule.

Le polyoxyéthylène (POE) de masse 400 000 g/mol se solubilise dans un milieu fortement acide (HNO_3 2 mol/kg). La quantité de polymère nécessaire pour parvenir à une viscosité de 1,5 Pa.s (soit 1500 cP) pour une vitesse de cisaillement de $0,5 \text{ s}^{-1}$ est relativement élevée, de l'ordre de 6 % massique. La viscosité de la solution reste stable sur plusieurs jours. Cependant, l'ajout de la solution concentrée de cérium +IV à la solution acide de POE provoque ici encore la précipitation du polymère. Dans l'hypothèse où le nombre de motifs élevé de la macromolécule ait été à l'origine de la précipitation, un POE de masse plus faible (4000 g/mol) a été testé dans les mêmes conditions expérimentales. Une précipitation est aussi observée dans ce cas.

D'autres polymères plus complexes ont été testés de la même manière : polymères amphiphiles (POE et hydroxypropyl guar modifiés hydrophobiquement), copolymères de l'acrylamide chargés négativement, polyampholytes. Les résultats ont été négatifs pour l'ensemble des ces polymères.

II.3.2.2. Polymères adaptés à la gélification de la solution oxydante

Deux polymères organiques gélifient de façon satisfaisante la solution oxydante : le polyacrylate de sodium (PANa) et le xanthane. La stabilité de la matrice des gels formés à partir de ces macromolécules est cependant limitée dans le temps. Les macromolécules se solubilisent dans le milieu puis se connectent entre elles pour former un réseau physique tridimensionnel à l'origine de la cohésion du gel.

➤ Polyacrylate de sodium (PANa) et polyacide acrylique (PAA)

Dans un premier temps, un polyacrylate de masse moléculaire 170 000 g/mol a permis de s'assurer de la compatibilité entre la solution oxydante et la solution polymérique. Cette masse moléculaire relativement faible ne conférant pas suffisamment de viscosité à la solution, une catégorie de polyacide acrylique commercialisée sous la dénomination « carbopol » (fabricant : BF Goodrich) a été ensuite préférée. Il s'agit d'une poudre de polymère où les macromolécules sont chimiquement réticulées : leur masse moléculaire peut être considérée comme « infinie ». Au contact du solvant, les macromolécules se solubilisent mais restent inter-connectées, elles « gonflent » en se solvant. En présence

de la solution oxydante, un gel homogène et très visqueux se forme après une agitation vigoureuse. Il reste stable durant plus de deux heures.

➤ Gomme xanthane

Le xanthane est un polysaccharide de haut poids moléculaire (de l'ordre de 10^6 g/mol). C'est un polymère chargé (anionique), naturel (extrait d'une souche microbienne) et très hydrophile. Il est commercialisé par de nombreux fournisseurs (Degussa, Fluka Biochemika, Rhodia...) et est utilisé pour gélifier des milieux acides. Ses propriétés rhéologiques sont étroitement liées au procédé de fabrication et peuvent différer d'un fournisseur ou d'un lot de production à l'autre. Pour des concentrations comprises entre 1 et 2 % en poids, la solution oxydante devient fortement visqueuse. Elle forme un gel qui résiste à l'oxydation du cérium +IV pendant plusieurs heures.

II.3.3. Choix du polymère pour la suite de l'étude

Parmi les polymères organiques testés, seuls un homopolymère de l'acide acrylique (carbopol 675 ou ETD 2691) et le xanthane parviennent à gélifier la solution oxydante. Le xanthane atteint des niveaux de viscosité équivalents à ceux du PAA pour des concentrations inférieures (1 à 2 % au lieu de 2 à 3 %). Il semble un peu moins stable dans le temps vis-à-vis de l'oxydation du cérium +IV, mais suffisamment pour maintenir la solution oxydante au contact d'une paroi métallique verticale sur une durée d'une heure au moins. Cette durée est modulable par la concentration initiale en polymère.

La nature du gel de xanthane, un gel réticulé physiquement donc réversible, semble plus adaptée au procédé de projection. La réticulation chimique du carbopol est par contre susceptible d'aboutir à une rupture irréversible de la structure tridimensionnelle lors de la projection, qui empêcherait ensuite le gel de se restructurer sur la paroi.

Les propriétés complexantes du xanthane vis-à-vis des cations de valence élevée [17] (+III ou +IV) laissent envisager de plus des possibilités de complexation avec les radioéléments contaminant les surfaces à traiter (Fe^{3+} , Co^{3+} ...), ce qui améliorerait les facteurs de décontamination.

Enfin, la minéralisation des carbohydrates par oxydation en voie humide est une technique largement éprouvée dans le domaine de l'assainissement des eaux. Le traitement de la matière organique résiduelle d'effluents de décontamination contenant un carbohydrate tel que le xanthane est donc tout-à-fait envisageable par cette méthode.

Le gélifiant organique pour lequel nous avons opté dans la suite de l'étude est par conséquent le xanthane. Le chapitre B lui sera entièrement consacré (rhéologie et propriétés acido-basiques).

III. PERFORMANCES DE LA FORMULATION CHOISIE

III.1. Description du protocole de préparation de la formulation

La préparation du gel mérite une attention particulière. La solubilisation d'une macromolécule de très haut poids moléculaire comme le xanthane est longue et difficile à ce niveau de concentration (1 à 2 % en poids), et ce d'autant plus que le solvant est moins « bon » en termes d'interaction polymère-solvant.

Une agitation mécanique puissante est préférable à une agitation magnétique. Le système d'agitation que nous avons utilisé pour préparer les quantités de gel nécessaires aux essais de projection comprend un réacteur en verre d'un volume de six litres et un agitateur mécanique pouvant atteindre une vitesse de rotation de 150 tr/min, sur lequel peut se monter une tige en téflon. Une pale de brassage en téflon et en forme de demi-lune est fixée à l'extrémité de la tige.

Les constituants du gel oxydant sont mis en présence selon un ordre chronologique qui retarde au maximum le début de l'hydrolyse acide ou de l'oxydation du polymère. Ainsi, la poudre de xanthane est versée progressivement dans un volume d'eau, sous agitation. Le brassage du gel aqueux est maintenu pendant deux heures environ. Il est ensuite laissé au repos pendant 12 heures à température ambiante pour que les macromolécules puissent adopter un arrangement stable en solution. Une solution nitrique concentrée est alors ajoutée au gel aqueux, sous agitation vigoureuse. L'hydrolyse acide du polymère commence à opérer lors de cette étape. Un brassage régulier, moins intense, est ensuite imposé pendant au moins une heure. La dernière étape consiste à verser une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ dans le réacteur, sous agitation vigoureuse pendant quelques minutes. A nouveau, un brassage modéré et régulier doit être imposé pendant une heure.

A l'issue de ce mélange en trois étapes, la projection doit intervenir au plus tôt. En effet, la dégradation complète de la matrice du gel par le cérium +IV est rapide : quelques heures suffisent à oxyder le gel de xanthane pour une concentration en polymère de 1 % en poids (cf. chapitre B).

III.2. Erosion de surfaces inox par la formulation

III.2.1. Erosion d'une surface inox 316L par la solution oxydante seule

La mesure de la capacité érosive de la solution acide et oxydante (HNO_3 2mol/kg, Ce^{4+} 1 mol/kg) est effectuée par différence de masse à partir d'une plaque en acier inox 316L de masse volumique $\rho = 8,13 \text{ g/cm}^3$.

Une plaque carrée d'acier 316L de masse initiale $m_i = 30,3645 \pm 0,0005 \text{ g}$, de côté $a = 5,0 \pm 0,1 \text{ cm}$ et d'épaisseur $e \approx 1,5 \text{ mm}$ est immergée dans un bécher contenant la solution oxydante. Au bout d'un temps donné, la plaque est retirée du bécher, rincée, séchée et pesée. La perte de masse $\Delta m = m_i - m_f$ est liée à la diminution de l'épaisseur Δe par la relation :

$$\Delta e = \frac{\Delta m}{a^2 \rho}$$

Au bout d'une heure, l'épaisseur décapée est $\Delta e = 0,53 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Après une heure supplémentaire d'immersion dans la solution oxydante de départ, $\Delta e = 0,94 \pm 0,06 \mu\text{m}$.

III.2.2. Erosion d'une surface inox 316L par la solution oxydante gélifiée

Le gel préparé selon le mode opératoire décrit au III.1 est déposé avec une spatule sur une plaque en inox 316L de côté $a = 10,0 \pm 0,1 \text{ cm}$, positionnée horizontalement. Il contient 1 % en poids de xanthane (les concentrations en HNO_3 et Ce^{4+} sont inchangées).

Au bout d'une heure, la plaque est rincée et pesée. L'épaisseur décapée est : $\Delta e = 0,31 \pm 0,03 \mu\text{m}$. Une deuxième couche est déposée sur le même côté de la plaque. Au bout d'une heure supplémentaire, l'épaisseur décapée totale est : $\Delta e = 0,98 \pm 0,05 \mu\text{m}$.

La matrice polymérique semble ralentir la cinétique de corrosion et/ou diminuer le pouvoir corrosif de la solution : le gel oxydant décape 40 % d'épaisseur en moins par rapport à la solution oxydante non-gélifiée, pour une même durée (1 heure). La deuxième passe avec un nouveau film de gel « frais » déposé sur la surface permet par contre de parvenir à une érosion comparable à celle obtenue avec la solution en deux heures. A l'issue de la première passe, la plaque est en effet piquée sur toute sa surface, ce qui permet vraisemblablement aux agents oxydants du gel de pénétrer plus rapidement et plus profondément dans les couches de surface lors de la deuxième passe. La surface étant perméabilisée, le décapage est plus rapide au contact du deuxième film de gel. Les cinétiques de pénétration de l'oxydant et d'évacuation des contaminants oxydés, couplées

à la destruction de la structure hôte, relèvent d'une problématique spécifique qui sort du cadre de notre propos.

Les résultats d'érosion avec le gel sont néanmoins satisfaisants : deux passes d'une heure permettent de décaper un micron environ, ce qui correspond à l'objectif fixé et qui évite de modifier trop profondément l'état de surface. La corrosion chimique généralisée du procédé de décontamination ne doit pas excéder en effet, selon les critères d'EDF, une perte d'épaisseur de trois microns.

III.3. Cinétique de réduction du cérium +IV en présence du polymère

Au contact du polymère, une partie du cérium +IV est réduite en cérium +III. Le Ce^{4+} forme, lors d'une première étape, des complexes avec les multiples fonctions alcools du xanthane. Les groupements hydroxyles réagissent avec Ce^{4+} selon un processus radicalaire pour donner des aldéhydes puis des acides [18]. Au cours de cette réaction, le degré d'oxydation du cérium est abaissé à +III.

La cinétique de réduction du cérium +IV en présence de xanthane peut être déterminée par cériométrie, c'est-à-dire par un dosage volumétrique mettant en jeu une solution titrante contenant du sel de Mohr¹⁵ solubilisé en milieu sulfurique. L'indicateur coloré utilisé pour observer l'équivalence de la réaction est la ferroïne¹⁶. Un volume connu de gel oxydant est dosé par un volume à déterminer d'une solution de sel de Mohr de concentration 0,5 M. La concentration de la solution titrante en H_2SO_4 est comprise entre 0,1 et 0,2 M. Le gel oxydant contient 1 % de polymère, 1 mol/kg en $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ et 2 mol/kg en HNO_3 . Il est préparé 15 minutes avant le début d'un premier dosage, en quantité suffisante pour assurer le dosage de plusieurs prélèvements sur un intervalle de temps de 20 heures.

Ainsi, à $t_0 + 15$ minutes, la réaction suivante se produit lors du dosage du premier prélèvement :



¹⁵ Sel de Mohr : $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

¹⁶ Ferroïne (ou orthophénantroline ferreuse) : solution contenant 0,8 % d'orthophénantroline en poudre, 1,2 % de sel de Mohr et 98 % d'eau.

A l'équivalence, la couleur du gel transite d'un bleu-vert très clair vers un rouge vif, qui devient brun quelques minutes après lorsqu'on continue d'ajouter de la solution titrante. L'orthophénantroline forme des complexes de couleur bleue avec Fe^{3+} et de couleur rouge sang avec Fe^{2+} .

La figure A-III-1 représente l'évolution de la quantité de Ce^{4+} dans un gel de xanthane à 1 % au cours du temps. Juste avant le début du dosage, quelques gouttes de ferroïne sont ajoutées dans le gel prélevé. L'agitation magnétique du gel lors du dosage est modérée.

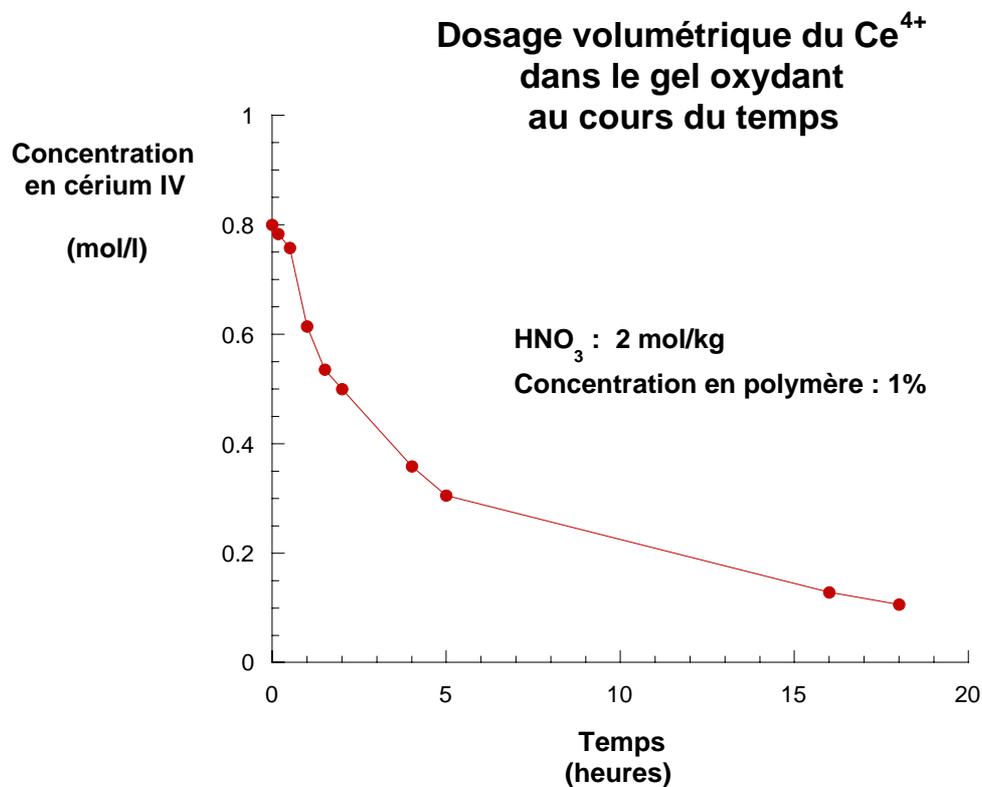


Figure A-III-1 : cinétique de réduction du cérium +IV en présence de xanthane (1 %)

La concentration en Ce^{4+} ne diminue pas linéairement avec le temps. Elle chute rapidement lors des premières heures : 25 % de la concentration initiale ont été consommés dans les processus d'oxydation de la matrice organique au bout d'une heure environ. La décroissance est ensuite plus lente. Un réservoir en oxydant équivalent à 40 % de la concentration initiale reste encore disponible au bout de quatre à cinq heures pour l'oxydation des surfaces métalliques.

III.4. Essais de projection

Les essais de projection du gel décontaminant formulé au laboratoire sont effectués sur des plaques en inox 316L d'environ 3 m² disposées verticalement. Une pompe pneumatique projette le gel à un débit pouvant varier de 30 à 140 l/h et une pression de sortie comprise entre 28 et 200 bar.

Le mélange du gel acide de xanthane avec la solution de cérium +IV est réalisé 30 minutes seulement avant la projection. L'homogénéisation est effectuée par un mélangeur mécanique atteignant des vitesses de rotation de 150 tr/min. Le gel final contient 1 % de xanthane, 1 mol/kg en cérium +IV et 2 mol/kg en acide nitrique.

Un film mince de 1 à 2 mm est déposé par projection au pistolet sur une plaque verticale. Le gel adhère parfaitement à la paroi, aucune coulure n'est observée si le film n'est pas trop épais. La projection est gênée toutefois par la présence d'agrégats qui peuvent obstruer la buse du pistolet de projection, voire provoquer le désamorçage de la pompe. Un système d'homogénéisation mieux adapté (vitesse de rotation plus élevée, pale de brassage mieux conçue, plus efficace...) pourrait pallier certainement ce problème. Le choix de la buse de projection peut aussi être déterminant. Cet aspect mérite d'être amélioré. Il est par ailleurs souhaitable d'opérer à une température de l'ordre de 20°C car la formulation du gel a été développée à 25°C et des températures trop basses pourraient précipiter le sel de cérium (et probablement gêner la projection).

Au bout de 20 minutes, les premières coulures apparaissent sur la paroi. Le gel perd alors rapidement sa cohésion. Le temps de contact maximal de contact avec la paroi est, dans ces conditions, de 40 minutes. Le gel glisse entièrement au bas de la plaque, le film a perdu la cohésion et l'adhésion nécessaire à son maintien sur la paroi mais conserve la couleur brun-orangé caractéristique du Ce⁴⁺. En effet, au bout de 45 minutes, il reste environ 75 % du Ce⁴⁺ initial, selon les résultats de volumétrie. Pour atteindre un temps de contact d'environ une heure, nous préconisons une augmentation de la concentration en xanthane de 50 %. La densité en nœuds de réticulation physique d'un gel à 1,5 % en xanthane est supérieure à celle d'un gel à 1 %, ce qui permettra d'assurer une cohésion plus longue du film sur la paroi.

III.5. Conclusion

Le système décontaminant formulé au laboratoire est un gel à matrice purement organique contenant un agent oxydant, le cérium +IV, et un acide minéral, l'acide nitrique. Les concentrations envisagées pour le décapage d'une surface inox sont :

- HNO_3 : 2 mol/kg
- $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$: 1 mol/kg
- Xanthane : 1 à 2 % en poids et de préférence 1,5 %

Le temps de contact d'un tel gel sur une surface verticale en inox est évalué à environ une heure. Une épaisseur d'un micron est décapée au bout de deux passes pour une quantité de gel déposée à chaque passe de 600 g/m^2 environ. Le gel est facilement récupérable par un rinçage à faible pression avec une solution acide ($\text{pH} = 1$), pour éviter la précipitation du polymère (cf. Chapitre B paragraphe II.4).

Les caractéristiques rhéologiques du xanthane sont adaptées à la projection par pulvérisation. Cet aspect est développé en détail dans le chapitre B avec une étude en milieu non-acidifié, une étude en milieu acide 2 mol/kg et enfin une étude en milieu acide et cérique dans les conditions de l'application industrielle. Le xanthane présente notamment le caractère rhéofluidifiant nécessaire à la projection, un temps de retour à l'état gel suffisamment faible et un seuil d'écoulement suffisamment élevé pour éviter les coulures sur une paroi métallique verticale.

Par ailleurs, la quantité de cérium consommée par l'oxydation de la matrice organique représente 25 % de la quantité initiale au bout d'une heure, ce qui laisse un réservoir suffisant d'agent oxydant pour corroder les surfaces métalliques. Le décapage des surfaces est toutefois ralenti par la présence du polymère.

La mise au point d'un dispositif d'homogénéisation adapté du gel est un volet du procédé de décontamination qui mérite d'être amélioré, des agrégats pouvant, dans la configuration actuelle, entraver la projection au niveau de la buse du pistolet ou au niveau de la pompe.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **CEA**, " Les unités électronucléaires installées ", Elecnucl, édition 2000, page 31 (2000).
- [2] **Charpin, J.-M., Dessus, B., Pellat, R.**, " Etude économique prospective de la filière électrique nucléaire ", Paris : La documentation française, Collection des rapports officiels - Rapport au premier ministre, 252 pages (2000).
- [3] **CEA**, " Utilisation de l'énergie en France en 1999 ", Mémento sur l'énergie, édition 2000, page 21 (2000).
- [4] **Girard, P., Marignac, Y.**, " Le parc nucléaire actuel ", Paris : Commissariat général du Plan, 434 pages (2000).
- [5] **Autorité de sûreté nucléaire**, " La gestion des déchets radioactifs : l'état des recherches début 2000 ", *Contrôle*, n°134 (2000).
- [6] **Davis, M.B.**, " La France nucléaire, matières et sites " 1^{ère} édition, Drôme : Atelier 26, 253 pages (1997).
- [7] **Autorité de sûreté nucléaire**, Rapport annuel 2002, www.asn.gouv.fr (2003).
- [8] **Wood, C., Bradbury, D., Elder, G.**, " EPRI DFD : decontamination revolution ", *Nuclear Engineering International*, 12-13 (Novembre 1997).
- [9] **Wood, C., Bradbury, D., Elder, G.**, " Method for decontamination of nuclear plant components ", Electric Power Research Institute, brevet n° WO 97/171 (1996).
- [10] **Petit, P.J., LeSurf, J.E., Stewart, W.B., Vaughan, S.B.**, " Candecon process " Corrosion '78, Houston, Texas, USA (1978).
- [11] **Koenig, B., Cluchet, J., Courtault, J.**, " Procédé de décontamination radioactive d'une pièce ", CEA, brevet n° 2 380 624 (1977).
- [12] **Gauchon, J.-P., Fuentes, P., Brunel, G.**, " Gel décontaminant et son utilisation pour la décontamination radioactive de surfaces ", CEA, brevet n° 2 656 949 (1990).
- [13] **Gauchon, J.-P., Fuentes, P., Cizel, J.-P.**, " Gel décontaminant réducteur et son utilisation pour la décontamination de surfaces notamment d'installations nucléaires ", CEA, brevet n° 2 695 839 (1992).
- [14] **Barguès, S., Favier, F., Pascal, J.-L.**, " Gel organominéral de décontamination et son utilisation pour la décontamination de surfaces ", STMI, brevet n° 2 746 328 (1996).
- [15] **Cheung, D., Pascal, J.-L., Barguès, S., Favier, F.**, " How gel formulations can aid decontamination ", *Nuclear Engineering International*, 22-23 (Février 2000).
- [16] **Li, F., Li, G.-Z.**, " Studies on the interactions between anionic surfactants and polyvinylpyrrolidone : surface tension measurement, ¹³C NMR and ESR ", *Colloid & Polymer Science*, vol. 276, 1-10 (1998).
- [17] **Christensen, B.E., Smidsrod, O., Elgsaeter, A., Stokke, B.T.**, " Depolymerisation of double-stranded xanthan by acid hydrolysis : characterization of partially degraded double strands and single-stranded oligomers released from the ordered structures ", *Macromolecules*, vol. 26, 6111-6120 (1993).
- [18] **Samal, R., Satrusallya, S.C., Sahoo, P.K., Ray, S.S., Nayak, S.N.**, " Reaction of water soluble polymers with oxidising agents : reaction of dextran with tetravalent cerium ", *Colloid & Polymer Science*, vol. 262, 939-947 (1984).

CHAPITRE B

ETUDE DE LA MATRICE GELIFIANTE, LE XANTHANE

I. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE XANTHANE, UN CARBOHYDRATE DE HAUT POIDS MOLECULAIRE

I.1. Généralités

I.1.1. Quelques éléments sur les carbohydrates

Les carbohydrates ont pour formule générale $-C_n(H_2O)_n-$ et sont scindés en trois sous-ensembles :

- les oses (ou monosaccharides) : ce sont des polyalcools de 4 à 8 atomes de carbone, composés réducteurs, non-hydrolysables. Ils comportent une fonction aldéhyde ou une fonction cétone. Exemples : pentoses (xylose, ribose...), hexoses (glucose, mannose...).
- les osides (ou oligosaccharides) : ce sont des enchaînements de 2 à 10 oses. Ces oses sont sous forme cyclique, reliés par des liaisons glycosidiques, c'est-à-dire des liaisons éthers entre deux carbones de deux cycles successifs. Exemples : lactose, maltose, saccharose. Ils donnent par hydrolyse un ou plusieurs oses.
- les polysaccharides (osides de haut poids moléculaire) : oses reliés en longues chaînes linéaires ou ramifiées, structurés en arrangements spatiaux particuliers (hélice, ruban...). Exemples : cellulose, amidon, glycogène.

L'hydrolyse acide des oligosaccharides ou des polysaccharides conduit à la libération d'homologues de masse inférieure et à des monosaccharides.

I.1.2. Origine du xanthane

Le xanthane est un polysaccharide exocellulaire produit par une bactérie appelée « *Xanthomonas campestris* » intervenant dans le métabolisme de certains végétaux. Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant la cause d'une maladie affectant les végétaux : un produit visqueux (le xanthane), secrété par ladite bactérie, obstruait les pores respiratoires de ces plantes.

De nombreuses industries exploitent les propriétés rhéologiques remarquables du xanthane. Il est utilisé comme épaississant dans l'agroalimentaire sous la dénomination E 415 (assaisonnements, sauces, crèmes, glaces). En cosmétique, il est présent dans les dentifrices, les crèmes ou les gels. Il sert d'excipient pour le relargage contrôlé de principes actifs pharmaceutiques. L'industrie pétrolière l'utilise pour la récupération

assistée du pétrole en tant qu'agent viscosant. La liste des applications est encore longue (peintures, vernis, explosifs, etc...) et rend compte de l'importance de ce produit.

I.1.3. Mode de fabrication

L'obtention du xanthane suit un processus complexe que l'on n'évoquera que sommairement ici. La première étape consiste à mettre en fermentation le milieu bactérien. A l'issue de cette fermentation, un moût brut est récupéré. Il est stérilisé quelques dizaines de minutes à 110°C, puis purifié par filtration et précipitation dans l'isopropanol (les petites molécules restent dissoutes mais certains débris cellulaires doivent être adsorbés sur argile). Après séchage, le résidu est broyé de façon à obtenir une poudre.

Ces différentes étapes et leur mise en œuvre conditionnent les propriétés finales du polymère : composition finale de la poudre, masse moléculaire de la macromolécule, composition chimique du motif, rhéologie, etc... Comme chaque fournisseur adopte des conditions de fabrication spécifiques, il est très approximatif de considérer que l'ensemble des poudres commerciales puissent être représentées par une seule macromolécule générique sous la dénomination « xanthane ». Afin de les distinguer, nous affecterons à chaque poudre de xanthane utilisée dans notre étude le nom du fabricant dont elle provient.

I.1.4. Structure chimique du motif

La composition chimique de référence du motif que nous utiliserons a été établie par Jansson et al. en 1975 [1] et confirmée par Melton et al. en 1976 [2]. Il existe de multiples travaux antérieurs mais l'ensemble des références plus récentes semble s'accorder sur le motif décrit par Jansson représenté sur la figure B-I-1.

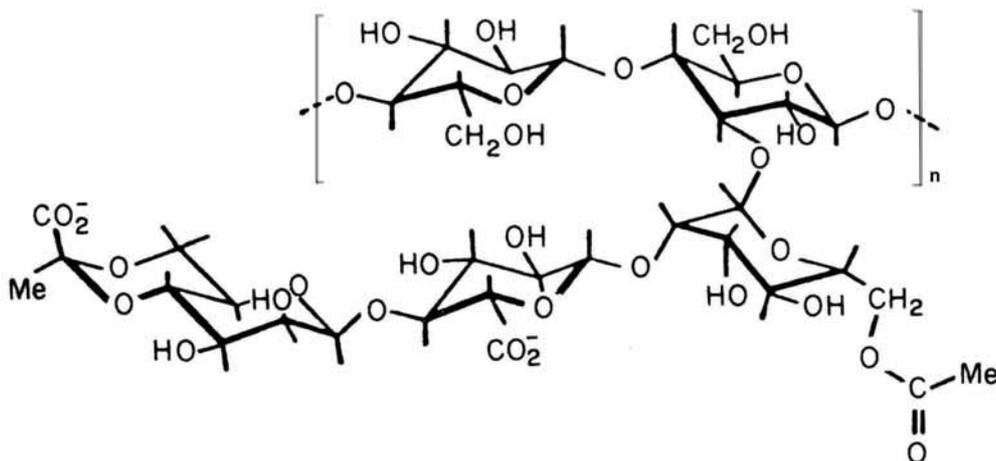


Figure B-I-1 : formule développée du motif du xanthane

Trois fonctions apparaissent sur les cycles de la chaîne latérale du motif :

- un groupement acétate sur le cycle le plus proche du squelette principal
- un acide glucuronique sur le cycle intermédiaire
- un acide pyruvique sur le cycle terminal

En fonction de leur degré de substitution, ces groupements affecteront plus ou moins la masse molaire du motif M_o , selon la formule suivante :

$$M_o = 810 + (42 \times DS_{Ac}) + [(13 + M_{ci}) \times DS_{Gluc}] + [(69 + M_{ci}) \times DS_{Pyr}]$$

M_{ci} désigne la masse molaire du contre-ion du site acide considéré.

Du fait de la présence des deux charges négatives (les deux acides), le xanthane devrait avoir théoriquement le comportement en solution d'un polyélectrolyte anionique. Des écarts à ce comportement ont pourtant été constatés et il s'est avéré que plusieurs autres facteurs comme les conformations adoptées par la macromolécule ou la concentration en polymère pouvaient expliquer ces anomalies.

I.2. Organisation moléculaire du xanthane en solution

I.2.1. Quelques données structurales sur la macromolécule

Le xanthane est une molécule à haut poids moléculaire. Les masses couramment rencontrées pour ce polymère sont supérieures à 10^6 g/mol. Les rayons de giration (R_g) déterminées par diffusion statique de la lumière pour ces molécules dépassent la centaine de nanomètres. Sato et al. [3] mesurèrent par exemple les R_g suivants dans 0,1 M NaCl : 378 nm pour une masse de $7,4 \cdot 10^6$ g/mol, 257 nm pour $3,9 \cdot 10^6$ g/mol, 208 nm pour $2,6 \cdot 10^6$ g/mol, 108 nm pour $1,0 \cdot 10^6$ g/mol.

La longueur de persistance des molécules de xanthane est aussi très élevée. Elle est la somme de deux contributions essentielles : une contribution intrinsèque L_o liée à la chimie du motif (présence de cycles, encombrement stérique, liaisons hydrogène entre squelette principal et chaînons latéraux, etc...), et une contribution électrostatique L_e due à la répulsion des charges de la macromolécule.

$$L_p = L_o + L_e$$

L_p est de l'ordre de 100 nm. On conçoit ainsi que les molécules individuelles de xanthane puissent être considérées comme semi-rigides pour les plus hautes masses moléculaires et comme des bâtonnets rigides pour les molécules de faible masse.

I.2.2. Conformations du xanthane à l'état dilué

I.2.2.1. Transition ordre-désordre

Les macromolécules de xanthane en solution aqueuse subissent une transition conformationnelle au-delà d'une certaine température T_m (« melting temperature »). La valeur de T_m est fortement dépendante de la force ionique I de la solution.

Milas et Rinaudo [4] obtiennent une variation linéaire de T_m en fonction du logarithme de la force ionique du milieu (somme de la contribution des contre-ions du polymère et de celle des ions d'un éventuel ajout de sel). T_m vaut 45°C pour une solution concentrée de xanthane (10 g/l, $M_w = 3,6 \cdot 10^6$ g/mol) sans addition de sel c'est-à-dire pour $I = 0,01$ M. Elle s'élève à 78°C si $I = 0,05$ M.

Au-dessous de T_m , la molécule est dans un état ordonné. Lorsque la température dépasse T_m , l'ordre conformationnel « fond ».

Ainsi, la température et la salinité des solutions déterminent la conformation des molécules de xanthane dans le solvant. Dans des conditions peu salines et/ou à des température élevées, la conformation adoptée par la macromolécule est celle d'une pelote désordonnée, flexible. A l'inverse, si la salinité est forte et/ou si l'on se place à température ambiante, la macromolécule adoptera une conformation ordonnée, semi-rigide ou rigide.

Il a été établi par ailleurs que le degré de substitution des fonctionnalités acétate et pyruvate de la chaîne latérale affecte aussi la température de transition. Le groupement pyruvate, porteur d'une charge, déstabilise la forme ordonnée du fait des répulsions électrostatiques qu'il occasionne (il diminue T_m). Au contraire, le groupement acétate permet d'établir des liaisons hydrogène et participe donc à la stabilisation de la forme ordonnée (il augmente T_m).

De plus, cette transition semble ne pas être réversible [5] : un échantillon « natif » de xanthane transitera vers un état « dénaturé » au-delà de T_m (par abaissement de la force ionique ou par chauffage), puis lors du refroidissement, ne reprendra pas nécessairement sa conformation initiale et se trouvera dans un état dit « renaturé ».

I.2.2.2. Etat « natif »

L'état natif correspond à la conformation adoptée par la macromolécule après dissolution complète de la poudre de polymère dans l'eau à température ambiante. C'est une structure hélicoïdale (le diamètre de l'hélice est de quelques nanomètres) où les ramifications sont alignées le long du squelette principal et assurent la rigidité de la structure.

De plus, les macromolécules s'associent deux à deux en « double hélice » (à l'instar de l'ADN) pour former un état ordonné plus rigide encore. L'état ordonné peut résulter aussi de structures hybrides où une séquence ordonnée coexiste avec une séquence désordonnée au sein d'une même macromolécule.

I.2.2.3. Etat « dénaturé »

L'état dénaturé est observé à une température supérieure à T_m . Il résulte du déploiement des chaînes latérales du polymère. A température ambiante, les ramifications du polymère interagissent avec le squelette principal par des liaisons hydrogène qui créent un ordre local. L'agitation thermique (ou une baisse de force ionique) provoque la rupture de ces liaisons, permettant à la macromolécule de s'étendre. Il peut en résulter un découplage du double brin en deux simples brins. Cet état peut aussi être interprété comme une structure hybride où cette fois les portions ordonnées, rigides seraient largement minoritaires [6], de manière à former globalement des ensembles plus flexibles de type pelote expansée.

I.2.2.4. Etat « renaturé »

Lors du retour à la température ambiante (ou par l'augmentation de la force ionique), la nature de la structure adoptée n'est pas clairement établie. La molécule est semi-rigide et en double brin même si la conformation diffère de celle de l'état initial : l'éventualité d'un processus d'association intramoléculaire par repliement d'un simple brin (type « épingle à cheveux ») n'est pas exclue. Il est probable aussi que des agrégats (microgels) apparaissent (même en solution diluée).

I.2.3. Conformation à l'état concentré

En solution diluée, la dénaturation de la molécule de xanthane se traduit par une dissociation irréversible de la double hélice en deux monofilaments. Et la renaturation s'effectue probablement selon un processus intramoléculaire à masse macromoléculaire constante n'impliquant qu'un seul brin.

En solution plus concentrée, au-delà de 1 % en polymère, la dénaturation a lieu sans dissociation des deux brins de la double hélice ou avec dissociation partielle, limitée aux extrémités de chaînes [6]. La perte de l'ordre local par ouverture des chaînes latérales rend plus flexible l'ensemble, mais la structure de double hélice est globalement conservée. L'enchevêtrement des chaînes est cependant rendu possible par le gain en flexibilité lors de la montée en température. Parallèlement, des zones de jonctions intermoléculaires [7] apparaissent et créent un réseau tridimensionnel qui renforce le caractère de type « gel faible » (gel physique) de la solution. La salinité favorise la création de ces ponts intermoléculaires lors de la montée en température, et à forte concentration en sel la forme ordonnée peut même être conservée : le sel diminue l'activité des molécules d'eau donc leur potentiel de coordination par liaisons H aux groupements latéraux.

I.2.4. Les différents régimes de concentration

L'organisation du xanthane en solution à l'échelle moléculaire est liée à plusieurs facteurs dont les principaux ont été présentés précédemment : température, force ionique, substituants, concentration en polymère.

La concentration en polymère gouverne plus particulièrement l'organisation supramoléculaire. A l'état dilué, les macromolécules peuvent être considérées comme des cylindres indépendants semi-rigides (« worm-like chains »), même si des phénomènes d'agrégation localisée ont été mis en évidence dès 80 ppm [8]. Au fur et à mesure que la concentration en polymère augmente, les macromolécules remplissent l'espace sans toutefois pénétrer le volume hydrodynamique « exclu » de leurs proches voisins. A partir d'une certaine concentration c^* (appelée concentration de recouvrement), les chaînes s'enchevêtrent et commencent à former un réseau tridimensionnel. Ce domaine de concentration est appelé « régime semi-dilué » et commence pour le xanthane à des valeurs très faibles : de 150 à 400 ppm selon les masses moléculaires, pour des concentrations en NaCl inférieures à 0,1 M.

Le passage au régime concentré, qui marque la fin du régime semi-dilué, n'est pas toujours observable. Il a été mis en évidence entre 0,6 et 0,8 % pour le xanthane [9], mais cette concentration seuil (notée c^{**}) varie selon la technique de mesure utilisée et aussi selon l'histoire thermique de l'échantillon. Des comportements de type gel « faible » apparaissent dès ces concentrations et parfois à des dilutions plus importantes (de l'ordre de 0,1 % en polymère). Les interactions mises en jeu dans ces gels sont de faible énergie, à courte distance, réversibles. Elles sont de type « physique » (par opposition aux gels

« chimiques », covalentement liés) : liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, liaisons électrostatiques attractives, répulsions entre sites ionisés du polymère, effets hydrophobes.

Aux plus hautes concentrations encore, les solutions de xanthane acquièrent les propriétés anisotropes d'un cristal-liquide. La rigidité des molécules induit une organisation supramoléculaire à longue distance mais cet arrangement ne se fait pas nécessairement dans les trois dimensions (d'où cet état intermédiaire entre le cristal parfaitement ordonné, anisotrope, et le liquide isotrope, totalement désordonné). La structuration du domaine isotrope débute dès 0,5%. Les solutions de forte concentration en polymère peuvent voir coexister des domaines isotropes avec des mésophases. La transition d'un état purement isotrope vers une mésophase pure s'effectue sur une gamme de concentration assez large : dans NaCl 0,1 M à 25°C, la plage de transition s'étale de 3 % à 8 %. Cet état composite anisotrope dans isotrope puis isotrope dans anisotrope lorsqu'on augmente la concentration aboutit à une séparation de phase autour de 8 %. La phase concentrée est une mésophase de type cholestérique¹.

I.3. Caractéristiques rhéologiques des solutions polymériques

I.3.1. Définitions

I.3.1.1. Viscosité intrinsèque d'un polymère, $[\eta]$

On peut définir la viscosité d'une solution polymérique comme une mesure de son aptitude à résister à l'écoulement de la solution. Par viscosimétrie, on détermine la viscosité apparente de la solution η_{app} , une grandeur macroscopique que l'on notera simplement par la suite η .

La viscosité intrinsèque d'un polymère notée $[\eta]$ représente la perturbation de l'écoulement de la solution due à une seule macromolécule, isolée : c'est une grandeur microscopique. La perturbation globale mesurée par η est la somme des perturbations de chaque molécule que l'on considère indépendante : en régime dilué, les interactions sont négligeables, mais dans le cas de polymères chargés la salinité doit être élevée ou la densité linéaire de charge du polymère doit être faible. On définit $[\eta]$ de la façon suivante :

¹ Une mésophase cholestérique est une phase nématique composée de molécules mésogènes chirales. Un ordre existe dans une direction de l'espace seulement. Cette direction tourne autour d'un axe perpendiculaire et confère une structure hélicoïdale à la mésophase.

- η_o : viscosité du solvant pur
- η_r : viscosité relative $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o}$
- η_{sp} : viscosité spécifique $\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_o)}{\eta_o}$
- η_{red} : viscosité réduite $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(\eta - \eta_o)}{\eta_o \cdot c}$
- $[\eta]$: viscosité intrinsèque $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{(\eta - \eta_o)}{\eta_o \cdot c}$

La viscosité intrinsèque est obtenue par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite. Elle rend compte du volume hydrodynamique occupé par une macromolécule dans le solvant considéré. Elle est exprimée en général en ml/g .

Par ailleurs, l'ajout de sel dans une solution de polyélectrolyte contribue à réduire $[\eta]$. Le potentiel d'un site ionisé du polymère se trouve en effet écranté par une atmosphère ionique plus dense et l'ensemble des configurations adoptées par la macromolécule occupe alors un volume hydrodynamique moindre (contraction de la macromolécule), ce qui se traduit par une baisse de $[\eta]$. A masse moléculaire constante, la viscosité intrinsèque d'un polyion varie linéairement avec l'inverse de la racine carrée de la force ionique [10, 11].

I.3.1.2. Relation de Mark-Houwink-Sakurada

La viscosité intrinsèque d'un polymère est liée à sa masse moléculaire M par la relation expérimentale de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K.M^a$$

Ce lien entre $[\eta]$ et M traduit la résistance plus grande opposée à l'écoulement du solvant lorsque les macromolécules ont un haut poids moléculaire. L'exposant a est généralement compris entre 0,5 et 1 mais peut prendre dans certains cas des valeurs un peu supérieures à 1. Il rend compte de la forme adoptée par la macromolécule dans le solvant et donc renseigne sur la qualité du solvant vis-à-vis du polymère. Lorsque a est proche de 0,5, les molécules sont flexibles, repliées sur elles-mêmes et assimilées à des pelotes statistiques (conditions de faible solubilité). K est une constante caractéristique du polymère et du solvant.

Les valeurs de a relevées dans la littérature pour le xanthane sont comprises entre 0,84 et 1,5 selon les conditions de solvant et selon la masse moléculaire de l'échantillon étudié. La conformation adoptée par le xanthane CX12 influe sensiblement sur a : sous forme de double hélice native $a = 1,07$ alors que sous forme de monofilament renaturé $a = 1,15$. L'ensemble des valeurs soulignent néanmoins le caractère semi-rigide du polymère [7].

I.3.1.3. Concentration de recouvrement c^*

c^* représente la limite entre le régime dilué et le régime semi-dilué. C'est en fait une plage en concentration de transition entre les deux régimes. Le tracé de $\log \eta_{sp}$ en fonction de $\log c[\eta]$ met en évidence une rupture de pente qui est la signature du début de l'enchevêtrement des macromolécules. $c[\eta]$ est appelé paramètre adimensionnel de recouvrement.

La force ionique des solutions modifie notablement le volume hydrodynamique des polyélectrolytes. L'écrantage des charges diminue les répulsions électrostatiques et contribue à la contraction de la chaîne. En faisant varier la concentration en sel, on modifie la viscosité intrinsèque du polymère et par voie de conséquence la valeur de c^* .

On peut exprimer la viscosité à l'aide d'un développement en série du paramètre adimensionnel de recouvrement :

$$\eta = \eta_o (1 + c.[\eta] + k'.c^2.[\eta]^2 + \dots)$$

k' est le coefficient de Huggins. Cette constante renseigne sur les interactions polymère/solvant. En réarrangeant l'équation, on obtient la relation d'Huggins:

$$\frac{(\eta - \eta_o)}{\eta_o \cdot c} = [\eta] + k'.[\eta]^2 \cdot c + \dots$$

ou encore :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'.[\eta]^2 \cdot c + \dots$$

Dans le cas du xanthane CX12, à 0,1 M NaCl et à 25°C, $[\eta]$ vaut 7150 ml/g, k' vaut 0,6 et c^* est de l'ordre de 200 ppm [12]. La masse moléculaire M_w de notre échantillon est d'environ $5 \cdot 10^6$ g/mol dans ces conditions de salinité et de température.

I.3.2. Rhéologie des solutions polymériques en milieu semi-dilué

Pour aborder les propriétés d'écoulement des solutions polymériques en milieu semi-dilué, il est nécessaire au préalable de définir certaines notions de rhéologie.

I.3.2.1. Mouvement laminaire de cisaillement

Les mesures rhéologiques permettent d'obtenir des informations sur la réponse d'un fluide lorsqu'il est soumis à un ensemble de forces. Si ces forces sont appliquées de manière à ce que le fluide étudié puisse être assimilé à une structure stratifiée dans laquelle des couches adjacentes d'épaisseur infiniment faible glisseraient les unes par rapport aux autres, alors le mouvement engendré est un mouvement laminaire de cisaillement. Ces couches n'échangent pas de matière entre elles et il n'y a pas de variation du volume du matériau lors de ce mouvement. Leur forme dépend de la géométrie expérimentale adoptée pour sonder le matériau. La majorité des mesures rhéologiques sont effectuées dans ce cas de figure.

I.3.2.2. Contrainte, déformation et vitesse de cisaillement

Dans un matériau au repos, un élément de volume cubique $dx dy dz$ subit une contrainte sur chacune de ses faces, dirigée de façon normale aux faces et dont la norme est indépendante de l'orientation de la face : il s'agit de la pression hydrostatique exercée sur cet élément de volume.

Lorsque le matériau est soumis à un mouvement laminaire de cisaillement, des contraintes tangentielles aux faces de l'élément de volume apparaissent. Ce sont ces contraintes (notées $\sigma = dF/dS$) qui sont déterminées par l'expérience. Ces contraintes induites sont indépendantes de la position de l'élément de volume à l'intérieur d'une même couche.

Nous définirons la déformation de cisaillement dans le cas précis d'un cisaillement simple avec une symétrie plane, schématiquement représenté par la figure B-I-2.

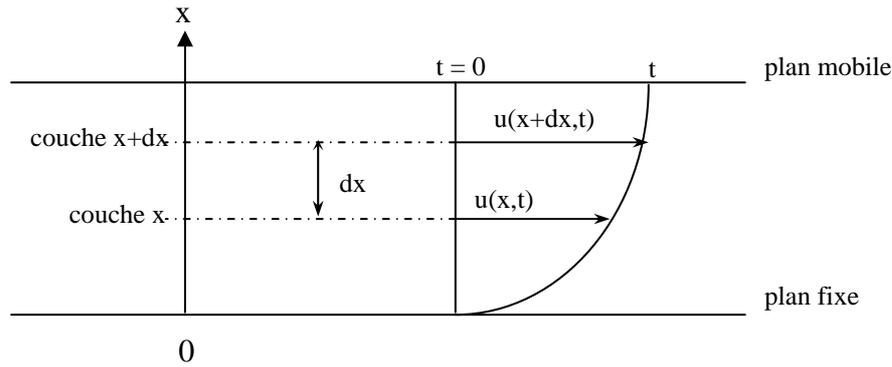


Figure B-I-2 : schéma d'un mouvement laminaire de cisaillement présentant une symétrie plane

Le fluide est contenu entre deux plans infinis et parallèles, l'un immobile, l'autre se déplaçant à une vitesse donnée. A l'instant t, chaque particule initialement dans une section droite (indexée t = 0) aura parcouru la distance u(x,t). La déformation est définie par :

$$\gamma(x,t) = \frac{du(x,t)}{dx}$$

La déformation dépend de la variation de déplacement u(x,t) en fonction de x, c'est-à-dire lorsque l'on passe d'une couche à l'autre. Si l'on considère le cas particulier où la courbe joignant les extrémités des vecteurs déplacements u(x,t) est un segment de droite, alors γ (qui est en fait la pente en x de cette courbe) peut s'exprimer de façon simple :

$$\gamma = \frac{du(x,t)}{dx} = \tan \alpha(x,t) = \tan \alpha(t)$$

La déformation ne dépend plus que de l'instant t. En dérivant γ par rapport au temps, on introduit la notion de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{du}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{du}{dt} = \frac{dv}{dx} = \vec{grad} v \cdot \vec{e}_x$$

La vitesse de cisaillement² est donc, dans le cas d'une symétrie plane représentée sur le schéma B-I-3, le gradient de vitesse lorsque l'on passe de la couche x à la couche x+dx.

² On peut aussi rencontrer comme dénomination « vitesse de déformation » ou « taux de cisaillement ».

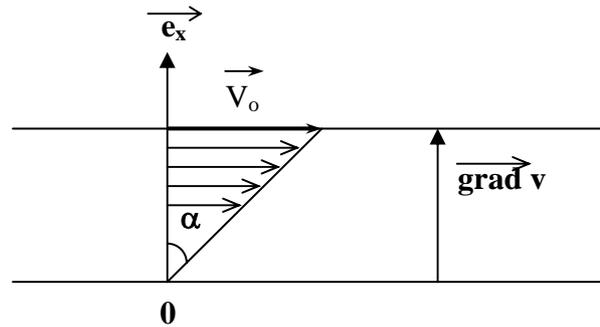


Figure B-I-3 : écoulement en cisaillement simple entre deux plaques infinies
(v_0 : vitesse du plan mobile)

I.3.2.3. Viscoélasticité des solutions de polymères

Certains matériaux ne peuvent pas être assimilés à des solides parfaits ou bien à des liquides purs. Leurs propriétés s'avèrent être une composition de celles des deux catégories citées précédemment.

Le solide parfait (solide de Hooke) stocke l'énergie de façon élastique lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique, et la restitue intégralement dès qu'il cesse d'être sollicité. Il garde la mémoire de son état initial et y retourne dès que la contrainte s'arrête. La loi de Hooke caractérise ce comportement :

$$\sigma = G \cdot \gamma ; G \text{ est le module élastique du solide considéré}$$

Il existe ici une relation de linéarité entre γ et σ . Le solide de Hooke est dit « linéaire ». Il est représenté schématiquement par un ressort de raideur G .

Le liquide pur, c'est-à-dire purement visqueux, s'écoule indéfiniment tant qu'une contrainte lui est appliquée. La déformation induite persiste irréversiblement lorsque la contrainte s'arrête. Son comportement est caractérisé par la loi de Newton :

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} ; \eta \text{ est la viscosité du liquide considéré}$$

Le liquide newtonien est symbolisé par un amortisseur de coefficient de viscosité η . Les liquides caractérisés par la relation de Newton sont aussi dits linéaires car ils vérifient une équation différentielle linéaire à coefficients constants.

Même si la majorité des systèmes obéissent à des lois plus complexes, on peut toutefois modéliser leur comportement expérimental par des associations en série ou en parallèle des deux constituants élémentaires précédents, le ressort et l'amortisseur.

Ces fluides complexes sont dits viscoélastiques car ils bénéficient à la fois d'un caractère dissipatif associé au milieu visqueux et d'une capacité de stockage de l'énergie associée au comportement du solide élastique.

Mais les fluides complexes sont linéaires seulement dans le cas de déformations très petites. Pour des déformations inférieures à 10^{-2} , on admet que la majorité des matériaux peuvent être considérés comme linéaires c'est-à-dire que la linéarité entre la contrainte et la déformation est vérifiée. Le cas général $\sigma = A \cdot \gamma + B \cdot \gamma^2 + C \cdot \gamma^3 + \dots$ se réduit à $\sigma = A \cdot \gamma$ si $\gamma < 0,01$, les termes d'ordre supérieur à 1 étant négligeables dans ces conditions.

Les expériences en écoulement ne satisfont généralement pas cette condition et ne permettent pas de sonder l'organisation microscopique du matériau. Elles apportent toutefois des informations pratiques intéressantes sur son comportement lorsqu'il est soumis à de fortes contraintes.

I.3.2.4. Propriétés des solutions de polymère sous écoulement

Les caractéristiques rhéologiques non-linéaires des solutions de polymère (pour des concentrations supérieures à c^*) sont mises en évidence par des représentations de type $\eta = f(\dot{\gamma})$ ou $\sigma = f(\dot{\gamma})$. Elles comportent de façon générale quatre grands domaines :

- un plateau newtonien à très faible vitesse de cisaillement : η indépendant de $\dot{\gamma}$
- un régime rhéofluidifiant : η diminue selon une loi de puissance lorsque $\dot{\gamma}$ augmente
- un deuxième plateau newtonien pour les fortes valeurs de $\dot{\gamma}$
- un régime rhéoépaississant : η augmente lorsque $\dot{\gamma}$ augmente

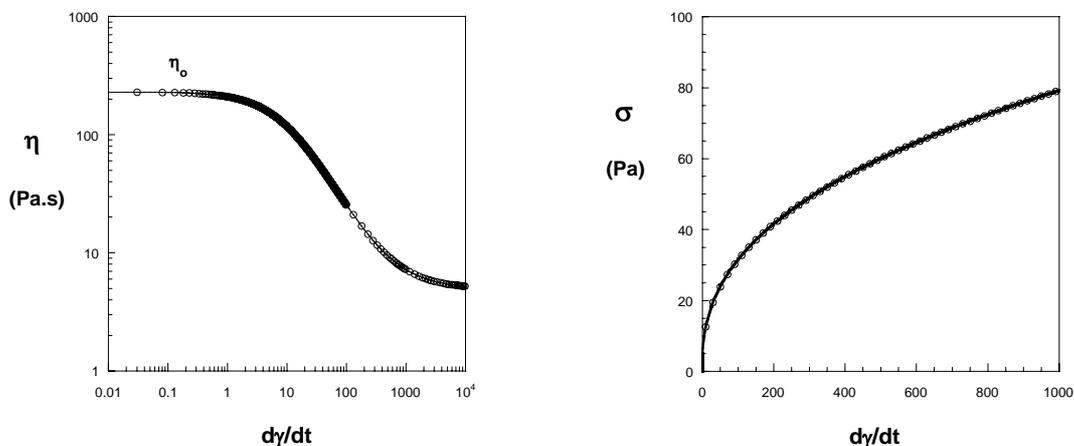


Figure B-I-4 : courbes d'écoulement d'une solution de polymère, $\eta = f(\dot{\gamma})$ ou $\sigma = f(\dot{\gamma})$

La première phase correspond à un milieu enchevêtré de macromolécules déformé si faiblement que la viscosité apparente de la solution ne varie pas avec $\dot{\gamma}$. La diminution de la viscosité apparente avec $\dot{\gamma}$ dans le deuxième temps traduit l'alignement des chaînes dans la direction du cisaillement. Le deuxième plateau newtonien correspond à l'orientation totale des macromolécules. L'étape rhéoépaississante aux très fortes valeurs de $\dot{\gamma}$ résulte de frictions entre les chaînes qui accroissent la viscosité. Ce phénomène peut conduire à la formation de paquets ou de domaines cristallisés observables par diffraction X [13].

Cette description est très générale et certaines étapes ne sont pas toujours observables, soit parce qu'elles sont si réduites qu'elles échappent à l'expérimentation soit parce que les limites de l'appareillage sont dépassées. La plupart des solutions de polymères en régime semi-dilué sont rhéofluidifiantes³.

Il existe une autre catégorie de fluide, appelé « fluide plastique », qui ne s'écoule qu'à partir d'une certaine valeur de la contrainte. Ce « seuil d'écoulement » correspond à l'ordonnée à l'origine d'un rhéogramme (représentation $\sigma = f(\dot{\gamma})$). Au niveau microscopique, la contrainte seuil représente la force nécessaire pour rompre les forces de cohésion qui maintiennent la structure rigide du fluide. Comme dans le cas de la viscoélasticité linéaire, on peut modéliser cette propriété par un constituant élémentaire (mais non-linéaire cette fois-ci) qui symbolise les interactions physiques de cohésion, le patin. C'est un limiteur de contrainte : au-delà de la contrainte seuil, le patin glisse, la contrainte reste constante et égale à la valeur seuil mais la déformation augmente. Associé aux constituants élémentaires vus précédemment, une modélisation des fluides plastiques est alors possible.

I.3.3. Données bibliographiques sur la rhéologie du xanthane

Les propriétés rhéologiques des solutions de xanthane dépendent en premier lieu du degré d'association des molécules et donc du régime de concentration en polymère dans lequel on se place. Les effets liés à la température ou à la salinité sur la rhéologie des solutions peuvent en effet être opposés selon que l'on se trouve en régime dilué ou en régime concentré. La masse moléculaire est également un paramètre qui influence largement sur les résultats rhéologiques.

³ Le terme « pseudoplastique » peut aussi être rencontré pour décrire le même phénomène : baisse de η lorsque $\dot{\gamma}$ augmente.

En règle générale, l'analyse des données bibliographiques doit systématiquement tenir compte des conditions expérimentales suivantes :

- domaine de concentration en polymère de l'étude
- masse moléculaire de l'échantillon utilisé
- force ionique et température
- degré de substitution des groupements acétate, pyruvate et glucuronique
- modes de préparation et de purification des solutions

I.3.3.1. Effet de sel en milieu dilué

La viscosité intrinsèque des solutions diluées de xanthane varie linéairement avec l'inverse de la racine carrée de la force ionique I. Elle décroît si la concentration en sel augmente, comme on l'observe généralement pour les polyélectrolytes :

$$[\eta]_I = [\eta]_{\infty} + S \cdot I^{-1/2}$$

S est la pente de la droite obtenue.

$[\eta]$ présente cependant une faible dépendance par rapport à I. De plus, cette relation n'est valable que pour $I < 0,3$ mol/l. Au-delà de cette limite, la viscosité intrinsèque augmente. Cet écart au comportement des polyélectrolytes s'expliquerait par des phénomènes d'agrégation [14].

En milieu salin, les charges électrostatiques du motif du xanthane (groupements pyruvate et glucuronique) sont écrantées. Les chaînons latéraux se replient et s'alignent le long du squelette principal en provoquant l'abaissement de $[\eta]$. La faible sensibilité de $[\eta]$ à la concentration en sel est liée à la faible contribution de la composante électrostatique L_e dans l'expression de la longueur de persistance ($L_p = L_o + L_e$), la composante intrinsèque étant prédominante.

I.3.3.2. Rhéologie en milieu concentré

L'analyse rhéologique de solutions concentrées de xanthane sera développée au paragraphe II.2. et les résultats obtenus seront comparés aux données bibliographiques. Quelques éléments surprenants doivent cependant être soulignés au préalable.

Tout d'abord, il est remarquable qu'à de faibles concentrations en polymère (environ 0,5 %) des propriétés de type gel « physique » soient observées. Des zones de jonction seraient établies par des associations intermacromoléculaires latérales de séquences ordonnées [15, 16] et expliqueraient ces propriétés de gel faible dont les enchevêtrements classiques ne peuvent rendre compte.

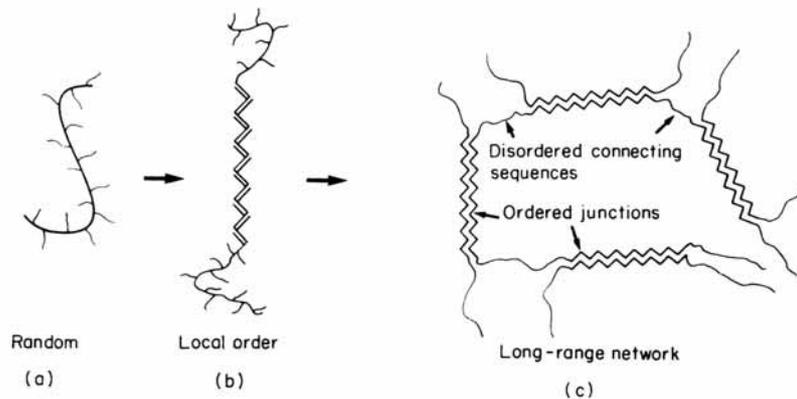


Figure B-I-5 : connexions intermacromoléculaires dans une solution de xanthane ;
 (a) molécule de xanthane isolé sous forme désordonnée ; (b) molécule ordonnée localement ;
 (c) associations intermoléculaires de séquences ordonnées [17]

Un autre élément surprenant en milieu concentré est le comportement rhéologique contraire à celui des polyélectrolytes classiques lorsque la salinité augmente. En absence de sel, les charges du polymère ne sont pas écrantées et la macromolécule est globalement plus étendue. Lorsqu'on ajoute du sel, les chaînes se replient et la solution devrait perdre de la viscosité. Mais parallèlement, le repliement des chaînes latérales permet au squelette principal de deux macromolécules voisines de se rapprocher [18] et d'interagir plus fortement. En effet, les associations créées entre les chaînes principales sont de plus forte intensité que celles créées entre chaînes latérales et chaînes principales. Selon Dolz et al. [19], cet effet contraire est prédominant sur la réduction de taille par écrantage à partir d'une concentration seuil en polymère voisine de l'ordre de 0,3 %. La masse moléculaire des échantillons n'est cependant pas précisée par les auteurs. Lee et Brant [20] rapportent le même phénomène mais pour des concentrations supérieures : pour une masse de 500 000 g/mol, le seuil se situe autour de 3 %. Ce seuil diminue fortement lorsque la masse moléculaire des chaînes augmente.

De nombreuses références traitent de l'évolution des propriétés rhéologiques avec la température T . De manière très générale, l'agitation thermique diminue la viscosité des solutions concentrées de xanthane. Elle défavorise aussi leur caractère rhéofluidifiant

(la diminution de η avec $\dot{\gamma}$ est plus lente lorsque T est élevée), mais cet effet est beaucoup moins prononcé en présence de sel. Par ailleurs, en milieu concentré, la dénaturation des double hélices (perte de l'ordre) par traitement thermique à 95°C provoque une dissociation seulement partielle des brins (aux extrémités essentiellement) et un gain global en flexibilité. Le retour à l'ambiante fige une structure plus cohésive où le temps de vie des interactions est plus grand. La viscosité de l'état renaturé s'avère aussi être supérieure à celle de l'état natif sans traitement thermique.

Tous les résultats de notre étude ont été obtenus à 25°C. Les évolutions rhéologiques liées à la température n'ont pas été traitées durant ces travaux mais elles revêtent une importance particulière dans le cas d'applications industrielles où les variations de température sont de forte amplitude.

II. ETUDE RHEOLOGIQUE DU XANTHANE EN REGIME CONCENTRE

II.1. Description de la technique expérimentale

II.1.1. Type de rhéomètre utilisé

L'éventail des dispositifs expérimentaux utilisés en rhéologie est très large. Le choix du dispositif adéquat repose sur plusieurs éléments à observer au préalable, comme :

- la nature du fluide étudié
- la gamme de concentration (et donc de viscosité) couverte
- le type de mesure à effectuer et le degré de précision recherché

La liste est loin d'être exhaustive, on pourrait ajouter la quantité de solution disponible pour l'ensemble des expériences tout simplement ou bien le type d'appareillage accessible lors de l'étude... Le choix se fait au cas par cas. Généralement, pour les solutions polymériques en milieu concentré, on s'oriente vers des rhéomètres rotatifs à « contrainte imposée » ou à « vitesse imposée ».

L'amélioration récente des performances des capteurs et des processus d'asservissement informatique a conduit les fabricants de rhéomètres à proposer des appareillages polyvalents pouvant fonctionner selon les deux modes, contrainte ou vitesse imposée. Le rhéomètre rotatif disponible au laboratoire est commercialisé par Paar-Physica

sous la dénomination UDS 200⁴. Son mode de fonctionnement est du type contrainte imposée mais il parvient aussi à des résultats d'une précision suffisante pour nos expériences en mode vitesse imposée.

II.1.2. Types de cellules de mesure disponibles

Les cellules de mesure de l'appareillage sont de type « Couette » : la substance étudiée est cisailée entre deux surfaces solides, l'une en mouvement, l'autre immobile. Deux géométries dans cette catégorie peuvent être utilisées : les cylindres coaxiaux ou les modules cône-plan.

II.1.2.1. Cylindres coaxiaux

Le fluide est contenu dans l'entrefer de deux cylindres coaxiaux, de rayons R_1 et R_2 . Le cylindre externe est fixe dans le cas de notre dispositif et le cylindre interne tourne à une vitesse angulaire ω_0 . Le fluide est ainsi soumis à un mouvement laminaire de cisaillement (ou mouvement de cisaillement simple).

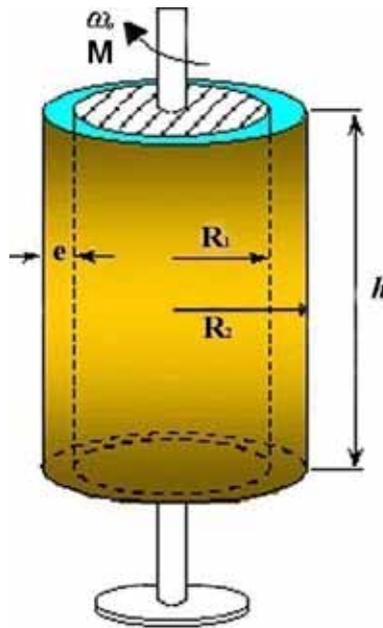


Figure B-II-1 : cellule de couette de type cylindres coaxiaux ; $R_1 = 1,250$ cm ;
 $R_2 = 1,356$ cm ; $h = 6,550$ cm

⁴ UDS 200 : Universal Dynamic Spectrometer 200.

La contrainte σ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont constantes au sein d'une même couche de fluide. Elles varient selon la position de la couche par rapport à l'axe de révolution des cylindres, donc selon r .

$$\sigma(r) = \frac{M}{2\pi r^2 h} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(r) = r \frac{d}{dr} \omega(r)$$

Le rotor du rhéomètre est soumis à un couple de forces M qui crée dans l'échantillon une contrainte. En réaction, le fluide se déforme à la vitesse $\dot{\gamma}$.

L'expression de $\dot{\gamma}$ montre que $\dot{\gamma}$ varie avec r . Mais si l'entrefer $e = R_2 - R_1$ est suffisamment faible, $\dot{\gamma}$ est considéré comme constant en tout point de l'entrefer⁵ et s'exprime uniquement en fonction de R_1 , R_2 et ω_0 :

$$\dot{\gamma} = \frac{(R_1^2 + R_2^2)}{(R_2^2 - R_1^2)} \omega_0$$

Dans le cas du rhéomètre UDS 200, c'est la rotation du rotor qui est enregistrée suite à l'application du couple de force. Il s'agit d'un dispositif à contrainte imposée.

Il existe aussi un dispositif à déformation imposée : dans ce cas, le cylindre mobile (interne ou externe) est soumis à une vitesse $\dot{\gamma}$ fixée et c'est le couple de réaction nécessaire pour maintenir statique l'autre cylindre qui est enregistré.

Le rhéomètre UDS 200 peut également imposer des vitesses de déformation mais en restant sur le principe de la contrainte imposée : il applique un couple au rotor (donc une contrainte), mesure la rotation du rotor engendrée et corrige a posteriori le couple initialement imposé afin de maintenir cette rotation (donc $\dot{\gamma}$) constante. Cette opération est permise par un asservissement informatique très sensible qui tient compte de l'inertie du moteur et qui assure une régulation de $\dot{\gamma}$ de qualité suffisante pour nos expériences.

⁵ Lorsque $(R_2 - R_1)/R_1$ est inférieur à 0,1, il est considéré que l'incertitude introduite par l'expression de $\dot{\gamma}$ en fonction des seuls paramètres R_1 , R_2 , et ω_0 est négligeable et que $\dot{\gamma}$ est bien constant dans l'entrefer. La géométrie cylindrique utilisée a été conçue avec un rapport $(R_2 - R_1)/R_1$ égal à 0,085.

II.1.2.2. Géométrie cône-plan

L'échantillon est placé entre un plateau et un cône de rayon R dont l'axe de révolution est perpendiculaire au plan du plateau. La génératrice du cône forme un angle ψ avec le plan du plateau. L'extrémité du cône est tronquée de façon à séparer d'une distance constante de l'ordre du micron (« gap ») le cône et le plan. Ce gap doit être précisément maintenu pour ne pas perturber la symétrie conique du module.

Le plateau est fixe. Le cône est par contre soumis à un couple qui induit le mouvement de cisaillement par rotation.

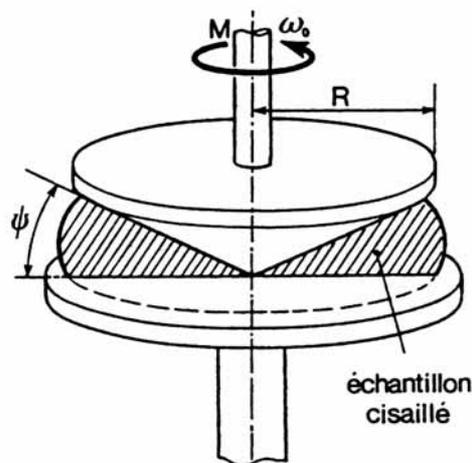


Figure B-II-2 : géométrie cône-plan

La géométrie disponible au laboratoire a un rayon R de 50 mm et un angle ψ égal à 2° . Elle a l'avantage d'établir une contrainte et une vitesse de déformation indépendantes de la position dans l'échantillon :

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{\omega_0}{\psi}$$

Le module cône-plan aurait dû être la cellule privilégiée pour l'étude des gels de xanthane. Il est d'un usage plus simple puisqu'il ne nécessite qu'une faible quantité de solution (quelques ml). La conception même du dispositif permet d'effectuer des mesures plus précises, notamment en mode de fonctionnement oscillant où l'on sonde les propriétés structurales du fluide.

Cependant, la nature acide et oxydante des gels formulés nous a conduit à confectionner dans les ateliers de l'université une cellule de Couette à cylindres coaxiaux

dans un matériau résistant à la corrosion. Ce matériau est un homopolymère du chlorotrifluoroéthylène commercialisé sous la marque Kel-F®. Même si une géométrie cône-plan aurait été plus appropriée à l'étude des gels, la polyvalence des cylindres coaxiaux nous a paru intéressante pour d'éventuelles applications futures. Ses caractéristiques sont précisées sur le schéma B-II-1.

II.1.3. Types de mesures expérimentales effectuées

L'étude rhéologique du xanthane a été traitée expérimentalement selon deux types d'expérience : une analyse de la viscoélasticité des solutions en régime linéaire et une analyse sous écoulement en dehors du régime linéaire.

II.1.3.1. Viscoélasticité linéaire des solutions

Les solutions de xanthane en régime semi-dilué sont viscoélastiques : elles ont un comportement intermédiaire entre le solide élastique et le liquide visqueux. Sous cisaillement, elles stockent une partie de l'énergie sous forme élastique et en dissipent une partie sous forme visqueuse. Lorsque le cisaillement s'arrête, seule la contribution élastique de l'énergie est restituée de sorte qu'une partie des déformations de la configuration macromoléculaire persiste en solution.

Aux très faibles déformations, les solutions ne sont pas soumises à des contraintes suffisantes pour détruire l'organisation microscopique des chaînes. En se plaçant dans le domaine linéaire, on peut donc sonder la structure sans la perturber de façon irréversible.

La proportionnalité entre la contrainte et la déformation s'exprimera, pour de faibles déformations, selon :

$$d\sigma(t) = G d\gamma(t) , G \text{ étant le module de relaxation}$$

Dans un matériau viscoélastique, la contrainte au temps t dépend aussi des déformations antérieures (effet de mémoire rhéologique, de t' à t) :

$$d\sigma(t) = G(t - t') \cdot d\gamma(t')$$

La version intégrale $\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$ est l'équation constitutive d'un fluide viscoélastique linéaire.

Les mesures oscillatoires (ou dynamiques) permettent d'appliquer des déformations faibles de sorte que la linéarité entre la contrainte et la déformation soit respectée. Le module de relaxation est dans ce cas la somme de deux composantes : G' , la composante élastique (appelée module de conservation) et G'' , la composante visqueuse (appelée module de perte).

Si l'on applique une déformation sinusoïdale $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ à une solution de xanthane, la contrainte créée est donnée par l'équation constitutive qui devient :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \gamma_0 \omega \cos(\omega t') dt'$$

En posant $S = t-t'$: $\sigma(t) = \gamma_0 \omega \int_{+\infty}^0 G(S) \cos \omega(t-S) (-dS)$

En développant $\cos \omega(t-S)$:

$$\sigma(t) = \gamma_0 \left[\omega \int_0^{+\infty} G(S) \sin(\omega S) dS \right] \sin(\omega t) + \gamma_0 \left[\omega \int_0^{+\infty} G(S) \cos(\omega S) dS \right] \cos(\omega t)$$

La contrainte du système répond donc partiellement en phase avec la déformation et partiellement en quadrature :

$$\sigma(t) = \gamma_0 G'(\omega) \sin(\omega t) + \gamma_0 G''(\omega) \cos(\omega t)$$

Dans le cas général, $\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$ et $\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$, δ étant le déphasage entre σ et γ . L'expression de la contrainte devient :

$$\sigma^*(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') i \omega \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)} dt'$$

En posant $S = t-t'$: $\sigma^*(t) = i \gamma_0 \omega \int_{+\infty}^0 G(S) e^{i(\omega t + \delta)} e^{-i\omega S} (-dS) = \gamma^*(t) \cdot \left[i \omega \int_0^{+\infty} G(S) e^{-i\omega S} dS \right]$

Il existe bien une relation de linéarité entre σ^* et γ^* : $\sigma^* = G^* \cdot \gamma^*$, avec comme coefficient de proportionnalité G^* définissant le module de relaxation complexe et tel que :

$$\begin{aligned} G^*(\omega) &= \left[i \omega \int_0^{+\infty} G(S) e^{-i\omega S} dS \right] = \left(i \omega \int_0^{+\infty} G(S) \cos(\omega S) dS \right) + \left(\omega \int_0^{+\infty} G(S) \sin(\omega S) dS \right) \\ &= iG''(\omega) + G'(\omega) \end{aligned}$$

On retrouve les expressions de G' et de G'' définies plus haut. G' et G'' sont les données accessibles par l'expérience. G'' est liée à l'énergie dissipée lors d'une période oscillatoire.

Le module du module de relaxation complexe $|G^*| = \sqrt{(G'^2 + G''^2)}$ sera simplement noté G^* par la suite (G^* est aussi appelé module de rigidité). On définit par ailleurs le facteur de pertes, ou tangente de l'angle de pertes :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Pratiquement, la sollicitation mécanique s'effectuera périodiquement dans un sens puis dans l'autre par rapport à l'axe de rotation du rotor. La comparaison de G' (associé à la réponse en phase) et de G'' (associé à la réponse déphasée) lors de balayages en fréquence apportent par exemple des informations sur l'« état » du système (gel ou liquide type « sol »), sur la rigidité des chaînes macromoléculaires. La signification physique des expériences en mode oscillatoire sera expliquée plus en détails sur des exemples précis lors de l'étude de la matrice de xanthane en milieu aqueux.

Il est aussi possible de rester dans le régime linéaire lors d'expériences en mode stationnaire, « sous écoulement », mais à condition de respecter $\gamma < 0,01$. Nous verrons plus loin que ce type d'expérience renseigne aussi sur l'état du système à travers la détermination de temps caractéristiques relatifs au mouvement des chaînes.

II.1.3.2. Expériences sous écoulement, hors régime linéaire

Dans ce type de mesure, les déformations sont trop fortes pour que le système puisse conserver sa structure microscopique initiale. Le cisaillement provoque des phénomènes de rupture-recombinaison des liens physiques dont les cinétiques gouvernent l'évolution de la structure globale du système.

En l'absence de cisaillement, les macromolécules sont animées de mouvements aléatoires liés au mouvement brownien. Mais quand une contrainte est appliquée, le nombre de mouvements dans la direction du cisaillement est supérieur à celui en sens inverse. La barrière énergétique d'activation d'un mouvement contraire à la direction de cisaillement est en effet plus élevée [21] de sorte que globalement les molécules tendent à s'orienter.

Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, les chaînes s'orientent ainsi progressivement dans la direction de cisaillement. Des processus de désenchevêtrement des chaînes permettent et favorisent l'écoulement. Cependant, un gel chimiquement réticulé ne s'écoulera pas, ses propriétés rhéologiques seront proches de celles des solides.

Les expériences en écoulement fournissent des informations difficilement interprétables théoriquement au regard de l'évolution de la structure microscopique. Mais les propriétés obtenues sous écoulement sont d'un intérêt pratique incontestable car elles renseignent sur l'aptitude d'un type de solution à satisfaire un type d'application donnée. Par exemple, l'existence d'un seuil d'écoulement dans une solution de macromolécules est très vite mise en évidence par une simple rampe en contrainte.

Dans le cas de notre application, le comportement en écoulement sera primordial en raison de la méthode de projection envisagée, la pulvérisation (autrement dit : haute vitesse de cisaillement sur un intervalle de temps très bref), et des géométries à décontaminer (parois verticales, fûts, etc...). Il sera détaillé dans le paragraphe concernant les propriétés du xanthane en milieu aqueux.

II.2. Caractérisation du polymère en milieu aqueux

Le xanthane CX12 a été étudié dans l'eau, sans addition de sel, à 25°C. L'échantillon est ainsi proche de la transition ordre-désordre, T_m étant voisine de la température ambiante pour des concentrations en sel faibles (il faut tenir compte de la force ionique inhérente au polymère qui est non-négligeable). On considèrera qu'il se trouve dans sa forme ordonnée.

Les solutions sont préparées directement par dissolution de la poudre de polymère dans de l'eau désionisée sous agitation magnétique. Une faible quantité de bactéricide⁶ est ajoutée au préalable à l'eau désionisée pour éviter l'apparition de moisissures dans l'échantillon. La masse d'eau présente initialement dans la poudre de polymère est de l'ordre de 15 % de la masse totale. Les concentrations calculées ne tiennent pas compte de cette humidité même si elle est conséquente, car l'erreur expérimentale introduite est systématique et les expériences sont de nature comparative.

⁶ Il s'agit de l'azoture de sodium, NaN_3 , à hauteur de 0,02 % de la masse totale de solution.

II.2.1. Mesures en mode oscillatoire

II.2.1.1. Domaine linéaire des solutions de xanthane

Le domaine linéaire des solutions de xanthane a été déterminé en imposant une déformation sinusoïdale γ croissante à fréquence fixe f (seule l'amplitude γ_0 de la déformation varie). Les propriétés viscoélastiques G' , G'' et G^* pour une solution concentrée à 1 % en polymère évoluent peu tant que γ ne dépasse pas 10 %, à $f = 1$ Hz (cf. figure B-II-3). G' et G^* diminuent de 4 % sur cette plage de déformation et G'' reste constant. Jusqu'à $\gamma = 1$ %, G' ne diminue que de 1 % de la valeur initiale et peut-être considéré comme constant jusqu'à cette valeur de γ . Le domaine linéaire du CX12 à 1 % dans l'eau peut donc être défini par une plage de déformation de l'ordre de quelques pour cents pour une fréquence de 1 Hz.

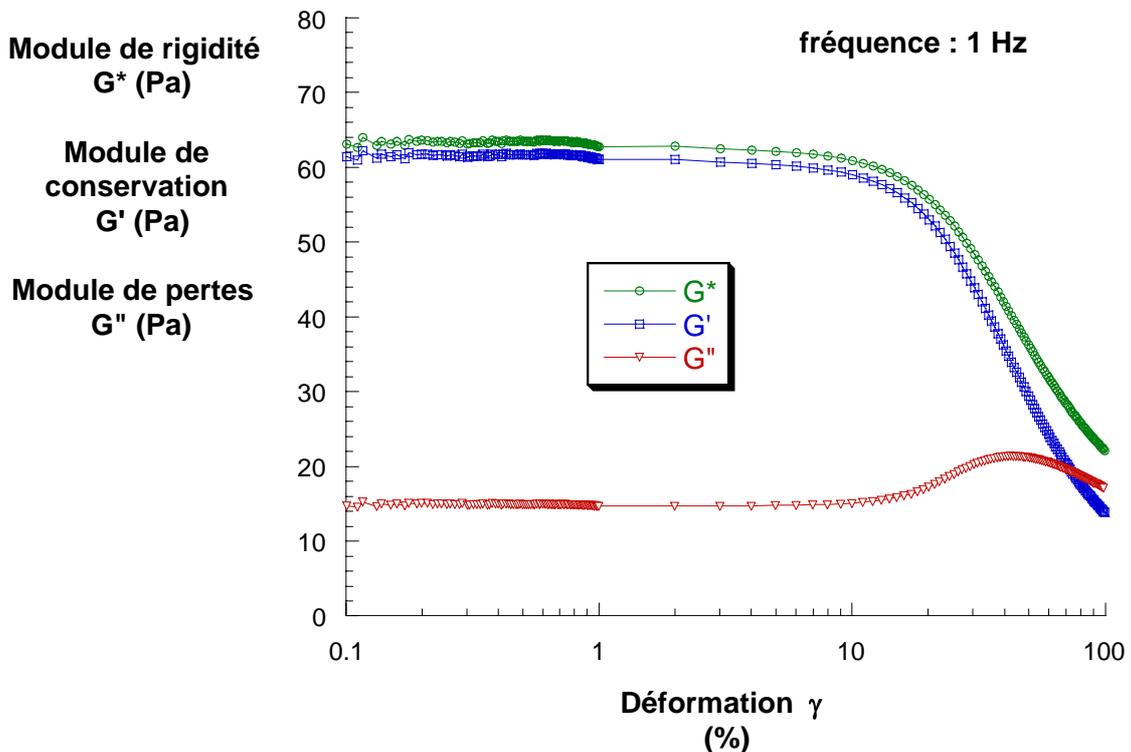


Figure B-II-3 : domaine linéaire du CX12 à 1 % dans H₂O à fréquence fixe $f = 1$ Hz

Si l'on augmente la fréquence des oscillations au-delà de 1 Hz (cf. figure B-II-4), la perte d'élasticité intervient plus tôt, dès 0,3 % environ. Mais le module élastique atteint ensuite un deuxième plateau proche de celui de référence à 1 Hz. Enfin, G' s'effondre autour des mêmes valeurs de γ que pour les fréquences plus basses, c'est-à-dire à partir de 10 %.

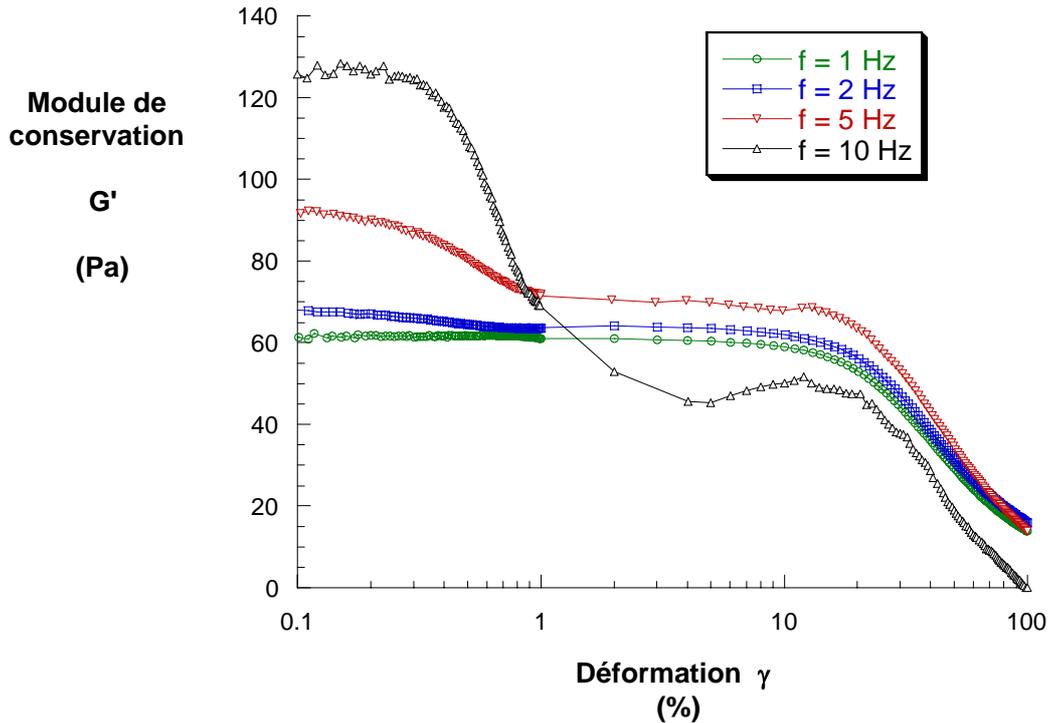


Figure B-II-4 : domaine linéaire du CX12 à 1 % dans H_2O pour différentes fréquences

La valeur de G' au premier plateau est d'autant plus élevée que la fréquence est grande. En effet, à 10 Hz, la solution ne parvient plus à suivre les cycles de déformation, elle ne s'écoule plus et apparaît alors plus « élastique », au sens où ses propriétés viscoélastiques se rapprochent de celles du solide élastique.

Il semblerait que le processus d'écoulement s'effectue en deux étapes pour des fréquences supérieures à 2 Hz. Un premier type d'interactions serait rompu au sein des macromolécules pour de faibles amplitudes de déformation tandis que la deuxième chute de G' correspondrait à la perte des nœuds de jonction intermoléculaire du fait du désenchevêtrement des chaînes sous de fortes amplitudes de déformation. Si l'on effectue un second balayage à 5 Hz immédiatement après le premier (cf. figure B-II-5), seule la partie correspondant aux déformations supérieures à 1 Hz reste identique. Il semblerait donc que lorsque le cisaillement s'arrête, seuls les processus de relaxation aux temps suffisamment courts contribuent à restaurer l'état initial. Les arrangements conformationnels intra- et intermoléculaires ne sont que partiellement restaurés dans l'intervalle de temps laissé entre les deux balayages.

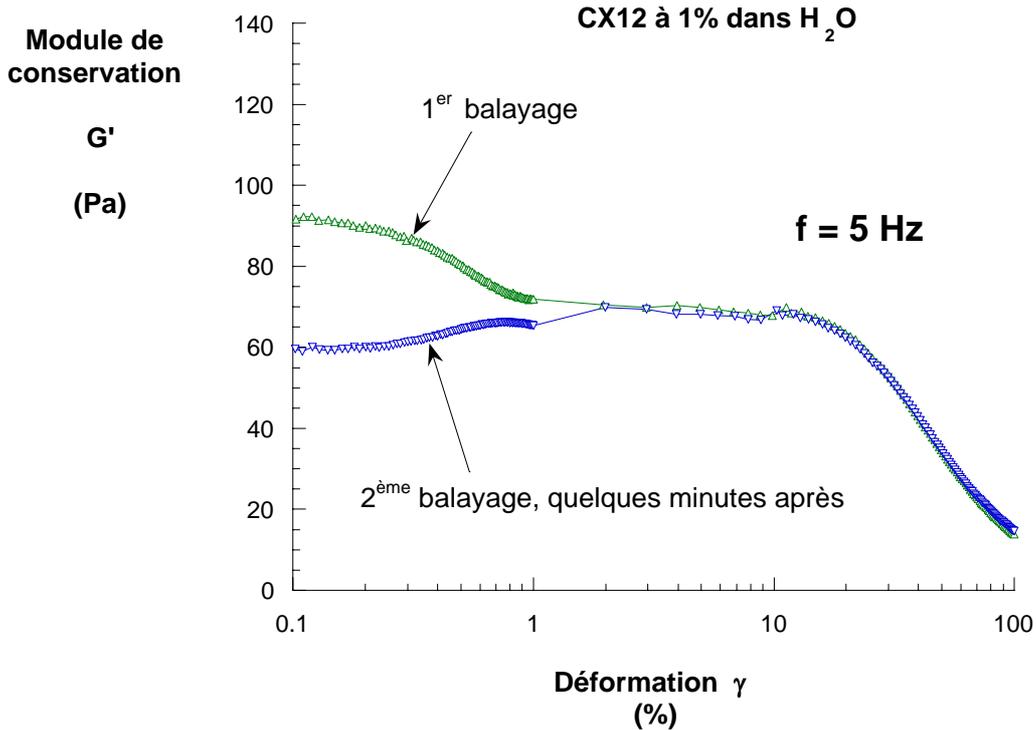


Figure B-II-5 : succession de deux balayages en déformation, séparés de 10 minutes environ pour une fréquence d'oscillation de 5 Hz, sur du xanthane CX12 à 1 % dans H_2O

Lors du second balayage, l'augmentation de G' d'environ 10 Pa entre 0,1 et 2 % qui ramène l'élasticité du système au niveau du second plateau est permise par une mobilité des chaînes favorisée par les faibles déformations imposées. La déformation accélère le processus de réorganisation des chaînes que le système n'a pas eu le temps d'opérer dans l'intervalle séparant les deux balayages. Par contre, les interactions de faible énergie liées au premier plateau du premier balayage ne sont pas restaurées car le réarrangement du système n'a pas eu le temps d'aboutir totalement et la mobilité donnée aux chaînes aux faibles déformations empêche ces interactions de se reformer. Ces interactions de faible énergie pourraient résulter de liens hydrophobes ou d'associations chaînons latéraux / chaînes principales [12].

On constate par ailleurs qu'à 10 Hz, le deuxième plateau s'établit à une valeur inférieure à celle du plateau à 1 Hz, à l'inverse des balayages à 2 Hz et 5 Hz, et que la largeur de ce plateau est considérablement réduite. La transition entre les deux processus de perte d'élasticité s'effectue à cette fréquence de façon plus continue. Ce résultat est surprenant car il signifierait que les liens intermoléculaires attribués pour les autres fréquences à des enchevêtrements auraient été détruits à des déformations plus faibles, inférieures à 10 %.

II.2.1.2. Evolution des propriétés viscoélastiques avec la fréquence

On applique une déformation sinusoïdale à une solution de CX12 à 1 % dans H₂O en restant dans le régime linéaire et on observe les variations de G', G'', G* avec la fréquence.

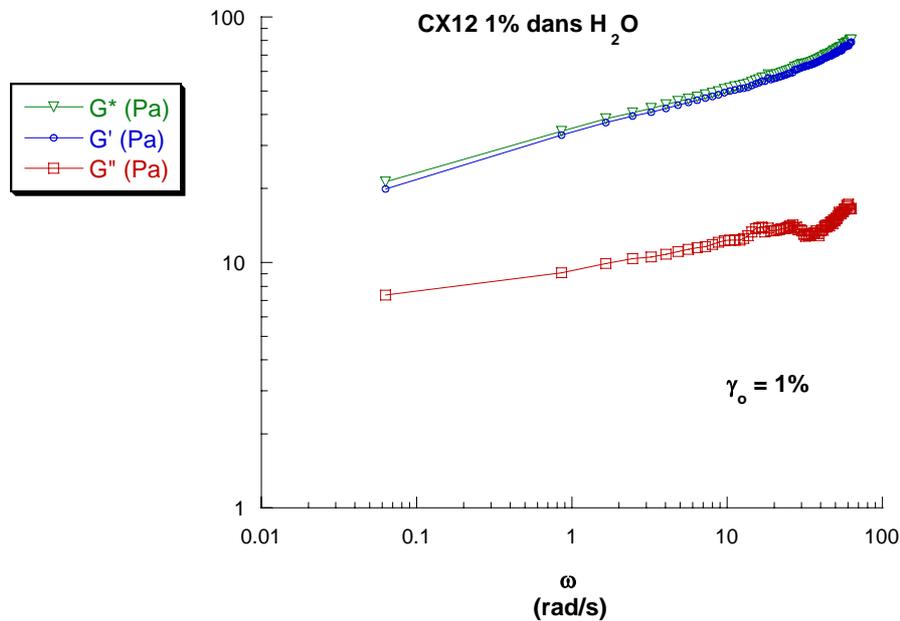


Figure B-II-6 : balayage en fréquence d'une solution de CX12 à 1 % dans H₂O

L'amplitude de déformation γ_0 est constante et fixée à 1 %. La fréquence des oscillations varie de 0,01 à 1 Hz (la vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$ est comprise entre 0,0628 et 6,28 rad/s).

Le module de conservation G' augmente sur toute la gamme de fréquence balayée. Lorsque la fréquence augmente, la solution apparaît donc comme plus élastique, ce qui avait déjà été évoqué au paragraphe II.2.1.1 pour les balayages en amplitude à diverses fréquences. Les variations sont faibles sur la gamme de fréquence expérimentale, en $\omega^{0,2}$ pour G' et en $\omega^{0,1}$ pour G''. G' et G'' ne varient pas en ω^2 et ω^1 respectivement et ne présentent donc pas un comportement maxwellien à basse fréquence. Le comportement maxwellien de ce type de solution, s'il a lieu, ne pourrait être mis en évidence qu'à des fréquences plus basses.

Par ailleurs, G' reste toujours supérieur au module de pertes G'' même aux basses fréquences, ce qui confirme ses propriétés de type « gel physique ». De plus, G' évolue très faiblement au cours du temps à fréquence et amplitude fixes (1 Hz et 1 % par exemple, cf. figure B-II-7), restant toujours supérieur à G'' sur une période de deux mois. Cette faible diminution (d'environ 15 % sur deux mois) est aussi observable dans le cas de G'' (-13 %).

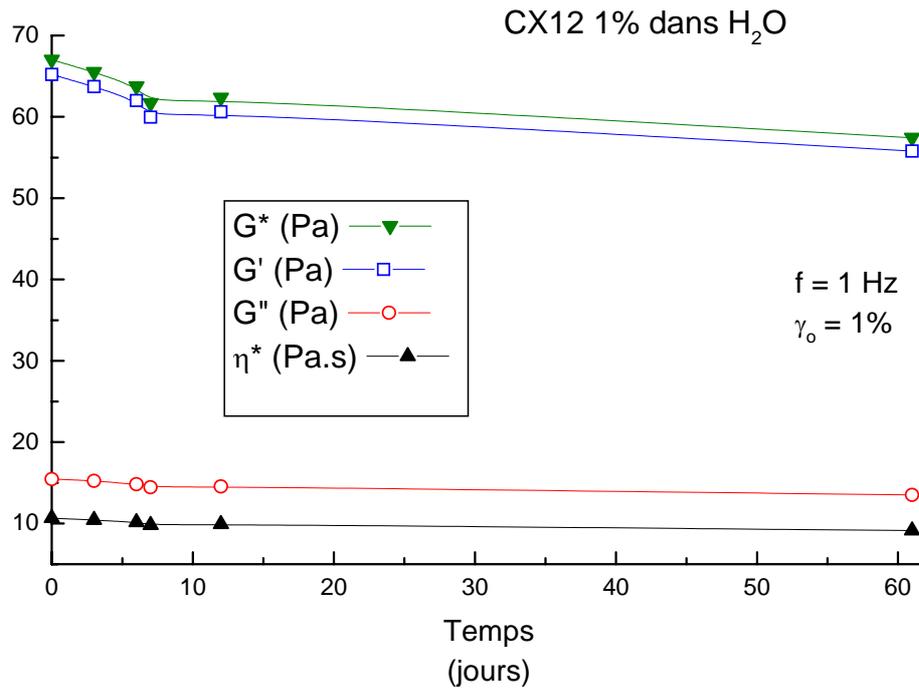


Figure B-II-7 : évolution des propriétés viscoélastiques au cours du temps ;

$$\eta^* \text{ est la viscosité complexe : } \eta^* = \frac{\sqrt{(G'^2 + G''^2)}}{\omega}$$

Les résultats obtenus pour les solutions aqueuses de CX12 de concentration égale à 1 % serviront de référence pour les analyses futures en présence de sels ou d'acides minéraux.

II.2.2. Mesures en écoulement

II.2.2.1. Ecoulement aux faibles déformations

En soumettant une solution de xanthane à des déformations inférieures à 1 %, la structure microscopique constituée par les chaînes macromoléculaires n'est pas irréversiblement détruite. On peut donc déduire de ce type d'expérience des informations relatives à cette structure comme les temps caractéristiques des interactions à l'origine des liens physiques ou les grandeurs associées à l'élasticité des matériaux viscoélastiques (élasticité instantanée, élasticité « retardée »).

Une expérience de « relaxation de contrainte » permet d'établir l'expression du module de relaxation $G(t)$ et d'évaluer le ou les temps caractéristiques du fluide étudié. Elle consiste à appliquer une déformation constante γ_0 au système et à suivre l'évolution de la contrainte au cours du temps. On déduit $G(t)$ par la relation $G(t) = \sigma(t)/\gamma_0$.

Généralement, les solutions macromoléculaires en régime semi-dilué peuvent être décrites comme des fluides de Maxwell à plusieurs temps de relaxation. Un fluide de Maxwell peut être modélisé par l'association en série d'un ressort de raideur G_0 et d'un amortisseur de coefficient de viscosité η . Il possède une élasticité instantanée G_0 et sa fonction de relaxation obéit à l'équation $G(t) = G_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}$, où τ est un temps caractéristique modulant la décroissance de $G(t)$. C'est un système à temps unique τ . Pour décrire la relaxation macroscopique de systèmes plus complexes possédant plusieurs temps caractéristiques, on peut superposer plusieurs relaxations monoexponentielles correspondant à une série d'événements en parallèle. En généralisant l'expression d'un fluide de Maxwell à un fluide complexe constitué de n relaxateurs de Maxwell, on obtient : $G(t) = \sum_i G_0^i e^{-t/\tau_i}$. En passant à la limite continue, on définit la fonction de distribution des temps de relaxation $h(\tau)$, et $G(t)$ devient :

$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{h(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau$$

Des fonctions de relaxation de type « exponentielle étirée » sont aussi utilisées pour rendre compte dans certains systèmes du ralentissement de la décroissance de $G(t)$ aux temps longs. $G(t)$ prend la forme suivante :

$$G(t) = G_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha}$$

La figure B-II-8 représente une expérience de relaxation de contrainte effectuée sur une solution de CX12 à 1 % dans H_2O . Un angle de rotation constant $\phi = 0,1^\circ$ est appliqué de façon à imposer une déformation constante suffisamment faible pour rester dans le domaine linéaire.

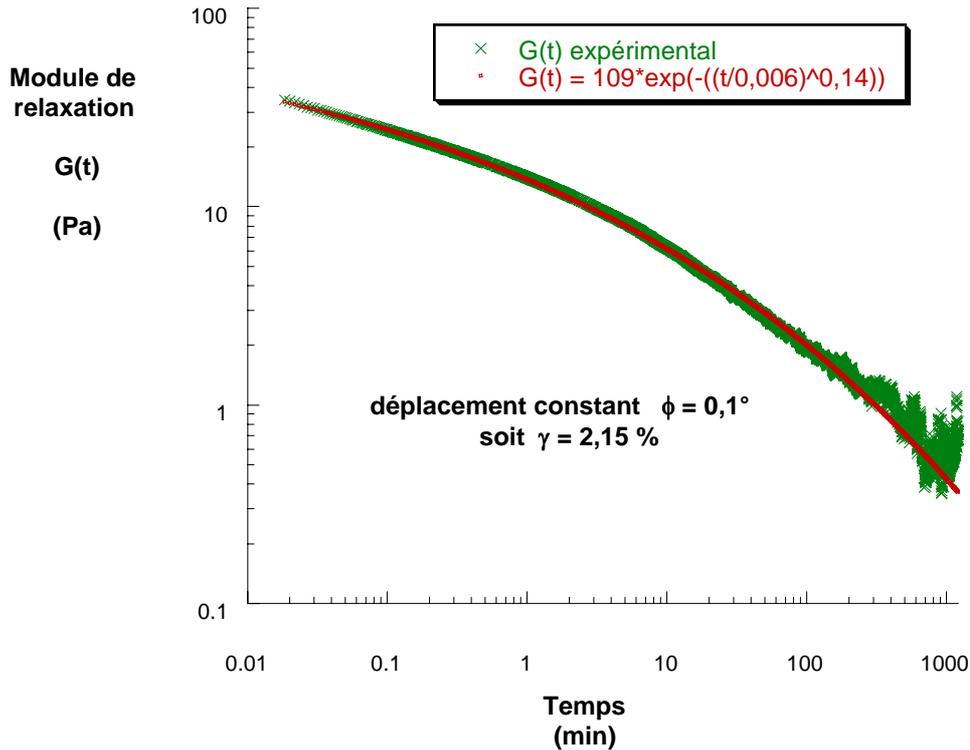


Figure B-II-8 : relaxation de contrainte pour une solution de CX12 à 1 % dans H₂O

$G(t)$ est ajusté par une exponentielle étirée avec les paramètres suivants :

$$G_0 = 109 \pm 1 \text{ Pa}, \tau = 0,37 \pm 0,01 \text{ s}, \alpha = 0,143 \pm 0,001$$

L'intégration de $G(t)$ sur l'intervalle de temps de l'expérience permet de déterminer la viscosité statique de la solution (viscosité à vitesse de cisaillement nulle⁷) à condition que $G(t)$ tende vers une valeur nulle. Dans notre cas, la valeur limite de $G(t)$ aux temps longs est inférieure à 0,5 Pa, soit moins de 0,5 % de sa valeur aux temps courts. On considèrera que $G(t)$ ne tend pas vers une valeur finie non-nulle.

$$\text{Par conséquent, } \eta_o = \int_0^{\infty} G(t)dt = 660 \text{ Pa.s.}$$

Si l'on augmente la concentration en polymère, $G(t)$ n'atteint pas une valeur nulle sur la durée de l'expérience (20 heures). L'exponentielle étirée n'ajuste plus la courbe expérimentale (cf. figure B-II-9) et $G(t)$ semble tendre cette fois vers une valeur constante non-nulle G_e , difficilement quantifiable lors d'une expérience de 20 heures (cette durée ne suffit pas pour observer un plateau évident).

⁷ « Zero-shear viscosity ».

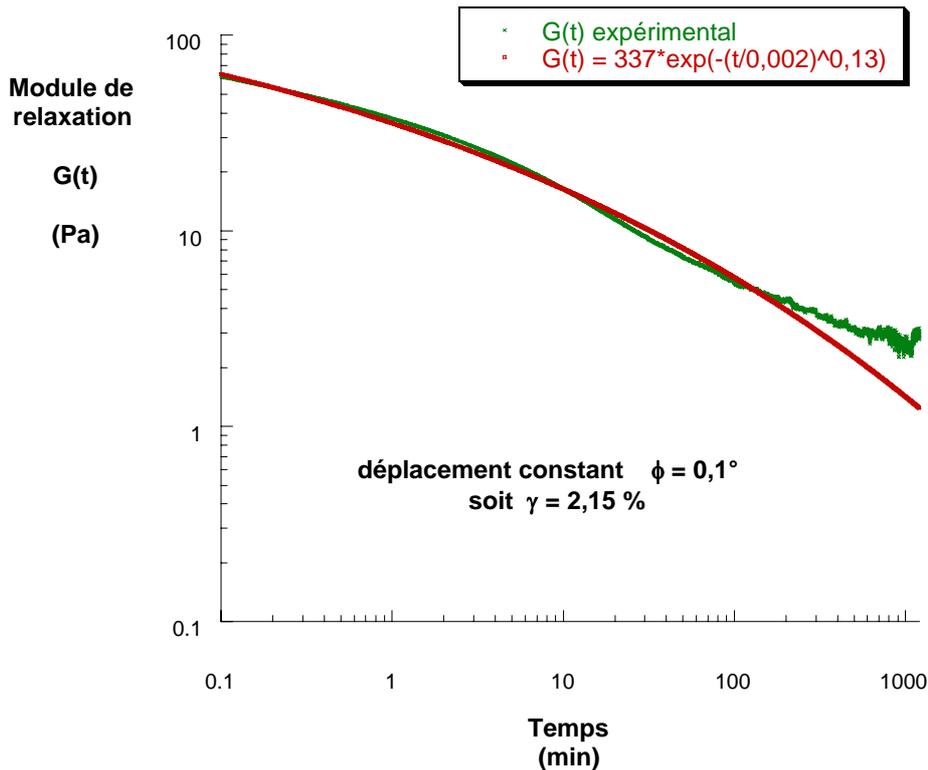


Figure B-II-9 : relaxation de contrainte pour une solution de CX12 à 1,5 % dans H₂O

Cette évolution vers le « solide viscoélastique⁸ » peut résulter d'une densification en nœuds physiques entre les chaînes macromoléculaires, autrement dit d'un resserrement de la maille créée par l'enchevêtrement des chaînes, jusqu'à un taux de réticulation tel qu'une composante permanente de l'élasticité G_e apparaisse. Par ailleurs, les domaines anisotropes commencent à se former dès 0,5 % en poids de polymère [22] pour des masses molaires supérieures à 10^6 g/mol. Lorsque la concentration passe de 1 à 1,5 %, la proportion en domaines anisotropes augmente au détriment des domaines isotropes. La formation et le développement de mésophases de type cristal-liquide avec la concentration en polymère pourraient aussi être à l'origine de l'apparition de G_e .

Pour que l'intégrale de $G(t)$ ait une valeur finie sur la durée de l'expérience, on peut effectuer une correction qui ramène la courbe $G(t)$ à zéro aux temps longs : on s'affranchit ainsi de G_e pour le calcul. L'intégrale tend alors vers une valeur finie η_0 d'environ 1350 Pa.s (cf. figure B-II-10). Cette valeur de η_0 n'inclut pas la composante élastique permanente G_e .

⁸ En termes de fonction de relaxation, les matériaux viscoélastiques peuvent être classés en deux catégories :
 -les fluides viscoélastiques pour lesquels $G(t) = 0$ aux temps longs (ou aux faibles ω), c'est-à-dire η_0 finie
 -les solides viscoélastiques pour lesquels $G(t) = G_e$ aux temps longs (ou aux faibles ω), c'est-à-dire η_0 infinie

Elle devra être comparée à celle obtenue sous écoulement non-linéaire lors de rhéogrammes aux très faibles vitesses de cisaillement (cf. tableau B-II-1).

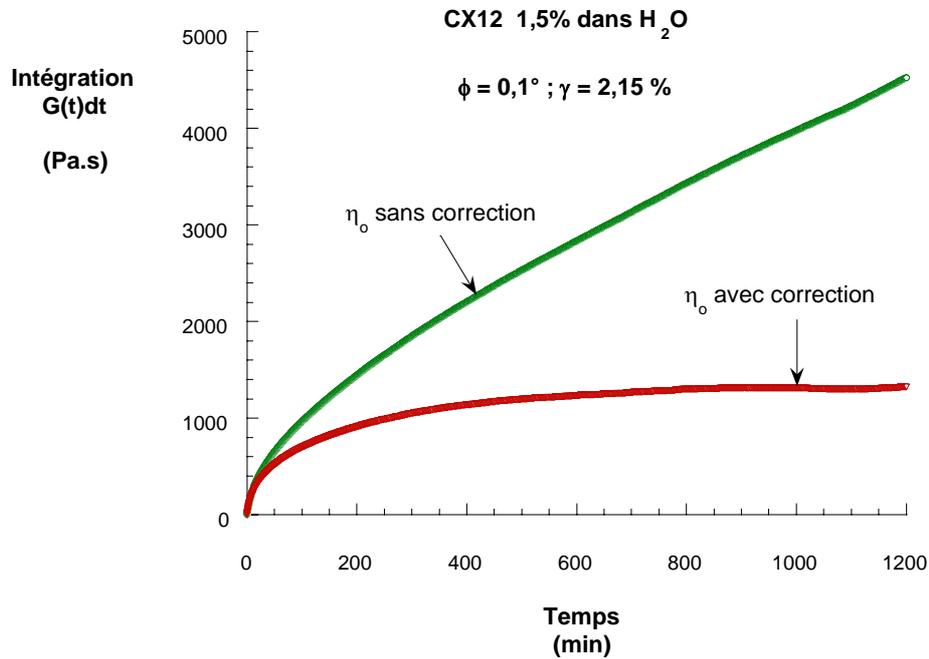


Figure B-II-10 : correction appliquée à l'intégration de $G(t)$ pour une solution de CX12 à 1,5 % dans H₂O

II.2.2.2. Rhéogrammes de solutions de CX12 à différentes concentrations

Le rhéogramme d'un fluide viscoélastique traduit graphiquement l'équation rhéologique d'état de ce fluide c'est-à-dire la relation fondamentale qui relie la contrainte σ (propriété dynamique) à la déformation γ (propriété cinématique). Cette relation dépend du matériau étudié et rend compte de ses propriétés rhéologiques. La représentation $\sigma = f(\dot{\gamma})$ est la plus fréquente pour établir le rhéogramme d'écoulement des fluides viscoélastiques.

La première concentration étudiée est faible : 0,1 % massique en polymère. Elle est située toutefois au-dessus de c^* et fait apparaître les deux premières phases évoquées au paragraphe I.3.2.4, un plateau newtonien aux faibles valeurs de $\dot{\gamma}$ suivi d'une décroissance en loi de puissance à partir d'une vitesse de cisaillement seuil. Le deuxième plateau newtonien n'est pas observé mais la gamme de $\dot{\gamma}$ balayée n'est pas suffisamment large pour conclure qu'il ne se manifestera pas à plus forte vitesse.

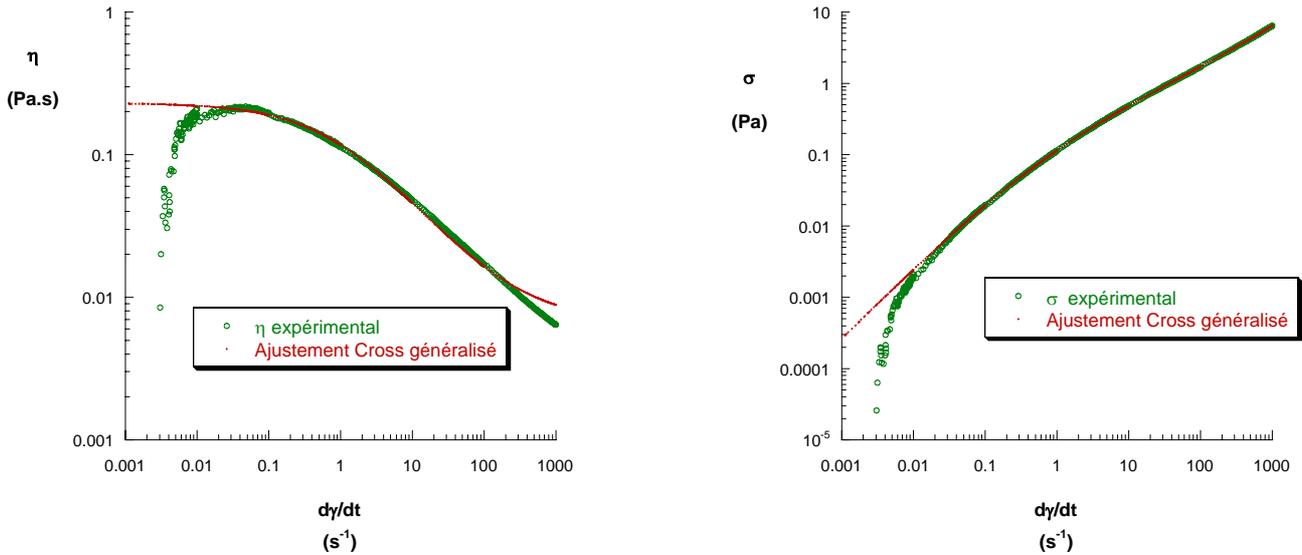


Figure B-II-11 : rhéogramme d'une solution de CX12 à 0,1 % dans H₂O ajusté par le modèle de Cross (avec $\eta_{\infty} \neq 0$) sous deux représentations

Les courbes expérimentales ont été ajustées à l'aide du modèle de Cross :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_o - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (k \cdot \dot{\gamma})^p} \quad \text{avec } p > 0$$

η_o et η_{∞} sont les viscosités à $\dot{\gamma}$ nulle et infinie respectivement, k et p sont deux constantes.

Ce modèle empirique prend en compte l'existence de deux plateaux newtoniens, l'un à faible vitesse de cisaillement, l'autre à forte vitesse. Entre ces deux plateau, la partie rhéofluidifiante est décrite par une équation proche d'une loi de puissance

Comme le modèle prend en compte l'existence d'un deuxième plateau newtonien, il s'écarte des valeurs expérimentales (qui ne présentent pas de second plateau) à $\dot{\gamma}$ élevée.

Les paramètres d'ajustement sont :

$$\eta_o = 230 \pm 2 \text{ mPa.s et } \eta_{\infty} = 7,0 \pm 0,5 \text{ mPa.s ; } k = 1,04 \pm 0,03 \text{ s et } p = 0,66 \pm 0,01$$

La valeur de la viscosité au deuxième plateau est très faible (seulement sept fois la viscosité de l'eau). En imposant au modèle $\eta_{\infty} = 0$, l'ajustement dévie aussi des données expérimentales à $\dot{\gamma}$ élevée, dans le sens des plus faibles viscosités cette fois.

Par ailleurs, à faible vitesse, une première phase « rhéoépaississante » est observée avant que le premier plateau newtonien ne s'établisse. Elle se manifeste aussi lorsque l'on augmente la concentration en polymère (cf. figure B-II-12).

Il a été établi par Rouse que, pour des solutions diluées de macromolécules flexibles en régime linéaire, l'agitation thermique modifie les configurations des segments de chaînes et augmente l'entropie des macromolécules. Elle contribue à dissiper l'énergie emmagasinée sous l'effet de la contrainte appliquée par des processus de relaxation (« modes de Rouse ») caractérisés par des temps de relaxation τ_i . Pour des temps inférieurs au plus élevé des τ_i , l'opposition d'origine thermique à l'orientation imposée par le gradient de cisaillement se traduit par une augmentation de la viscosité. Pour les temps supérieurs, une situation d'équilibre entre forces de frottement et agitation thermique est atteinte : la viscosité du système a sa valeur maximale du premier plateau newtonien.

Dans le cas de solutions non-diluées, deux spectres de temps caractéristiques se distinguent en raison de l'apparition de jonctions intermoléculaires. D'un côté, les modes de Rouse se manifestent toujours, avec des adaptations introduites par Doi et Edwards : ils correspondent à des réarrangements locaux entre deux points de jonction. De l'autre côté, les mouvements de désenchevêtrement des chaînes s'opèrent selon le modèle topologique des tubes de reptation décrit par De Gennes, et conduisent à des temps plus longs.

L'augmentation de viscosité observable pour les valeurs de $\dot{\gamma}$ inférieures à $0,005 \text{ s}^{-1}$ se situe dans le domaine linéaire du système et peut être attribuée au phénomène d'élasticité retardée caractéristique des milieux viscoélastiques. Le modèle de Cross ne prend pas en compte ce phénomène.

Pour les deux solutions concentrées de xanthane, les rhéogrammes mettent en évidence une étape rhéofluidifiante intervenant plus tôt. La décroissance de η avec $\dot{\gamma}$ s'effectue comme dans la majorité des solutions macromoléculaires selon une loi de puissance. La pente de cette décroissance est plus forte qu'à 0,1 %. Le modèle de Williams-Carreau, très proche du modèle de Cross, donne cependant un meilleur ajustement du rhéogramme de la solution à 1 %. Son équation est :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (k \cdot \dot{\gamma})^2)^p} \quad \text{avec } p > 0$$

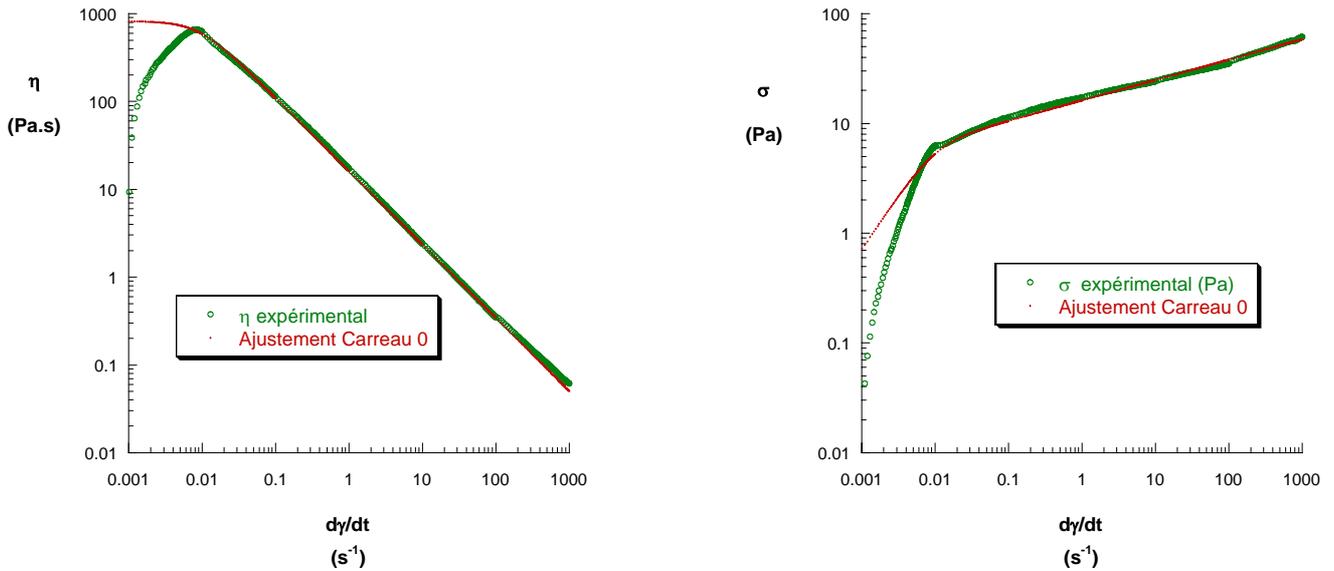


Figure B-II-12 : rhéogramme d'une solution de CX12 à 1 % dans H₂O ajusté par le modèle de Williams-Carreau avec $\eta_{\infty} = 0$ sous deux représentations

Les paramètres d'ajustement obtenus, avec $\eta_{\infty} = 0$, sont :

$$\eta_0 = 710 \pm 10 \text{ mPa.s} ; k = 111 \pm 5 \text{ s et } p = 0,42 \pm 0,01$$

La viscosité statique augmente avec la concentration en polymère, ce qui était prévisible étant donné que la densité en jonctions intermoléculaires allait s'accroître. Le paramètre temporel k augmente fortement, ce qui traduit grossièrement un déplacement de la « durée de vie » des interactions vers les temps plus longs.

L'exposant p est à rapprocher de l'exposant n de la loi de puissance générale $\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n$, qui s'exprime aussi par $\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$, avec $n < 1$ pour les solutions rhéofluidifiantes et $n > 1$ pour les solutions rhéoépaississantes. Lorsque n vaut 1, la solution étudiée est newtonienne et plus n s'écarte de 1, plus le caractère non-newtonien est marqué. Les modèles de Cross et Williams-Carreau sont analogues à une loi de puissance générale à la limite $\eta_0 \gg \eta \gg \eta_{\infty}$, les exposants s'exprimant respectivement par $n = 1-p$ et $n = 1-2p$. Les rhéogrammes en fonction de la concentration en polymère (0,1 %, 1 % et 1,5 %) illustrent cette gradation du caractère rhéofluidifiant des solutions :

| | CX12 0,1 % | CX12 1 % | CX12 1,5 % |
|---------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| η_0 (cP) | 230 | 710 | 1575 |
| k (s) | 1,04 | 111 | 181 |
| p | 0,66 | 0,42 | 0,43 |
| n | 0,34 | 0,16 | 0,14 |

Tableau B-II-1 : paramètres d’ajustement pour trois concentrations en CX12

L’exposant n est divisé par deux lorsque l’on concentre les solutions de 0,1 à 1 % en polymère. Cette diminution rend compte d’un caractère rhéofluidifiant plus marqué à forte concentration : la solution coule plus tôt et sa viscosité apparente diminue de façon plus abrupte.

La solution à 1,5 % en polymère a un comportement très proche de celle à 1 %. Le modèle de Williams-Carreau (avec $\eta_\infty = 0$) ajuste les valeurs expérimentales avec un exposant quasiment identique mais le paramètre temporel a sensiblement évolué. Alors qu’il est multiplié par 100 lors du passage de 0,1 à 1 %, il n’évolue plus que d’un facteur 1,5 environ par concentration de 1 à 1,5 %, soit une progression ralentie d’un facteur 10 (relativement à l’augmentation de concentration). Les valeurs de n expérimentalement trouvées sont en accord avec celles publiées pour des solutions de xanthane de masse semblable [23] à concentration élevée et pour le guar [24], qui tendent vers une valeur limite n légèrement inférieure à 0,2.

La loi de Cox-Merz [25] n’est pas vérifiée à concentration élevée (1 % et 1,5 %) : les variations de la viscosité complexe η^* en fonction de la vitesse angulaire ω ne se superposent pas à celles de η en fonction de $\dot{\gamma}$ (cf. figure B-II-13).

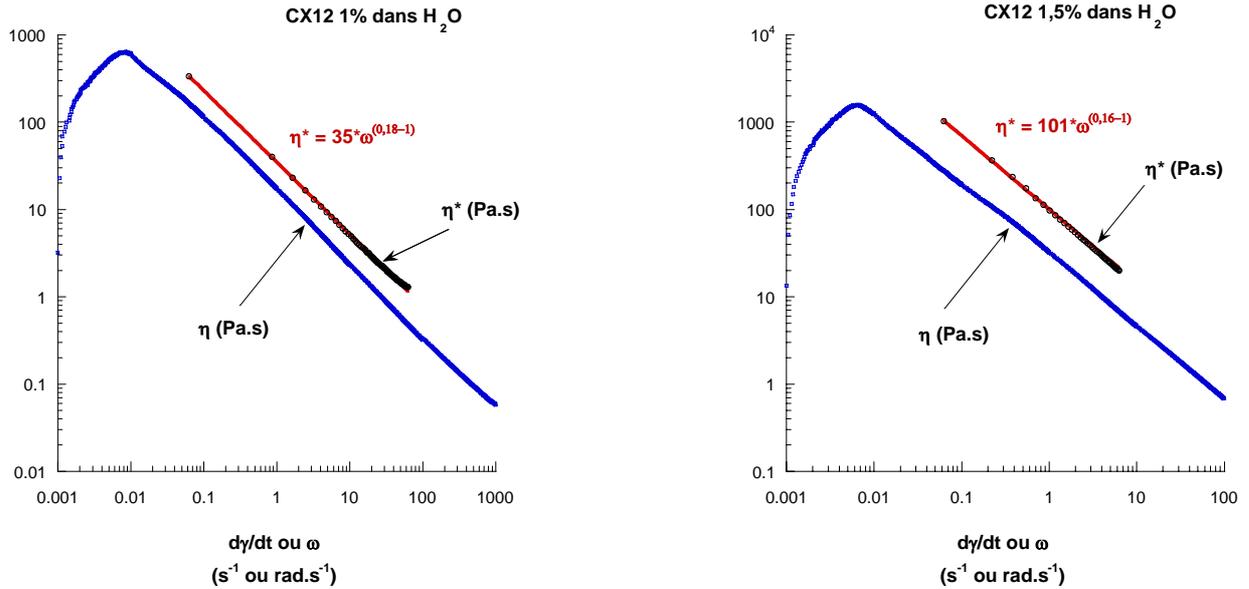


Figure B-II-13 : représentation simultanée de $\eta^* = f(\omega)$ et de $\eta = f(\dot{\gamma})$, à 1 % et 1,5 %

La loi de Cox-Merz n'est habituellement pas vérifiée pour des fluides très structurés tels que les polymères cristal-liquide ou les gels de polymères associatifs. A cette concentration en xanthane, il a été établi que des domaines anisotropes étaient présents dans les solutions, dispersés dans une phase isotrope de macromolécules. Ils pourraient être à l'origine de l'écart à la loi de Cox-Merz. De plus, sur toute la gamme de fréquences balayées (0,01 Hz à 10 Hz) $\eta^* = f(\omega)$ est supérieur à $\eta = f(\dot{\gamma})$. Frangou et al. ont obtenu une tendance similaire pour une solution de xanthane à 0,5 % et ont attribué cet effet contraire à celui observé pour des solutions classiques de polymères à des associations inter-macromoléculaires d'une nature autre que l'enchevêtrement [26].

Les valeurs de n obtenues en mode oscillatoire dans le régime linéaire sont cependant comparables à celles présentées au tableau B-II-1 : $n = 0,178 \pm 0,003$ à 1 % et $n = 0,157 \pm 0,003$ à 1,5 %. L'évolution de n entre les deux solutions est identique à celle observée sous écoulement. Par ailleurs, η^* diminue avec la fréquence avec un exposant qui se rapproche de -1 lorsqu'on augmente la concentration : $\omega^{-0,82}$ à 1 % et $\omega^{-0,84}$ à 1,5 %. Or l'expression générale de η^* montre qu'une variation en ω^{-1} intervient dans le cas où G' et G'' sont indépendants de la fréquence. Nous avons vu au paragraphe II.2.1.2 que G' et G'' variaient peu de 0,01 à 10 Hz (en $\omega^{0,2}$ et en $\omega^{0,1}$ respectivement). Les solutions de xanthane à 1 % et 1,5 % ont des comportements viscoélastiques qui tendent donc vers ceux des fluides à seuil, pour lesquels la viscosité diverge à fréquence faible (dépendance de η^* en ω^{-1}) et pour lesquels il existe une composante G_e indépendante de la fréquence telle que :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = G_e$$

Cependant, les rhéogrammes obtenus ne satisfont pas au modèle de Casson⁹, caractéristique des fluides possédant un seuil d'écoulement (fluides plastiques), dans cette gamme de concentration. Talukdar et al. appliquèrent ce modèle à des solutions plus concentrées [18] en polymère (4 %, pas d'indication sur la masse moléculaire) mais ces seuils restent très faibles (quelques Pa) et sont obtenus par extrapolation à gradient de cisaillement nul. Par contre, Rodd et al. utilisèrent le modèle de Cross pour des solutions de xanthane à 0,05 % et 0,55 % ($M_w \cong 3,5 \cdot 10^6$ g/mol) et obtiennent des résultats semblables aux nôtres [9]. L'éventualité d'un caractère plastique sera à nouveau discuté au paragraphe II.2.2.5.

II.2.2.3. Thixotropie des solutions

Le temps est un paramètre omniprésent dans la description des phénomènes de viscoélasticité. Nous avons vu par exemple que la contrainte à un instant t au sein d'une solution viscoélastique dépendait des contraintes antérieures, autrement dit que la réponse du système s'effectuait avec un temps de retard par rapport à l'instant initial. La thixotropie est un autre exemple de dépendance temporelle associée aux matériaux viscoélastiques.

La figure B-II-13 représente des mesures successives de la viscosité effectuée sur une même solution de xanthane dans H_2O , à taux de cisaillement constant. La viscosité de la solution diminue progressivement dans le temps alors que le gradient de cisaillement est maintenu constant. De plus, l'allure des courbes changent en fonction du temps de repos laissé entre les mesures. Ce type de comportement est caractéristique d'une solution thixotrope.

⁹ Son équation constitutive est : $\sigma^{(1/p)} = \sigma_c^{(1/p)} + (\eta_c \cdot \dot{\gamma})^{(1/p)}$ où $p = 2$ en général ;

σ_c est la contrainte seuil pour parvenir à l'écoulement du fluide ; η_c est le coefficient de viscosité plastique de Casson.

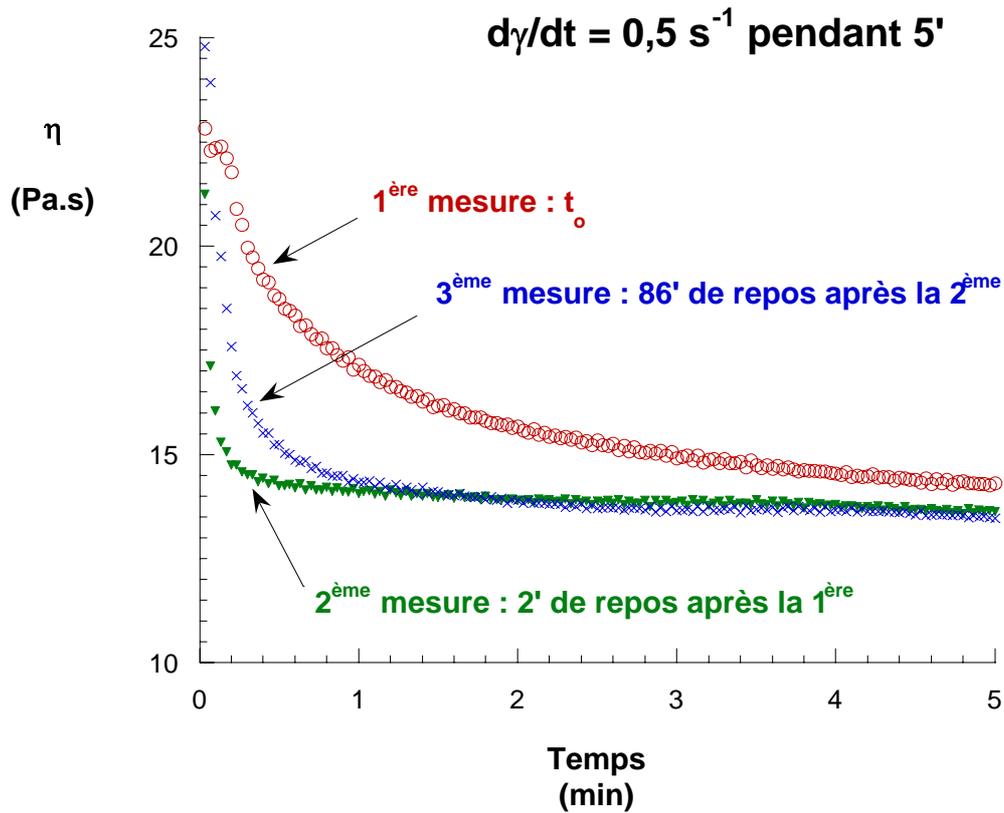


Figure B-II-13 : enchaînement de trois mesures de viscosité sur une même solution de CX12 ; $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1} = C^{te}$; acquisition de η toutes les deux secondes pendant cinq minutes.

Les rhéogrammes permettent aussi de visualiser le phénomène de thixotropie. Une boucle d'hystérésis est en effet observable si une rampe linéaire en $\dot{\gamma}$ par valeurs croissantes est appliquée au système, suivie d'une deuxième rampe mais cette fois par valeurs décroissantes de $\dot{\gamma}$. Les courbes $\sigma = f(\dot{\gamma})$ associées aux deux rampes ne se superposent pas dans les systèmes thixotropes, ce que l'on observe dans le cas de solutions concentrées de xanthane. A plus basse concentration, le phénomène ne se produit pas nécessairement (cf. figure B-II-14).

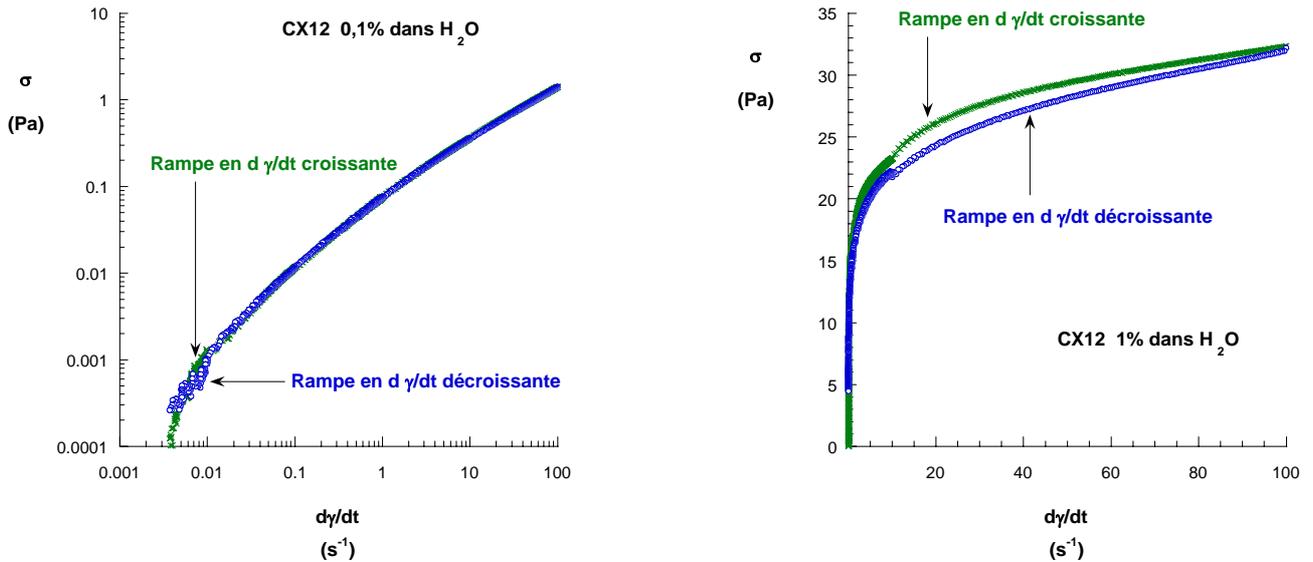


Figure B-II-14 : hystérésis lié à la thixotropie des solutions de xanthane à 1 % ; en adoptant des conditions expérimentales identiques, la boucle d’hystérésis n’apparaît plus à 0,1 %.

La viscosité obtenue en un point de la rampe décroissante en $\dot{\gamma}$ de la solution à 1 % ne correspond pas à un état d’équilibre du système à la vitesse $\dot{\gamma}$. Elle n’est qu’apparente car elle reflète un état métastable associé à un processus viscoélastique où le temps caractéristique de relaxation est très long. Ce temps est très dépendant de l’histoire mécanique récente de l’échantillon et donc du niveau de modification de la structure imposé par le cisaillement. Au bout d’un temps de repos suffisamment long, le système recouvre cependant sa structure originelle.

L’aire de la boucle d’hystérésis peut constituer un paramètre quantitatif d’évaluation de l’amplitude du phénomène de thixotropie dans des échantillons différents. Cette aire sera très dépendante des conditions expérimentales appliquées (vitesse de la rampe en $\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma}$ final avant la rampe décroissante, quantité de solution, etc...).

La représentation $\eta = f(\dot{\gamma})$ permet aussi de visualiser l’effet de la perturbation mécanique d’un cisaillement élevé sur la structure d’une solution de xanthane à 1 %. Le retour aux faibles vitesses de cisaillement, dans les conditions expérimentales choisies, se traduit par la disparition du premier plateau newtonien et du « rhéo-épaississement » transitoire (de type élasticité retardée) observés lors de la rampe croissante (cf. figure B-II-15). Les déformations induites dans l’échantillon par les cisaillements élevés persistent sur une durée supérieure au temps de retour à l’équilibre des chaînes. Les phénomènes linéaires liés aux très faibles déformations ne sont dès lors plus observables.

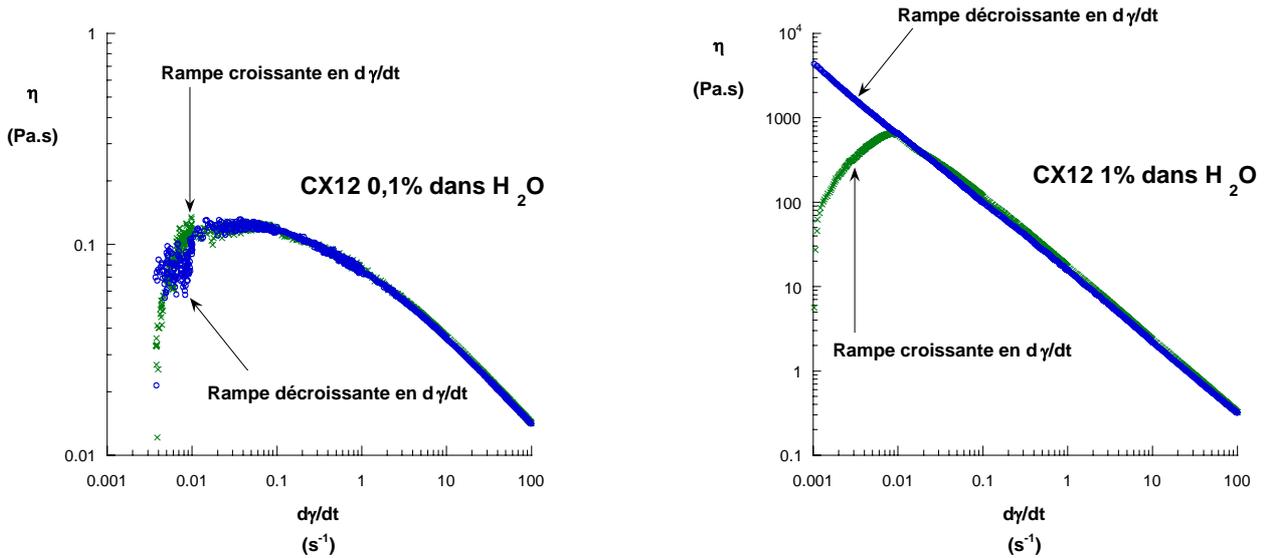


Figure B-II-15 : représentation $\eta = f(\dot{\gamma})$ et thixotropie

A faible concentration, la densité plus faible en nœuds de jonctions permet aux chaînes de relaxer plus vite les contraintes de cisaillement et de retrouver leur état d'équilibre dans des temps inférieurs au temps de palier alloué à chaque valeur de $\dot{\gamma}$.

Le procédé de projection envisagé pour l'application du gel sur de larges surfaces, la pulvérisation, impose un cisaillement bref mais intense. La thixotropie des solutions de xanthane constitue un inconvénient dans la mesure où le temps de retour à l'équilibre peut compromettre la tenue du gel sur des parois verticales. Cependant, l'hystérésis observé n'est pas très prononcé en comparaison à certains systèmes mixtes de type matrice polymère / charges minérales où les temps de retour sont très longs et les hystérésis de forte amplitude.

II.2.2.4. Cinétique de retour à l'équilibre : phénomène de « recouvrance »

La recouvrance est une notion introduite lors d'expériences de fluage. Elle correspond à la phase de retour à l'équilibre d'un système viscoélastique lorsque la contrainte imposée est brutalement interrompue. Elle renseigne sur l'élasticité instantanée du système, sur son temps caractéristique « retard » lorsque les déformations imposées se situent dans le domaine linéaire.

Pour des vitesses de cisaillement où le régime linéaire n'est plus respecté, une cinétique de retour aux conditions initiales s'opèrera néanmoins. Sans toutefois lui donner d'interprétation microscopique approfondie, le temps nécessaire à la solution pour retrouver

une partie ou la totalité de sa viscosité initiale peut servir de paramètre de mesure de l'aptitude d'un système à se reformer après cisaillement.

Le gel va être soumis dans un premier temps à un faible gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui définira sa viscosité à faible vitesse, puis dans un second temps très bref (environ 1 seconde) à un $\dot{\gamma}$ élevé correspondant au passage dans une buse de projection, suivi immédiatement du gradient initial. Le retour à la viscosité initiale sera quantifiable à partir d'une représentation $\eta = f(t)$.

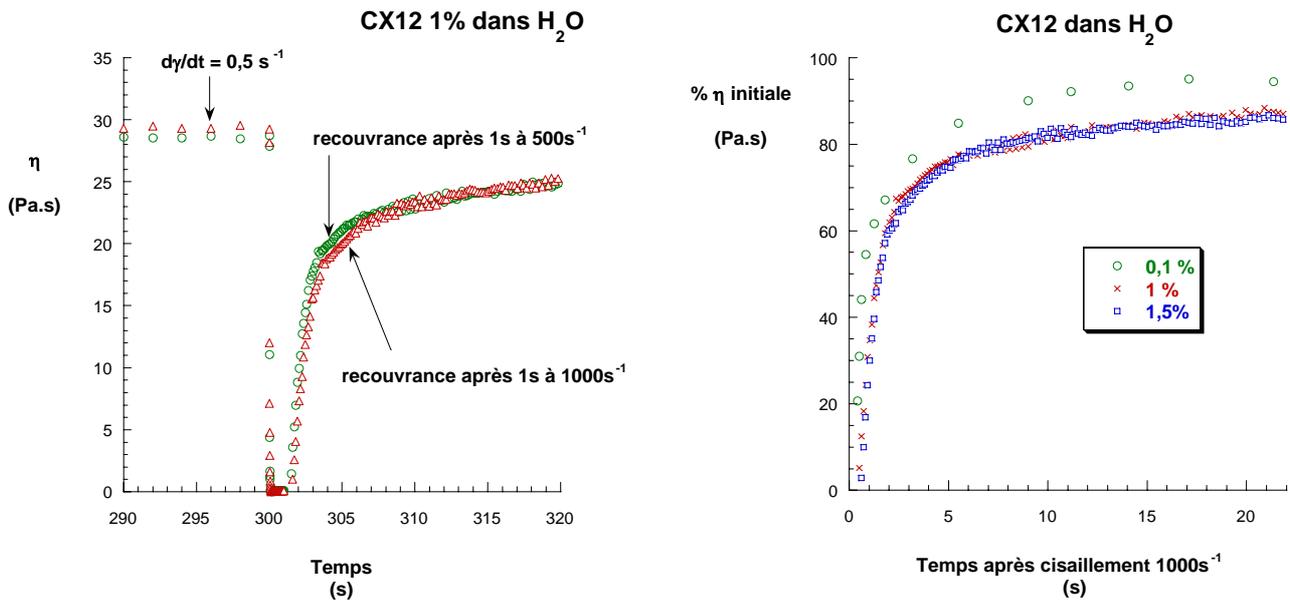


Figure B-II-16 : CX12 dans H₂O cisailé à $0,5 \text{ s}^{-1}$ pendant 300 s / cisaillement intense sur 1 s / cisaillement à $0,5 \text{ s}^{-1}$ à nouveau

Pour les trois concentrations en polymère étudiées, le temps nécessaire à la solution pour retrouver les deux tiers de sa viscosité initiale η_i (à $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$) est de l'ordre de quelques secondes. Naturellement, le rétablissement des enchevêtrements est plus long à plus forte concentration mais l'écart observé dépend du niveau atteint par rapport à η_i :

| | CX12 0,1 % | CX12 1 % | CX12 1,5 % |
|---|-------------------|-----------------|-------------------|
| η_i à $t = 0 \text{ s}$, pour $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s) | 0,093 | 29,3 | 54,3 |
| t_1, temps pour atteindre $0,67 \cdot \eta_i$ (s) | 1,8 | 2,5 | 3,0 |
| t_2, temps pour atteindre $0,85 \cdot \eta_i$ (s) | 5,5 | 14,9 | 14,5 |

Tableau B-II-2 : temps de recouvrement pour trois solutions de xanthane

Pour atteindre un niveau de viscosité proche de η_i , les solutions concentrées doivent reconstituer un nombre plus élevé de nœuds d'enchevêtrement ou de jonctions physiques intermoléculaires, ce qui justifie les temps plus longs observés. L'écart de concentration entre les solutions 1 % et 1,5 % est trop faible pour les distinguer en termes de cinétique de recouvrance. Pour ces deux solutions, les temps reportés dans le tableau précédent semblent mettre en évidence un premier processus rapide de restauration d'une partie de la viscosité suivi d'un second processus beaucoup plus lent (correspondant au palier des courbes de recouvrance), comme on avait pu par ailleurs l'observer lors des expériences en mode oscillatoire. Ce phénomène lié à la thixotropie des solutions pourrait s'interpréter comme un « vieillissement » de la solution polymérique caractérisé par un réarrangement local à cinétique lente : interpénétration de chaînes semi-rigides avec des temps de reptation longs puis formation de liaisons physiques intermoléculaires de plus faible énergie type liaison hydrogène.

Seule la solution à 0,1 % retrouve l'intégralité de η_i sur la durée de l'expérience (13 minutes de recouvrance au total), les solutions concentrées ne parviennent à restaurer que 95 % de η_i sur la même durée.

Enfin, si le choix de la vitesse de cisaillement intense (deuxième étape de l'expérience) influe peu globalement sur la cinétique de recouvrance, celui de la vitesse lente adoptée pour établir η_i est déterminant. Une vitesse lente de $0,01 \text{ s}^{-1}$ augmente considérablement les temps t_1 et t_2 : pour la solution concentrée à 1 %, t_1 est de l'ordre de la minute et t_2 est supérieur à 10 minutes !! Dans notre cas, une vitesse lente de $0,5 \text{ s}^{-1}$ suffisait à reproduire les conditions d'un gel de xanthane qui ne coule pas visuellement le long d'une paroi métallique verticale. Il est en effet important que le gel ait un temps de contact assez long pour que les mécanismes d'oxydoréduction puissent s'établir à l'interface, compte tenu du ralentissement de la diffusion des espèces au sein de la matrice polymérique.

II.2.2.5. Seuil d'écoulement

Certaines solutions viscoélastiques possèdent un seuil d'écoulement, c'est-à-dire une contrainte critique qui sépare deux régimes de déformation bien distincts et à partir de laquelle elles commencent à s'écouler. Leurs rhéogrammes peuvent être ajustés

par les modèles de Bingham, de Casson ou encore de Herschel-Bulkley¹⁰. Les solutions de xanthane ne satisfont pas à ces équations d'après les rhéogrammes obtenus au paragraphe II.2.2.2 car dès les très faibles contraintes elles s'écoulent suffisamment pour s'écarter de ces modèles.

Pourtant, en augmentant la concentration en polymère, on constate lors d'une rampe en contrainte logarithmique que la séparation entre les deux régimes de déformations est plus marquée (cf. figure B-II-17).

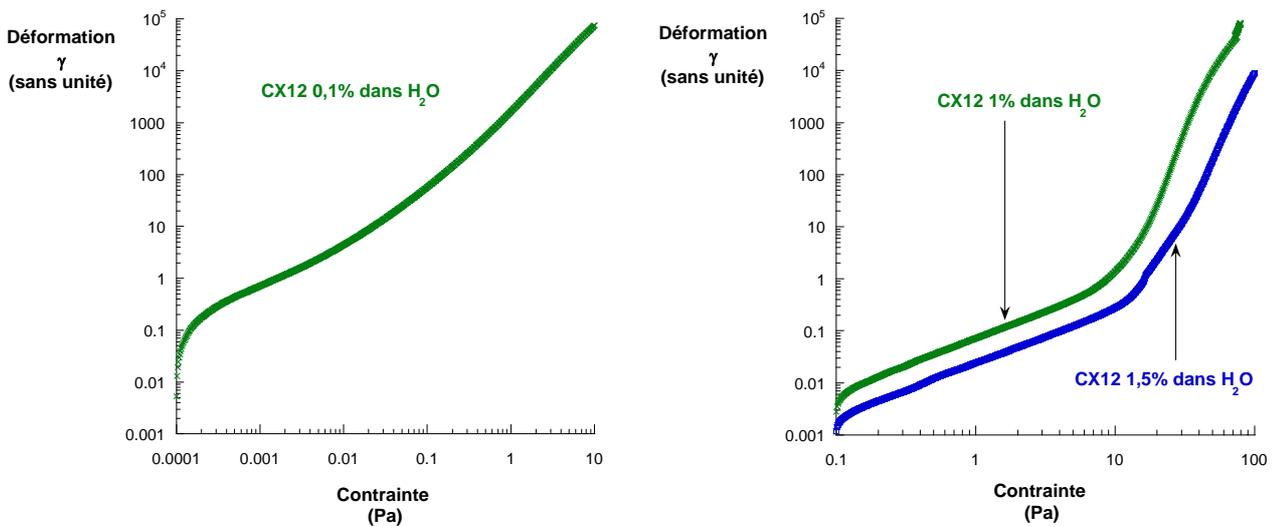


Figure B-II-17 : rampe en contrainte logarithmique appliquée à trois solutions de xanthane : 0,1 % ; 1 % ; 1,5 %

Alors qu'à faible concentration en polymère (0,1 %), la progression de la déformation est quasiment continue sur toute la plage de contrainte balayée, une rupture de pente apparaît nettement pour les deux concentrations supérieures. Les valeurs « seuil » de cette transition pour les concentrations 1 % et 1,5 % sont relativement proches, situées au voisinage de 10 Pa. L'amplitude de la déformation est néanmoins abaissée d'un facteur trois pour la solution la plus concentrée sur toute la plage en contrainte précédant le « seuil ».

¹⁰ Equation constitutive de Bingham : $\sigma = \sigma_c + (\eta_b \cdot \dot{\gamma})$, fluide newtonien au-delà d'une contrainte seuil σ_c avec η_b comme coefficient de viscosité plastique ; Equation constitutive de Herschel-Bulkley : $\sigma = \sigma_c + (k \cdot \dot{\gamma}^n)$, fluide rhéofluidifiant en loi de puissance au-delà de σ_c .

Il est délicat d'invoquer l'existence d'un seuil en contrainte pour les solutions de xanthane concentrées, que l'on pourrait alors classer parmi les fluides à seuil. En effet, les fluides à seuil présentent une valeur constante non-nulle du module de relaxation aux temps longs ou aux faibles fréquences. Nous avons effectivement observé une inflexion nette de la courbe $G(t) = f(t)$ pour une solution de xanthane à 1,5 % qui indiquerait qu'au bout d'un temps très long $G(t)$ tend vers une valeur constante non-nulle, mais une durée d'expérience déjà très longue (20 heures) ne permet pas de l'atteindre sans ambiguïté. La comparaison des viscosités statiques déterminées d'une part par relaxation de contrainte et d'autre part à l'aide des rhéogrammes pour cette même solution, montre cependant un écart d'environ 15 % entre les deux méthodes. L'opération qui consiste à ignorer lors de l'intégration les valeurs de $G(t)$ voisines de zéro aux temps longs (mais non-nulles) introduit une erreur significative qui sous-estime la valeur de la viscosité statique obtenue par relaxation de contrainte. La valeur de η_0 mesurée à l'aide des rhéogrammes à faible vitesse est ainsi supérieure de 15 %, ce qui suggérerait qu'il existe bien une valeur G_e qui n'a pas été prise en compte. Aussi, remarquons que cet écart est réduit à 6 % pour une solution de xanthane à 1 % et que, parallèlement, l'inflexion de $G(t)$ est peu prononcée, voire inexistante.

Par ailleurs, les seuils observés ne séparent pas clairement les deux régimes de déformation par un saut abrupt de déformation, comme on peut l'observer dans des solutions de polymères modifiés hydrophobiquement ou des suspensions de calcite en milieu organique [27] par exemple. La nature et l'intensité des interactions à l'origine de la stabilité du système gouvernent le type de transition observée lors de la rampe en contrainte.

II.2.2.6. Conclusion de l'étude en milieu aqueux

Le comportement rhéologique de solutions concentrées de xanthane CX12 a été étudié en mode oscillatoire et sous écoulement. L'ensemble des expériences témoigne d'une structuration remarquable au sein de ces solutions. L'étude en régime linéaire confirme le caractère gel de type « physique » des solutions. G' est très supérieur à G'' sur toute la gamme de fréquence balayée (0,01 à 10 Hz) et reste pratiquement constant sur une durée de deux mois pour une solution à 1 % en polymère. L'écart à la loi de Cox-Merz observé vient conforter l'hypothèse d'une solution fortement structurée. Le coefficient de décroissance déduit des variations $\eta^* = f(\omega)$ tend vers 1 lorsque la concentration augmente

et s'approche donc du comportement d'un fluide à seuil. Les expériences de relaxation de contrainte confirment cette tendance même si la valeur limite de $G(t)$ aux temps longs n'est pas clairement établie. La comparaison de la viscosité statique obtenue par intégration de $G(t)$ et celle à faible cisaillement lors des rhéogrammes suggère aussi l'existence d'une composante élastique permanente G_e , d'autant plus élevée que la concentration en polymère est grande.

L'étude rhéologique en écoulement a montré que des solutions concentrées de xanthane ont un fort caractère rhéofluidifiant (l'indice de la loi de puissance n est inférieur à 0,2). Elles présentent aussi un caractère thixotrope mais faiblement marqué qui, en termes de cinétique de recouvrance, ne constituerait pas un inconvénient majeur pour une projection ultérieure par pulvérisation. Le seuil « faible » mesuré permettrait d'assurer une bonne stabilité du gel sur une paroi métallique verticale.

D'après les différentes analyses effectuées, deux types de facteurs rhéologiques semblent régir le comportement des solutions concentrées : des enchevêtrements, d'une part, modulés par la flexibilité relative de chaînes à haut poids moléculaire, qui ne seraient que progressivement détruits pour des cisaillements élevés, et des interactions intermoléculaires attractives de type Van der Waals ou liaison hydrogène d'autre part, plus facilement rompues mais fortement structurantes dans la mesure où un temps de repos suffisant leur permet de s'établir. Ce type d'interaction pourrait initier les associations chaînes latérales / chaînes principales, d'intensité plus faible que celle impliquant uniquement les chaînes principales.

Enfin, si les mesures dynamiques ont mis en évidence une baisse de G' et G'' d'environ 15 % sur un intervalle de temps de deux mois pour une solution de CX12 à 1 %, la viscosité de cette même solution (mesurée à $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$) n'a pas évolué significativement sur la même durée. Les mesures en écoulement n'ont pas nécessairement la sensibilité requise pour sonder de fines modifications structurales. Nous avons par conséquent couplé systématiquement les deux types de mesure pour étudier les évolutions des solutions en présence de sels ou d'acides.

II.3. Comportement rhéologique du xanthane en présence d'ions monovalents

II.3.1. Sels monovalents : KCl, NaCl et KMnO₄

Nous avons utilisé pour cette étude les sels les plus couramment rencontrés dans la bibliographie, NaCl et KCl. Ces sels monovalents présentent l'avantage d'introduire des cations déjà présents dans le milieu, les contre-ions du polymère étant majoritairement K⁺ et Na⁺.

Les viscosités ont été mesurées en imposant un gradient de cisaillement constant de 0,5 s⁻¹. Un temps d'attente systématique de cinq minutes a été imposé à l'échantillon avant le début de l'expérience pour prendre en compte la perturbation occasionnée par l'abaissement du cylindre mobile. Par ailleurs, la thixotropie des solutions de xanthane (diminution de la viscosité au cours du temps sous cisaillement constant) nous a amené à ne retenir la valeur de la viscosité qu'au bout de 300 secondes. En effet, nous observons que la viscosité demeure pratiquement constante pour des temps supérieurs à 300 s.

Les mesures en mode dynamique sont effectuées systématiquement avant les mesures sous écoulement. La structure microscopique n'étant pas modifiée si le régime linéaire est respecté, le même échantillon peut être utilisé pour une expérience en écoulement subséquente. Les échantillons sont laissés au repos pendant cinq à dix minutes avant le début de l'expérience.

L'effet de concentrations croissantes en KCl sur la viscosité d'une solution de xanthane à 1 % ainsi que sur ses propriétés viscoélastiques est représenté sur la figure B-II-18.

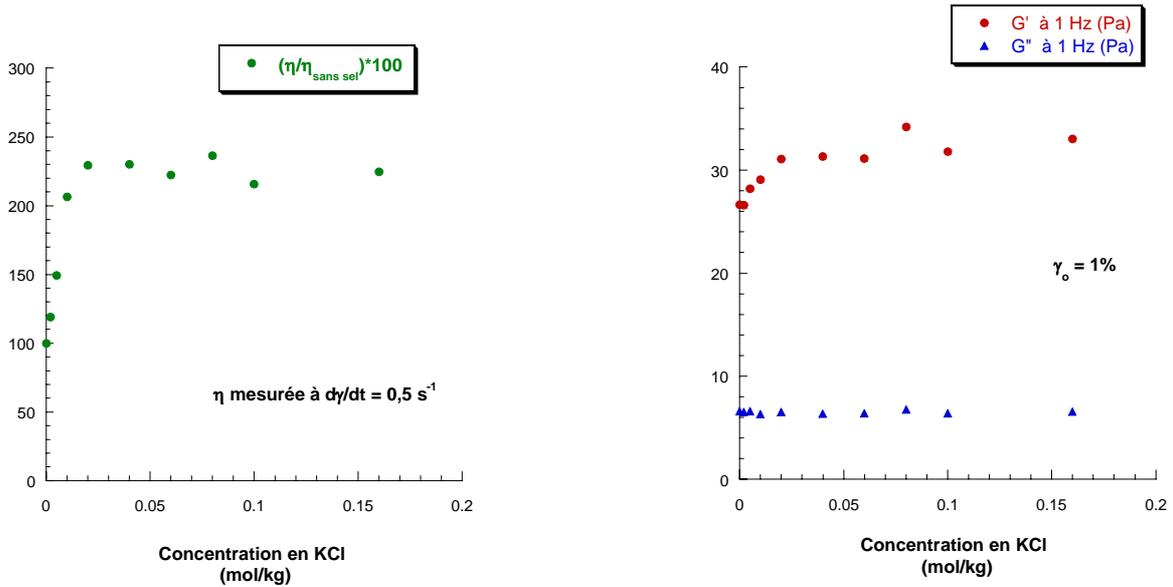


Figure B-II-18 : évolution de η , des module G' et G'' d'une solution de xanthane à 1 % en fonction de la concentration en KCl ajouté (exprimée en molalité)

On retrouve l'effet de sel « contraire » décrit par Dolz et al. et Lee et Brant [19, 20] pour des solutions concentrées en xanthane (cf. paragraphe I.3.3.2). La viscosité η augmente fortement pour des concentrations en KCl comprises entre 0 et 0,02 mol/kg. Elle se stabilise et atteint un palier. La viscosité au palier est égale à 2,3 fois la viscosité du polymère sans KCl.

Nous remarquons également une augmentation de G' avec la concentration en KCl. Cette augmentation est moins importante que celle que nous avons observée dans le cas de la viscosité. Une similitude d'évolution de η et du module G' semble se dégager : augmentation quasi-linéaire jusqu'à un plateau atteint pour une même concentration en KCl (environ 0,02 mol/kg). Talukdar et al. ont déjà observé un seuil en quantité de sel à partir duquel G' et G'' n'évoluent plus [18].

L'ajout de sel écran les charges du polymère et réduit le volume hydrodynamique des chaînes. La viscosité devrait par conséquent diminuer. Mais par ailleurs, l'écrantage des charges favorise la formation de séquences ordonnées et permet aux squelettes des macromolécules de se rapprocher et d'interagir plus fortement. La connexion de ces séquences ordonnées prévaut sur la baisse de volume hydrodynamique, ce qui se traduit par l'augmentation concomitante de η et de G' .

Si l'on désigne par I_0 la force ionique intrinsèque du polymère (environ 0,01 mol/kg), lorsque l'apport en sel dépasse I_0 , on parvient à une saturation du milieu en régions ordonnées du polymère qui se traduit par l'indépendance des paramètres rhéologiques avec l'augmentation de la quantité de sel. Nous avons évoqué au paragraphe I.3.3.1 la faible dépendance de la longueur de persistance vis-à-vis de la salinité [28]. Tinland et Rinaudo [14] considèrent que pour $[NaCl] > 0,01$ M, la contribution électrostatique (L_e) à la longueur de persistance totale (L_p) est petite devant la contribution intrinsèque (L_0), ce qui abonde dans le sens d'une saturation rapide de l'effet du sel sur la rigidité du système.

La tangente de l'angle de pertes δ , qui est égale au rapport du module de pertes et du module de stockage¹¹, est toujours très inférieure à 1 sur toute la gamme de fréquence et quelle que soit la concentration en KCl (cf. figure B-II-19). Cela confirme les propriétés de type « gel physique » des solutions de xanthane à 1 % (G' est nettement supérieur à G'' quelles que soient ω et $[KCl]$). On observe également sous les deux représentations de la figure B-II-19 une diminution de $\tan\delta$ et une augmentation de η^* lorsque $[KCl]$ augmente, qui traduisent à nouveau une rigidification, une structuration du milieu. Il apparaît encore une valeur seuil de la concentration en KCl de l'ordre de 0,02 mol/kg à partir de laquelle $\tan\delta$ et η^* n'évoluent plus. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus pour G' car $\tan\delta$ et η^* sont directement corrélées à G' (G'' restant constant sur toute la gamme de concentration en KCl).

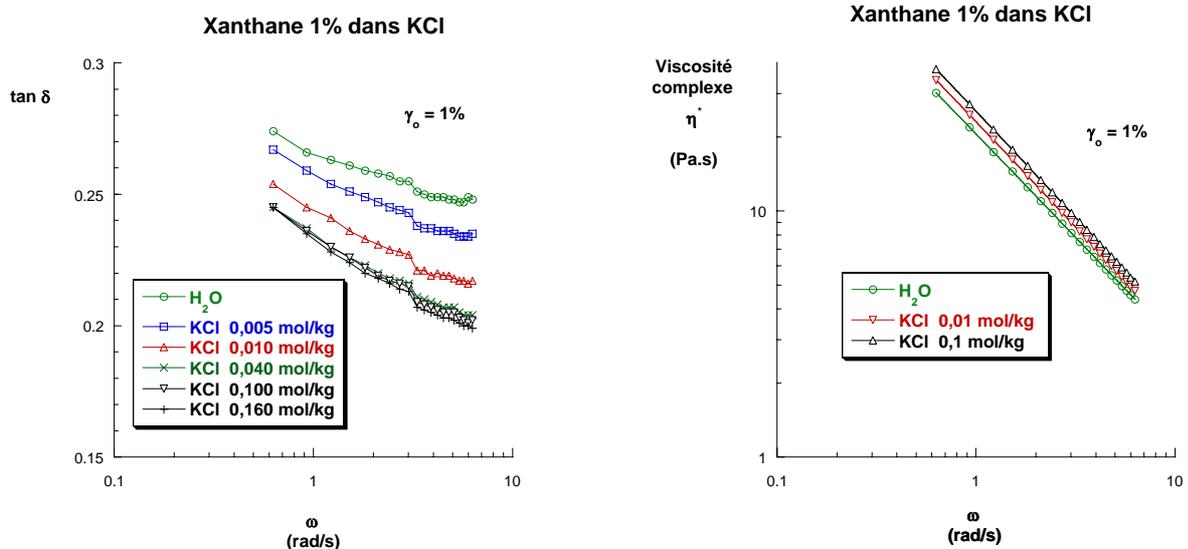


Figure B-II-19 : variations de $\tan\delta$ et de η^* avec la fréquence d'oscillation et avec la concentration en KCl ajouté

¹¹ δ représente en mode oscillatoire le déphasage entre la déformation et la réponse en contrainte (cf. II.1.3.1).

L'indice n de la loi de puissance $\eta^* = K \cdot \omega^{n-1}$ caractérisant la variation de la viscosité complexe η^* avec ω diminue faiblement avec [KCl] : il évolue progressivement de $0,161 \pm 0,002$ à $0,138 \pm 0,002$ lorsque [KCl] passe de 0 à 0,16 mol/kg. Le caractère rhéofluidifiant est ainsi légèrement plus marqué pour des quantités de sel plus grandes, ce qui signifie que les enchevêtrements ou les interactions intermoléculaires sont renforcés. La même évolution avait été observée lorsque l'on augmentait la concentration en polymère des solutions de xanthane dans l'eau uniquement : $n = 0,178 \pm 0,003$ à 1 % et $n = 0,157 \pm 0,003$ à 1,5 % (cf. figure B-II-13).

Deux autres sels monovalents, le chlorure de sodium NaCl et le permanganate de potassium KMnO_4 , ont été utilisés pour observer le comportement rhéologique d'une solution de xanthane à 1 %. Dans le cas de NaCl, l'effet sur la rhéologie est très proche de celui de KCl. Dans le cas de KMnO_4 , un sel oxydant, le comportement observé est semblable à KCl jusqu'à 0,08 mol/kg. Les valeurs de G' sont proches de celles de KCl mais la viscosité est plus élevée (300 % de la viscosité sans addition de sel). Au-delà de 0,08 mol/kg, cette viscosité chute rapidement sous l'effet de l'oxydation du polymère. L'augmentation de viscosité supérieure à celle observée dans les cas de KCl et NaCl nous a semblé intéressante mais cet aspect n'a pas été approfondi car la dégradation du polymère compliquait l'interprétation des résultats.

II.3.2. Acides monovalents : HNO_3 , HBF_4

II.3.2.1. Données bibliographiques concernant le xanthane en milieu acide

Le xanthane est souvent mentionné dans la bibliographie pour sa stabilité vis-à-vis des milieux acides [29, 30]. Il présente en effet des cinétiques de dégradation en milieu acide beaucoup plus lentes que d'autres polymères hydrosolubles. L'industrie pétrolière l'utilise abondamment comme gélifiant pour la récupération assistée du pétrole en raison de cette stabilité sur de longues périodes.

Le phénomène de dépolymérisation¹² du xanthane a été abondamment étudié par Christensen et al. au début des années 1990. La conformation de la molécule en solution semble être l'élément déterminant de la résistance, en termes de viscosité, à l'acidité [31] et à l'oxydation [32]. Tous les paramètres contribuant à maintenir l'état ordonné

¹² Dépolymérisation : diminution du degré de polymérisation de la macromolécule.

des molécules permettent de diminuer la sensibilité de la viscosité intrinsèque du xanthane à l'acidité : température inférieure à T_m , force ionique élevée, degré de substitution en groupement pyruvate faible, agencement en double hélice... A $\text{pH} = 4$, une solution faiblement saline de xanthane ($I = 0,01 \text{ M}$) sera oxydée cinq fois plus vite qu'une solution plus concentrée en sel ($I = 0,5 \text{ M}$) [33].

La chute de la viscosité des solutions résulte de la rupture des liaisons situées sur la chaîne principale (liaisons glycosidiques joignant les cycles de glucose). Mais la viscosité sera abaissée seulement si les ruptures des liens glycosidiques se produisent de façon suffisamment rapprochée sur la chaîne principale et de façon concomitante sur les deux brins de cette dernière dans le cas d'une double hélice. Par ailleurs, les chaînes latérales subissent rapidement une dégradation qui affecte essentiellement le cycle porteur du groupement pyruvate (le plus externe) mais qui ne permet pas d'engager le processus de dépolymérisation de la molécule.

Une étude théorique basée sur des simulations Monte Carlo a été menée par Stokke et al. [34] afin de prédire les cinétiques de dégradation de molécules assemblées en double ou triple hélice. La dégradation ne suit plus une simple loi de décroissance mono-exponentielle comme dans le cas d'un simple brin. Dans un premier temps, les ruptures de liaisons ne parviennent pas à désolidariser les deux brins et ne provoquent donc pas de baisse de la viscosité. Ensuite, la masse moléculaire M_w décroît en fonction du temps de dépolymérisation selon une loi de puissance [35] :

$$\frac{M_{w,t}}{M_{w,0}} \propto t^{-\nu}$$

Théoriquement : $\nu = 1$ pour un simple brin
 $\nu = 1,66$ pour un double brin
 $\nu = 2,3$ pour un triple brin

En introduisant la relation de Mark-Houwink-Sakurada $[\eta] = K.M^a$, on obtient :

$$[\eta] \propto t^{-\nu a}$$

II.3.2.2. Cinétique de dégradation du xanthane en présence de HNO₃ ou de HBF₄

La dégradation du xanthane en milieu acide a été suivie par des mesures de rhéologie en mode oscillatoire pour la détermination du module de rigidité G^* , et sous écoulement à faible vitesse de cisaillement pour la détermination de la viscosité apparente η . Les solutions ont été préparées selon le protocole suivant :

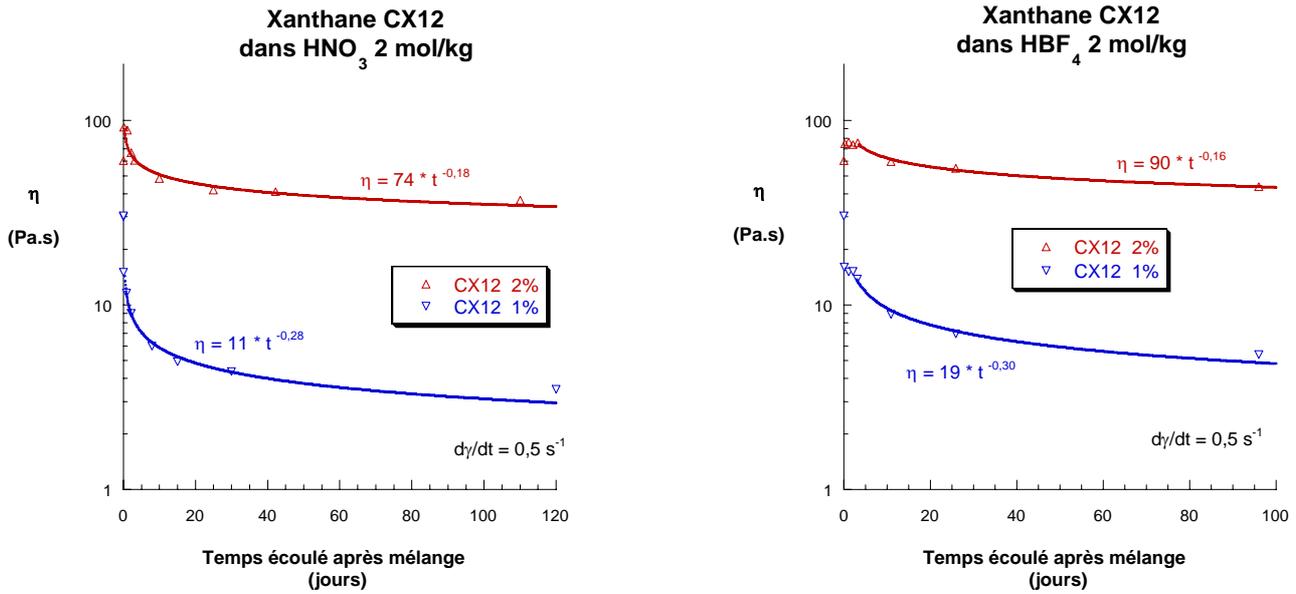
- dissolution directe de la poudre de polymère dans de l'eau déminéralisée
- homogénéisation par agitation mécanique pendant deux heures (150 tr/min)
- repos au réfrigérateur (environ 6°C) pendant 24 heures
- ajout de la solution acide concentrée à l'instant t_0 (début de la cinétique)
- agitation pendant 30 minutes, puis repos à 6°C jusqu'à la 1^{ère} mesure ($t_0 + 3$ heures)

L'hydrolyse acide du polymère est ainsi réalisée à 25°C, sans addition supplémentaire de sel. La force ionique I du milieu est donc la somme de la contribution des sites chargés du polymère et de la contribution de l'acide.

Les molalités des acides lors de cette étude sont fixées à 2 mol/kg et correspondent à la concentration en acide nitrique envisagée dans le cadre de l'application industrielle. Le pH des solutions a été contrôlé ponctuellement sur une période de deux mois. Il reste constant durant les deux mois qui suivent le mélange du polymère avec l'acide et est légèrement inférieur à zéro¹³. Des échantillons ont été prélevés durant cette période et ont fait l'objet d'une mesure dynamique dans le régime linéaire suivie d'une mesure sous écoulement à $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$.

Les variations de η et de G^* au cours du temps sont représentées sur les figures B-II-20 à 23, pour deux concentrations en polymère (CX12 1 % et 2 %) et deux acides minéraux monovalents (HNO₃ et HBF₄).

¹³ L'électrode combinée Metrohm utilisée pour la mesure des pH ne permet pas de déterminer avec précision des pH inférieurs à zéro, selon les spécifications du fabricant. La valeur mesurée dans tous les cas est cependant stable (pH = -0,1) et les pH des étalons (4 et 7) n'ont pas varié après la mesure sur la solution de polymère acide.



Figures B-II-20 : représentation de la viscosité η en fonction du temps pour deux solutions de CX12 (1 % et 2 %) dans HNO₃ 2 mol/kg et dans HBF₄ 2 mol/kg ; erreur sur $\eta = \pm 5 \%$

Un premier résultat est que la viscosité en milieu très acide est plus élevée sur toute la durée de l'étude lorsque l'on augmente la concentration en polymère de 1 % à 2 %. Ce résultat était prévisible puisque le nombre de liaisons responsables de la cohésion de la solution est accru à quantité de protons quasi-constante.

Par contre, les solutions à 1 % et 2 % semblent donner lieu à deux situations contraires. D'un côté, la viscosité de la solution à 1 % est divisée par deux environ, après trois heures de mélange. De l'autre, la viscosité de la solution à 2 % augmente considérablement, gagnant 25 % dans le cas de HBF₄ et 50 % dans le cas de HNO₃, au bout d'un même temps de mélange (cf. figure B-II-21). Pourtant, les quatre solutions (HNO₃ et HBF₄, 1 % et 2 %) présentent ensuite des décroissances de η avec le temps qui suivent des lois de puissance, avec des coefficients semblables d'un acide à l'autre.

Les solutions de xanthane en présence de HBF₄ font apparaître un palier avant la décroissance de η , qui se traduit par un écart important à la loi de puissance en début de cinétique sur une durée de quelques jours (cf. figure B-II-21). Ce palier semble également être présent avec HNO₃ pour la solution à 2 % en polymère, mais il est nettement plus réduit (1 jour pour HNO₃ au lieu de 3 pour HBF₄). La valeur de la viscosité au palier est plus grande dans le cas de la solution à 2 % avec HNO₃ (90 Pa.s) que dans le cas de la solution à 2 % avec HBF₄ (75 Pa.s). La solution nitrique à 1 % en polymère ne présente pas de palier significatif.

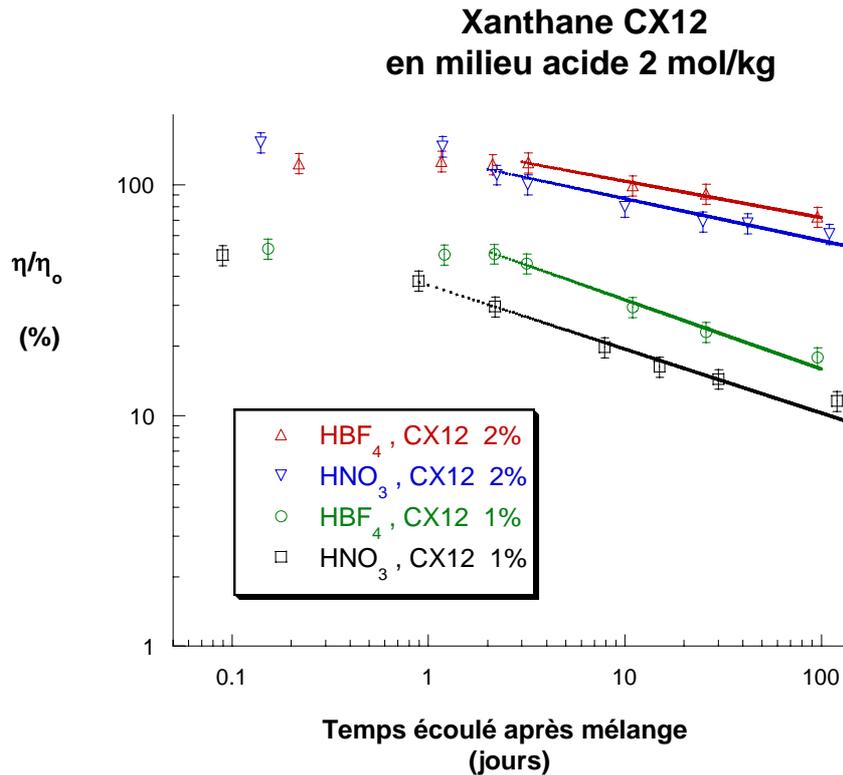


Figure B-II-21 : comparaison des cinétiques dans les milieux HNO₃ et HBF₄ 2 mol/kg pour les deux solutions de xanthane CX12 (1 % et 2 %) ; $\eta_0 = \eta$ avant mélange ; erreur = ± 10 %

L'exposant de la loi de puissance est plus élevé en valeur absolue pour les solutions à 1 %, ce qui traduit une diminution de la viscosité plus rapide pour les faibles concentrations en polymère. A concentration en polymère égale, les exposants des ajustements obtenus pour les deux acides sont très proches (cf. figure B-II-20).

Dans tous les cas, la vitesse de dégradation s'atténue dans le temps et la viscosité semble tendre asymptotiquement aux temps longs vers une valeur plateau variable selon la concentration en polymère et selon le type d'acide (cf. figure B-II-20). Pour une même concentration en polymère, les valeurs aux temps longs sont plus élevées dans le cas de HBF₄ (50 % en plus à 1 % et 20 % en plus à 2 %, par rapport à HNO₃).

Les mesures dynamiques ont permis de suivre l'évolution dans le temps du module de rigidité G^* des solutions de xanthane. La cinétique de décroissance de G^* est décrite dans les quatre cas de la figure B-II-22 par des lois de puissance, comme précédemment pour les courbes de viscosité.

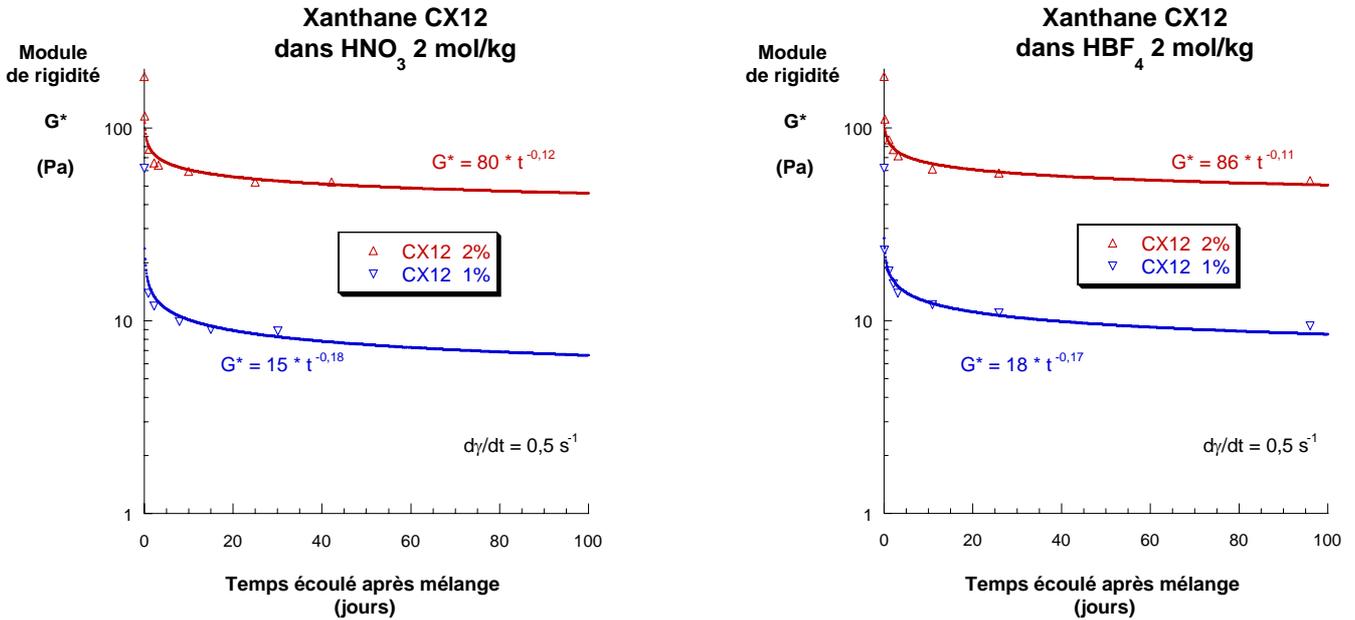


Figure B-II-22 : évolution de G^* au cours du temps pour deux solutions de xanthane (1 % et 2 %), dans deux milieux acides (HNO₃ et HBF₄ : 2 mol/kg) ; erreur sur $G^* = \pm 5 \%$

Le comportement de G^* diffère essentiellement en deux points de celui de la viscosité. D'une part, on constate que les quatre courbes décroissent toutes de façon monotone, selon des lois de puissance qui s'ajustent bien aux temps courts. On n'observe pas d'augmentation de G^* en début de cinétique pour la solution à 2 %, contrairement à la courbe de viscosité. L'ajustement en loi de puissance semble cependant moins bien vérifié aux temps longs dans le cas de la solution à 1 % mais il décrit correctement la tendance observée de décroissance asymptotique vers une valeur plateau. D'autre part, les paliers de retardement observés dans le cas de η n'apparaissent plus, comme l'illustre la figure B-II-23.

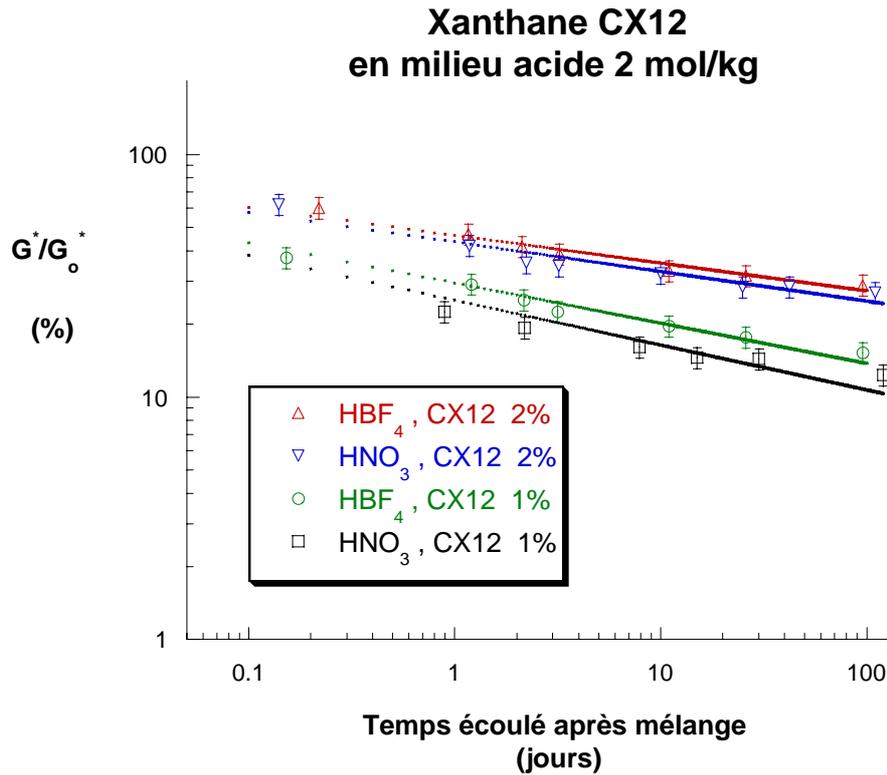


Figure B-II-23 : comparaison des évolutions de G^* au cours du temps pour deux solutions de xanthane (1 % et 2 %) et dans deux milieux acides (HNO_3 2 mol/kg et HBF_4 2 mol/kg)

Les exposants de la loi de puissance $G^* = k.t^{-n}$ sont très proches ici encore pour une même concentration en polymère. La différence de vitesse de dégradation en termes de module de rigidité entre les deux concentrations en polymère est ici moins marquée que dans le cas de la viscosité : la rigidité des solutions à 1 % diminue plus vite que celle des solutions à 2 % ici aussi, mais l'écart entre les pentes des lois de puissance a été divisé par deux grossièrement (cf. tableau B-II-3).

| exposant n | solution CX12 à 1 % | solution CX12 à 2 % | écart des exposants |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| cinétique HNO_3 η | 0,28 | 0,18 | 0,10 |
| cinétique HNO_3 G^* | 0,18 | 0,12 | 0,06 |
| cinétique HBF_4 η | 0,30 | 0,16 | 0,14 |
| cinétique HBF_4 G^* | 0,17 | 0,11 | 0,06 |

Tableau B-II-3 : comparaison des exposants des lois de puissance utilisées pour l'ajustement des cinétiques de η et de G^* aux deux concentrations en polymère

II.3.2.3. Discussion des résultats

L'introduction d'un acide monovalent dans une solution concentrée de xanthane donne lieu à deux phénomènes antagonistes. D'une part, la force ionique du milieu est considérablement accrue car la force ionique intrinsèque du polymère dans H₂O, qui est de l'ordre de 0,01 mol/kg, est négligeable devant la quantité d'ions introduits par la solution acide (2 mol/kg). Cette augmentation importante de I induit une évolution de l'arrangement conformationnel des macromolécules : la structure ordonnée du xanthane devrait devenir prédominante et, comme nous l'avons observé avec KCl, le module de rigidité et la viscosité devraient augmenter. Mais d'autre part, l'acidité va contribuer à diminuer les propriétés élastiques de la solution en « dépolymérisant » les macromolécules. Les liens chimiques du motif du xanthane les plus sensibles à l'hydrolyse acide vont être préférentiellement détruits et la rigidité du système va diminuer, à l'inverse de l'effet de sel décrit plus haut. Par ailleurs, selon Christensen et al., la force ionique élevée du milieu va défavoriser la dépolymérisation du xanthane car elle va stabiliser la structure ordonnée du polymère.

Les résultats des expériences en oscillation et en écoulement sont contrastés. Si des lois de puissance semblent bien décrire l'évolution de η et de G^* aux temps longs, les deux grandeurs présentent des comportements différents aux temps courts. Dans le cas de G^* , la décroissance observée signifie que la structure secondaire des macromolécules se désordonne malgré l'effet de sel important qui est censé stabiliser la structure ordonnée. A 2 %, cette baisse monotone de G^* n'est pas incompatible avec l'augmentation de viscosité : le dédoublement de certaines portions des double hélices sous l'effet de l'hydrolyse acide [32] permettrait de constituer de nouveaux enchevêtrements (augmentation de η) entre les mono-brins libérés (gain en flexibilité des macromolécules donc diminution de G^*) et les macromolécules voisines. Ces enchevêtrements ne se maintiendraient qu'un certain temps correspondant à la durée du palier aux temps courts et seraient hydrolysés ensuite, ce qui se traduirait par la baisse de viscosité observée. D'après Christensen et al., les fragments de simples brins désordonnés apparus seraient alors plus sensibles à l'hydrolyse acide. Milas et al. observèrent dans une étude préliminaire [36] que la masse moléculaire du xanthane mesurée par diffusion de lumière statique en fonction du temps d'hydrolyse (dans HCl 2,4 mol/l) doublait dès les premiers instants et se maintenait quelques heures avant de diminuer brutalement pour retrouver sa masse initiale. L'auteur justifie brièvement ce résultat inattendu en invoquant de probables interactions intermoléculaires et suggère de compléter ces travaux par des investigations plus approfondies. La diminution monotone

de G^* observée dans notre cas n'est pas en effet incompatible avec une augmentation de la masse molaire apparente, à condition que cette dernière s'effectue en impliquant des simples brins désordonnés, flexibles et suffisamment longs. La détermination des masses moléculaires par diffusion quasi-élastique de la lumière aurait été une donnée expérimentale complémentaire importante pour étayer ce type de raisonnement. A 1 % en polymère par contre, la densité en macromolécules ne serait pas suffisante pour que les mono-brins désordonnés puissent établir ces enchevêtrements.

Par ailleurs, l'existence de paliers aux temps longs suggère que les macromolécules présentent des fonctions résistantes à l'hydrolyse acide sur des temps très longs. Une partie des sites à l'origine de la viscosité n'est pas sensible à l'hydrolyse acide et contribue à maintenir un niveau de viscosité élevé, qui est fonction de la concentration en xanthane. La perte de viscosité est en effet plus importante à 1 % pour un même temps d'expérience. La viscosité des solutions polymériques ne variant pas linéairement avec la concentration en polymère au-dessus de c^* , ce résultat n'est pas choquant. Il est remarquable aussi que le palier aux temps longs en milieu HNO_3 s'établisse après une baisse de viscosité de 60 % par rapport à la première mesure, alors que celui en milieu fluoroborique s'établit après 40 % de baisse pour une même durée (4 mois).

Les paliers de viscosité aux temps courts ne sont pas clairement observables dans le cas de HNO_3 , surtout à faible concentration. L'existence d'un palier qui retarde la décroissance de η dans le temps est pourtant en accord avec les travaux de Hjerde et al. [35] : la rupture du squelette principal des double brins de xanthane n'intervient que lorsque les deux brins sont hydrolysés à l'intérieur d'une distance de voisinage minimale critique. La différence observée entre HBF_4 et HNO_3 impliquerait par conséquent qu'il existe une spécificité de l'acide dans le processus d'hydrolyse et donc que les contre-ions BF_4^- et NO_3^- aient un rôle dans ce processus. Les mesures à des temps plus courts n'ont pas été réalisées, elles sont cependant nécessaires pour préciser le comportement viscosimétrique du xanthane et aborder sérieusement cette question.

Aux temps longs, la variation de la viscosité apparente des solutions est bien décrite par une loi de puissance mais les exposants obtenus ne correspondent pas aux valeurs publiées par Hjerde et al. . En prenant $a = 1,10$ comme valeur de l'exposant de la relation de Mark-Houwink-Sakurada, les valeurs de v déduites de nos résultats sont inférieures à celle publiée pour un double brin, à savoir $v = 1,66$ [35], d'un facteur 10 pour la solution à 1 % ($n = v \cdot a = 0,16$) et d'un facteur 6 pour la solution à 2 % ($n = v \cdot a = 0,30$). Mais les viscosités mesurées ici ne sont pas des viscosités intrinsèques comme le voudrait le modèle théorique présenté au paragraphe II.3.2.1 et il serait hasardeux de raisonner sur ce modèle pour expliquer les différences de résultats.

II.3.2.4. Concentration seuil en polymère

La notion de seuil de concentration en polymère apparaît de nouveau. Au paragraphe I.3.3.2, nous avons évoqué l'existence d'un seuil à partir duquel le comportement du xanthane vis-à-vis du sel se trouvait inversé. Ce seuil serait de l'ordre de 0,3 % selon Dolz et al. . Dans notre cas, l'ajout de KCl augmente η et G^* pour une solution à 1 % (cf. figure B-II-18). Par conséquent, le seuil d'inversion des propriétés rhéologiques du xanthane CX12 est inférieur à 1 %.

Un nouveau seuil peut être invoqué pour notre système acide : il correspondrait cette fois à la concentration minimale en polymère à partir de laquelle la viscosité d'une solution de CX12 en milieu acide 2 mol/kg est supérieure à celle d'une solution de même concentration mais non-acidifiée. La mesure de la viscosité de la solution acide doit être effectuée au bout d'un temps fixe, qui dans notre cas est égal à trois heures. La concentration de départ en acide et le temps au bout duquel la mesure de viscosité est réalisée sont deux éléments essentiels influençant la valeur de ce seuil.

Nous avons estimé ce seuil pour une poudre de xanthane fournie par Fluka Biochemika, qui sera utilisée préférentiellement dans le cadre de l'application industrielle. Les mesures de viscosité ont été effectuées trois heures après le mélange avec la solution acide.

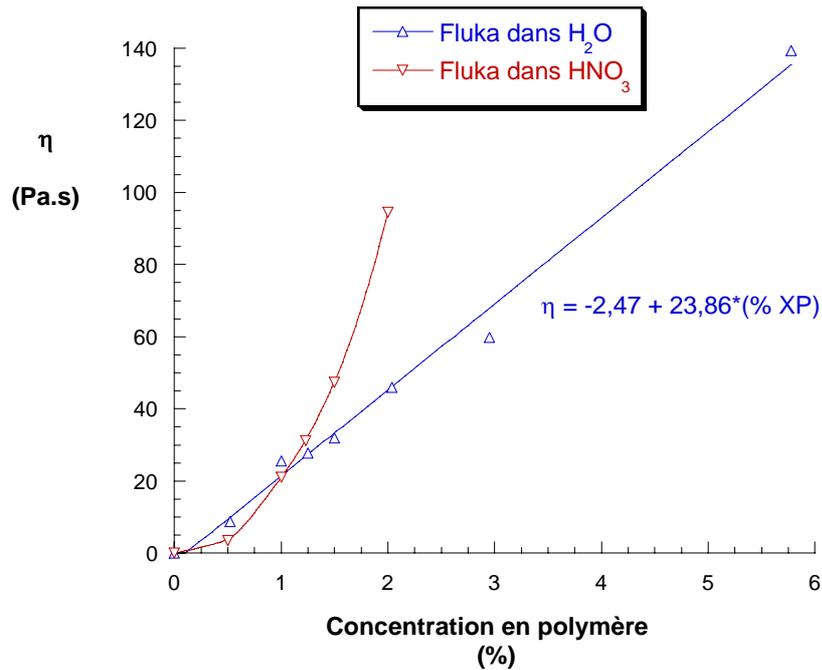


Figure B-II-24 : détermination du seuil en concentration en xanthane à partir duquel la viscosité de la solution nitrique à 2 mol/kg dépasse celle du xanthane dans H₂O

La concentration seuil en polymère se situe environ à 1,1 % - 1,2 %. Au-delà de cette concentration, la viscosité d'une solution de xanthane Fluka dans HNO₃ 2 mol/kg est supérieure à celle d'une solution de xanthane Fluka dans H₂O (cf. figure B-II-24), pour un intervalle de temps d'au moins trois heures. Il sera donc préférable de se placer à une concentration en polymère légèrement supérieure à ce seuil lors de la formulation du gel pour bénéficier de cette augmentation de viscosité, sans néanmoins introduire une quantité de matière organique trop importante, que l'on traiterai plus difficilement par la suite. En effet, la viscosité initiale de la solution acide avant introduction de la solution cérique déterminera le temps au bout duquel le gel perdra toute sa cohésion et s'écoulera le long de la paroi. Plus elle sera élevée, plus ce temps sera long. Une concentration initiale en polymère de 1,5 % serait vraisemblablement appropriée.

II.4. Comportement rhéologique du xanthane en présence d'ions tétravalents

II.4.1. Introduction

Dans cette dernière partie consacrée à la rhéologie du xanthane en présence d'ions tétravalents, le polymère utilisé est une poudre fournie par Fluka Biochemika dont nous avons estimé le seuil d'inversion de η en milieu HNO_3 2 mol/kg au paragraphe II.3.2.4. Ce polymère non-purifié au comportement très proche du xanthane CX12 sera systématiquement privilégié pour les formulations destinées à une utilisation industrielle.

L'introduction d'un sel multivalent dans une solution de xanthane aura pour effet d'augmenter considérablement la force ionique I du milieu. Pour une concentration identique à celle d'un sel monovalent, I sera z^2 fois plus grande si z représente la valence de l'ion. A cet effet s'ajoutent les mécanismes de complexation pouvant impliquer les deux charges des chaînons latéraux du xanthane (portées par les deux dérivés du groupement carboxylique : acide glucuronique et acide pyruvique) et les cations du sel.

Le mécanisme de gélification des solutions de xanthane concentrées en sel de cérium IV peut difficilement être analysé à la seule lumière des mesures de viscosité. La description du comportement rhéologique de telles solutions est toutefois importante dans le champ très appliqué de la thèse. La gélification de solutions de xanthane par des ions trivalents (Cr^{3+} , Al^{3+}) est un procédé déjà utilisé industriellement pour la récupération assistée du pétrole. Cette gélification résulterait d'une réticulation des macromolécules par l'intermédiaire des ions trivalents [37]. Cette réticulation pourrait s'opérer dans notre cas à travers la complexation des ions tétravalents par les chaînes macromoléculaires.

II.4.2. Solutions concentrées de xanthane en présence d'un sel de cérium IV

Le cérium IV est introduit dans les solutions de xanthane sous la forme d'une solution de nitratocérate de diammonium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4, 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Ce sel très soluble (limite de solubilité dans l'eau d'environ 58 % en masse à 25°C), de couleur orange vif, contient la forme oxydante du cérium (degré d'oxydation +IV) et des espèces monovalentes (NO_3^- , NH_4^+).

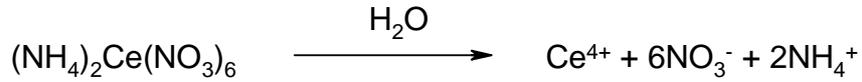
L'ajout d'une solution cérique à une solution aqueuse 0,1 % en xanthane de façon à obtenir au final une concentration en Ce^{4+} de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/kg, aboutit à une séparation de phase : une phase très fluide et limpide coexiste avec une phase concentrée en polymère, quasiment solide et de couleur jaune brun. Il semble que le polymère ait expulsé le solvant

en se structurant fortement par l'intermédiaire des ions Ce^{4+} ou des espèces hydratées de Ce^{4+} , telles que $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ ou $\text{Ce}(\text{OH})_3^+$. Quelle que soit l'origine de ce phénomène, le mélange n'est pas homogène et l'aspect visuel de la phase concentrée suggère l'existence d'une mésophase ou d'un gel très structuré.

Les deux charges négatives du motif du xanthane entrent dans le champ électrostatique créé par les ions Ce^{4+} . Les sphères de coordination du cérium IV sont donc composées à la fois de contre-ions nitrates et de groupements glucuronique et pyruvique. La densité de charge élevée de Ce^{4+} lui octroie un caractère polarisant très important qui lui permet de structurer fortement la solution, ce qui pourrait être à l'origine de la formation de mésophases cristal-liquides [22]. L'écrantage de la charge portée initialement par le polyanion, conjugué à la mauvaise qualité du solvant (compétition de solvation entre les espèces hydrophiles) provoque la démixtion observée. Cependant, une solution fortement acide de xanthane (donc à force ionique supérieure) ne fait pas apparaître de démixtion lors de l'ajout d'une solution de cérium, à concentration égale ($[\text{Ce}^{4+}] = 5.10^{-3} \text{ mol/kg}$).

En effet, en milieu acide, le gel reste homogène et une structuration de la solution intervient probablement puisque la viscosité augmente significativement quelques minutes après le mélange avec la solution cérique concentrée (cf. figure B-II-25). La nature des interactions dans le cas initialement acide peut sembler différente de celle du milieu initialement aqueux puisqu'une démixtion ne se produit pas. Cependant, on peut envisager un processus de complexation via les cations multivalents, comme précédemment, qui impliquerait seulement des espèces non-chargées, polaires (les groupements carboxyliques reprotonés, les groupements hydroxyles) dans les couches de solvation de Ce^{4+} (interactions de type ion-dipôle). Les complexes formés en milieu acide auraient une charge résiduelle stabilisante, supérieure à celle des complexes formés en milieu neutre et ne provoqueraient alors pas de démixtion. Une étude en milieu nitrique et cérique portant sur le dextrane [38], un polysaccharide non-ramifié dont le motif est semblable aux cycles de la chaîne principale du xanthane, établit en effet l'existence d'un mécanisme de complexation entre le Ce^{4+} et les groupements hydroxyles portés par les cycles constituant le motif. Comme le xanthane perd préférentiellement ses ramifications en milieu très acide, il est raisonnable de penser que les mécanismes d'oxydoréduction seront proches d'un polymère à l'autre.

Il faut tenir compte aussi du déplacement de l'équilibre de la réaction de solubilisation du sel cérique en présence d'une grande quantité d'ions NO_3^- :



La solubilité de ce sel est abaissée dans ce milieu fortement salin qui comporte notamment un grand nombre d'entités NO_3^- . Mais, en présence de polymère, l'activité des ions Ce^{4+} diminue car ils sont impliqués dans des complexes avec les fonctions hydroxyles ou carboxyliques du motif du polymère. La concentration élevée en HNO_3 favorise ainsi la complexation de Ce^{4+} . Aucun précipité n'est observable visuellement dans les solutions préparées.

La figure B-II-25 représente les cinétiques de dégradation du polymère en présence d'acide nitrique et de cérium IV pour deux concentrations en xanthane (1 % et 2 %).

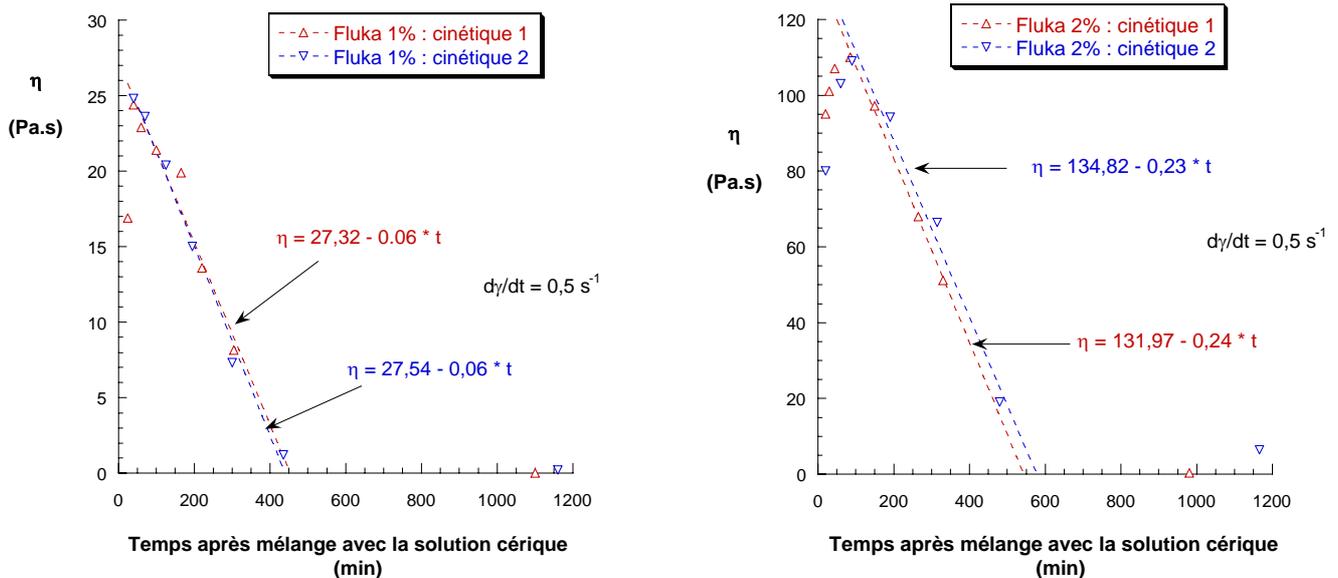


Figure B-II-25 : cinétique de dégradation du xanthane Fluka dans 2 mol/kg HNO_3 et 1 mol/kg Ce^{4+} pour deux concentrations en polymère (1 % et 2 %)

Le mélange de la solution aqueuse de polymère avec la solution nitrique a été effectuée trois heures avant le mélange avec la solution cérique. Il faut donc tenir compte de l'hydrolyse acide préalable du polymère en présence de 2 mol/kg HNO_3 .

Lors de l'ajout de la solution cérique concentrée à la solution acide de polymère, le gel se contracte au contact du nouveau solvant, moins « bon » que le précédent car les ions Ce^{4+} augmentent leur sphère de solvatation au détriment du polymère. L'homogénéisation

est difficile mais la solution finit par s'épaissir au bout de quelques minutes d'agitation vigoureuse et forme un gel visuellement homogène de couleur brun foncé. Cette couleur est typique de l'oxydation par complexation avec Ce^{4+} des alcools de faible masse moléculaire [39-41] ou du polyvinylalcool [42, 43].

La viscosité η des solutions est mesurée quelques dizaines de minutes après le mélange de la solution acide de xanthane avec la solution cérique. La variation de la viscosité en fonction du temps est ici encore non-monotone. Dans un premier temps, l'augmentation de η pour les deux concentrations en polymère résulte de l'homogénéisation progressive du milieu. Elle dépasse rapidement la valeur de la viscosité en milieu nitrique sans cérium : 21 Pa.s pour la solution à 1 %, 95 Pa.s pour celle à 2 % (mesures effectuées trois heures après le mélange, cf. paragraphe II.3.2.2). Il apparaît donc un gain en viscosité après homogénéisation des solutions de polymère acides avec la solution cérique.

| | η en milieu aqueux (Pa.s) | η en milieu HNO_3 (Pa.s) | η en milieu HNO_3 et Ce^{4+} (Pa.s) |
|---------------------------|--|--|--|
| Solution Fluka 1 % | 25 | 21 | 25 |
| Solution Fluka 2 % | 48 | 95 | 110 |

Tableau B-II-5 : comparaison de η dans les différents milieux en fonction de la concentration en polymère ; les mesures en milieu acide ont été effectuées trois heures environ après le mélange solution aqueuse de polymère / solution acide.

Cette augmentation de viscosité ne peut être liée à un effet de force ionique puisque nous avons mis en évidence l'existence d'un palier dès 0,02 mol/kg en utilisant KCl (ce palier se prolonge au moins jusqu'à 0,5 mol/kg en KCl). Elle est donc le résultat d'une interaction spécifique entre le sel tétravalent et le polymère. Nous retiendrons comme hypothèse pour notre système l'existence d'un mécanisme de complexation des sites polaires du polymère par les ions tétravalents (Ce^{4+}) ou trivalents (Ce^{3+} issus de la réduction de Ce^{4+}), qui augmenterait la viscosité par réticulation physique.

Dans un second temps, au bout de 40 minutes pour la solution à 1 % en xanthane et de 90 minutes pour la solution à 2 %, la viscosité commence à décroître. Elle n'est plus mesurable avec la cellule de Couette en Kel-F au bout d'une dizaine d'heures après le mélange. Cette décroissance était attendue compte tenu du fort caractère oxydant du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} . Les mécanismes d'oxydation ont probablement rompu les liens impliquant

les segments de chaîne complexés par les espèces ioniques cériques. Le réseau physique induit par le cérium IV à l'origine de l'augmentation de viscosité a été progressivement détruit. L'éventuelle participation des espèces céreuses (degré d'oxydation +III) issues des réactions d'oxydoréductions à la reconstitution du réseau ne suffit pas à compenser la dépolymérisation des macromolécules provoquée essentiellement par le cérium IV. La viscosité diminue linéairement jusqu'à atteindre des valeurs voisines de celle de l'eau pour la solution à 1 % et de quelques centaines de centipoises pour la solution à 2 % (la variation en loi de puissance de la viscosité observée dans le cas de l'hydrolyse acide n'apparaît plus).

Les réactions d'oxydoréduction ont lieu au niveau des complexes formés entre les ions Ce^{4+} et le polymère [38]. Elles ouvrent d'abord les cycles du motif, sur lesquels apparaissent successivement des radicaux, des groupements aldéhydes puis des groupements carboxyliques. La chaîne n'est pas encore rompue à ce moment-là et cette étape pourrait expliquer la chute différée de la viscosité. Le cérium IV continue ensuite d'oxyder la macromolécule en la dépolymérisant cette fois. La viscosité s'effondre alors rapidement.

La dégradation de la viscosité de la solution à 2 % est nettement plus rapide que celle de la solution à 1 %. La pente est en effet quatre fois plus élevée en valeur absolue pour la concentration la plus forte. Ce comportement est opposé à celui observé lors de l'hydrolyse acide du xanthane (la vitesse est plus élevée dans ce cas à faible concentration en polymère, cf. figure B-II-20). Parmi les facteurs influençant la cinétique de dégradation de η dans le cas de l'hydrolyse acide, on peut citer la diffusion ralentie des protons par une viscosité accrue et la baisse de l'activité de l'eau libre due au resserrement de la maille et à l'augmentation du nombre de sites hydrophiles du milieu à 2 %. L'oxydation des macromolécules par le couple Ce^{4+}/Ce^{3+} est prédominante par rapport à la réaction d'hydrolyse acide en termes de viscosité puisque l'évolution en loi de puissance est totalement masquée. En effet, dans le cas acide et cérique, l'oxydation du cérium IV affecte essentiellement les sites complexés à l'origine des liaisons intermacromoléculaires (donc de la viscosité) alors que l'hydrolyse acide affecte indifféremment l'ensemble des sites hydrolysables, engagés ou non dans des liaisons intermoléculaires. A 2 % en polymère, la densité en complexes est plus élevée qu'à 1 % et cette augmentation de densité n'est pas linéaire avec l'augmentation de concentration en polymère. Comme les complexes sont les sites privilégiés de l'oxydation, la chute de η sera plus prononcée à 2 %.

II.4.3. Comparaison avec un sel tétravalent non-oxydant, Sn⁴⁺

Le cérium IV est remplacé par l'étain IV, un élément tétravalent non-oxydant. Il est introduit dans la solution acide de polymère sous la forme d'une solution concentrée de chlorure d'étain IV pentahydraté, SnCl₄, 5H₂O.

L'objet de cette substitution est de vérifier que l'augmentation de viscosité liée à la présence du cérium IV ne relève pas d'une propriété chimique spécifique du cérium mais bien de la valence de l'ion utilisé. Le cérium IV donnant lieu à la formation de radicaux dans la solution, l'augmentation de viscosité pourrait résulter d'une réticulation chimique des macromolécules (le greffage radicalaire de monomères vinyliques sur des molécules de polyvinylalcool est initié à partir de complexes formés par Ce⁴⁺ par exemple).

Tout d'abord, la mise en présence d'une solution d'étain IV et d'une solution aqueuse de xanthane aboutit à une démixtion, visuellement identique à celle décrite au paragraphe II.4.2 dans le cas du cérium IV. Nous avons vérifié que cette démixtion ne se produisait pas pour une force ionique identique en KCl. Nous avons été obligé pour cela de choisir une force ionique plus faible ($I = 0,5 \text{ mol/kg}$) mais identique pour toutes les solutions (K⁺, Sn⁴⁺, Ce⁴⁺), pour ne pas dépasser la limite de solubilité de KCl. Seule la solution avec KCl ne précipite pas, ce qui prouve que la démixtion n'est pas liée à un seul effet de force ionique mais à un phénomène de complexation qui provoque probablement l'effondrement du réseau macromoléculaire par disparition de sa charge native et réduction de son entropie conformationnelle.

En milieu acide, la séparation de phase n'a pas lieu non plus lors du mélange avec la solution d'étain. La viscosité a donc été suivie selon les mêmes conditions qu'avec le sel de cérium IV. La solution stannique a été ajoutée trois heures après le mélange solution aqueuse de polymère / solution acide, et la première mesure de viscosité a été effectuée 30 minutes après. La figure B-II-26 représente l'évolution de la viscosité de deux solutions de xanthane (1 % et 2 % en polymère) dans le milieu nitrique (2 mol/kg) et stannique (1 mol/kg).

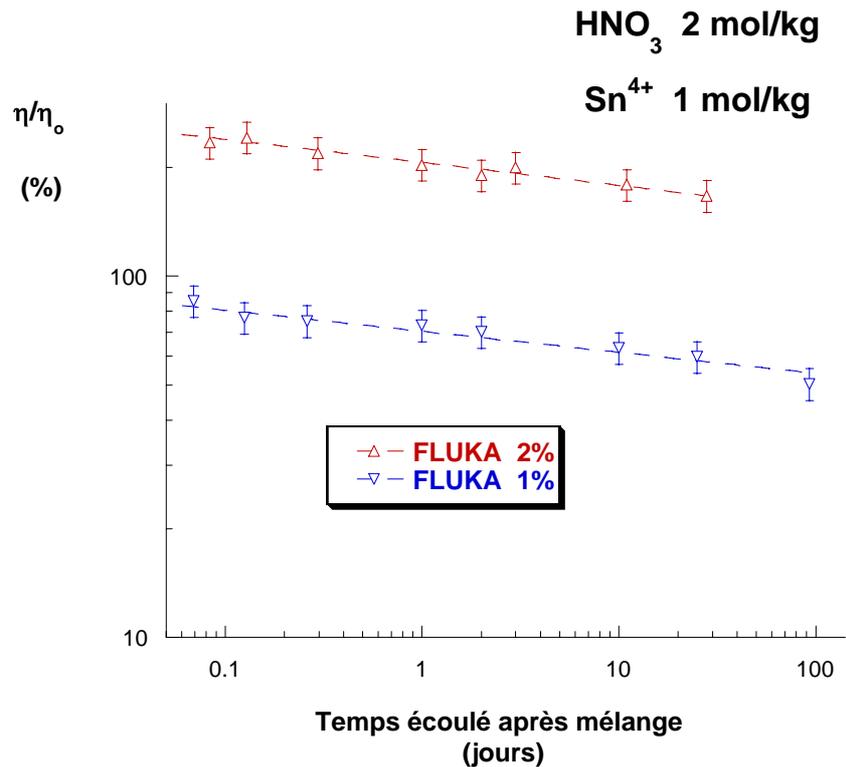


Figure B-II-26 : évolution de la viscosité de deux solutions de xanthane Fluka (1 % et 2 %) dans 2 mol/kg HNO₃ et 1 mol/kg Sn⁴⁺ ; erreur : ± 10 %

D'une manière générale, on constate que la viscosité diminue avec le temps selon une loi de puissance dans les deux cas. L'hydrolyse acide liée à l'acide nitrique réapparaît sur les mesures de viscosité puisqu'elle n'est plus masquée par le processus d'oxydation dû au cérium IV.

Concernant la solution à 2 %, la viscosité est accrue pratiquement dans les mêmes proportions qu'en présence de cérium IV. On n'observe pas cependant de phase de croissance intermédiaire, avant qu'elle n'atteigne sa valeur maximale : 125 Pa.s (contre 110 Pa.s avec Ce⁴⁺). La structuration de la solution qui se traduit par le gain en viscosité s'opère donc plus rapidement qu'avec Ce⁴⁺.

Dans le cas de la solution à 1 %, le gain initial en viscosité par rapport à la solution acide de polymère est faible. La comparaison entre la solution nitrique / stannique et la solution nitrique est représentée sur la figure B-II-27.

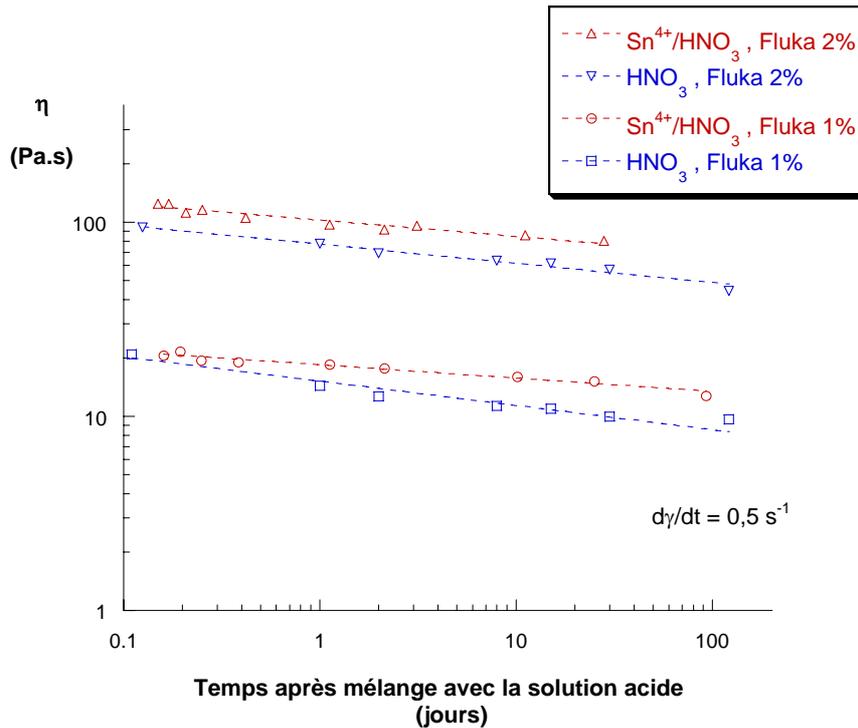


Figure B-II-27 : comparaison des cinétiques de dégradation des solutions de xanthane nitriques (2 mol/kg) / stanniques (1 mol/kg) et des solutions nitriques (2 mol/kg) pour deux concentrations en polymère (1 % et 2 %)

Les pentes des cinétiques sont moins fortes en présence de Sn^{4+} . Il est aussi remarquable que les pentes à 1 % et à 2 % soient identiques.

| | HNO_3 2 mol/kg | HNO_3 2 mol/kg Sn^{4+} 1 mol/kg |
|---------------------------|-------------------------|--|
| Solution Fluka 1 % | 0,12 | 0,07 |
| Solution Fluka 2 % | 0,10 | 0,08 |

Tableau B-II-6 : comparaison des exposants des lois de puissance $\eta = k.t^{-n}$; erreur : $\pm 0,01$

Ce ralentissement de la diminution de η avec le temps ne traduit pas nécessairement une baisse de la vitesse de réaction d'hydrolyse. Un phénomène antagoniste à l'hydrolyse acide pourrait ralentir la déstructuration de la solution alors que la vitesse d'hydrolyse reste inchangée. Il est en effet possible que les connexions intermoléculaires établies par Sn^{4+} ralentissent la chute de la viscosité.

Le comportement de la poudre de xanthane fournie par Fluka est assez différent de celui du CX12. Ce polymère semble mieux résister sur le long terme à l'acidité : à 2 %, à 1 %, à 0,5 %, à 0,2 %.

la solution Fluka perd environ 50 % de sa viscosité par rapport à la première mesure (contre 60 % pour le CX12), et à 1 %, la perte ne représente que 55 % (contre 75 % pour le CX12). De plus, les pentes des lois de puissance sont identiques à 1 et 2 %, alors que la décroissance de η était plus forte à 1 % dans le cas du CX12.

Enfin, la gélification de la solution par complexation ne met pas en jeu dans ce cas de cations trivalents (Sn^{4+} reste au degré d'oxydation +IV). Il semble donc que la gélification analogue obtenue en milieu cérique soit indépendante de la présence de Ce^{3+} et ne relève que de la forme oxydée tétravalente Ce^{4+} , en supposant que les mécanismes soient identiques pour les deux sels.

II.5. Conclusion de l'étude en milieu salin

II.5.1. Xanthane en présence de KCl et NaCl

Le comportement atypique du xanthane en milieu salin a été souvent décrit dans la littérature. Nous confirmons dans cette étude que, pour une concentration en polymère de 1 %, la solution se situe au-delà d'une valeur seuil en concentration en xanthane à partir de laquelle Dolz et al. observent une évolution de la viscosité en présence de sel opposée à celle des polyélectrolytes classiques en milieu dilué. La viscosité et le module de rigidité d'une solution de xanthane à 1 % augmentent asymptotiquement vers une valeur plateau lorsqu'on ajoute des concentrations croissantes en sel monovalent (KCl et NaCl)

II.5.2. Xanthane en milieu acide (HNO_3 et HBF_4)

En milieu acide 2 mol/kg, une nouvelle concentration seuil en polymère, située entre 1 % et 2 %, peut être invoquée. En dessous de ce seuil, la viscosité et le module de rigidité G^* de la solution diminuent avec le temps sous l'effet de l'hydrolyse acide. Au-delà de cette valeur seuil, G^* décroît alors que la viscosité s'accroît. L'hydrolyse acide est dans ce cas contrebalancée par des enchevêtrements provenant probablement des simples brins désordonnés, flexibles issus du dédoublement de la double hélice de xanthane, sur des portions limitées seulement. Il est également possible que les simples brins se connectent latéralement entre eux par interaction physique et augmentent la viscosité de la solution. La baisse de G^* liée au dédoublement de l'hélice ne serait pas compensée par l'association des simples brins libérés (qui augmenterait G^*), de sorte que globalement G^* diminue.

De plus, dans le cas des solutions de xanthane CX12 à 2 %, un palier en viscosité est observable en début de cinétique. Il peut être interprété comme un effet compétitif associé à l'apparition de nouvelles jonctions ou enchevêtrements créés par les simples brins, qui compenseraient l'hydrolyse acide. Par ailleurs, la substitution de HNO_3 par HBF_4 augmente fortement l'étendue du palier et en fait même apparaître un dans le cas de la solution à 1 %. La différence observée entre les deux acides pourrait provenir d'une spécificité de l'acide mais cette perspective reste à explorer, en précisant les cinétiques aux temps courts. Des mesures de masse moléculaire par diffusion de lumière statique auraient sans doute contribué à éclaircir cette situation.

Les décroissances de η et de G^* obéissent dans tous les cas à des lois de puissance. Les exposants obtenus sont très différents de ceux théoriquement prévus pour l'hydrolyse acide de molécules associées en double ou en triple brins mais la comparaison n'est pas appropriée dans la mesure où les viscosités de nos travaux ne sont pas des viscosités intrinsèques.

Enfin, la résistance de la matrice gélifiante aux temps très longs était plutôt inattendue compte tenu du fait que le réservoir en protons ne s'amenuise pas sur ces longues périodes (pH proche de zéro et identique sur plus de deux mois). L'existence de sites résistants à l'hydrolyse acide ou protégés par la conformation complexe du xanthane expliquerait ce comportement.

II.5.3. Xanthane en présence d'ions tétravalents (Ce^{4+} et Sn^{4+})

Lorsqu'on introduit un sel tétravalent, la complexation entre les cations et les groupements chargés ou polaires du polymère accroît significativement la viscosité de la solution. En l'absence d'acide, cette complexation induit une démixtion pour une forte concentration en Ce^{4+} ou en Sn^{4+} (1 mol/kg). Cette démixtion se produit aussi pour de faibles concentrations (exemple : 0,005 mol/kg). En présence d'acide (2 mol/kg) par contre, un gel très visqueux se forme à la fois dans le cas de Ce^{4+} et de Sn^{4+} . La séparation de phase ne se produit plus à pH très acide car le mécanisme de complexation ne peut impliquer que des groupements polaires, non-ionisés du polymère dans les sphères de coordination des cations tétravalents. L'intensité de ces interactions ion-dipôle est plus faible que celle des interactions électrostatiques établies entre deux charges de signe opposé. La structure formée, plus hydrophile, reste alors soluble et confère à la solution une viscosité accrue.

Le caractère oxydant du Ce^{4+} provoque une diminution linéaire de la viscosité de la solution en fonction du temps. La variation en loi de puissance caractéristique de l'hydrolyse acide du xanthane est masquée totalement par un mécanisme d'oxydoréduction prépondérant. La dégradation est par ailleurs plus rapide pour les solutions plus concentrées en polymère.

La substitution de Ce^{4+} par Sn^{4+} a permis de montrer que le gain en viscosité est issu d'un mécanisme de complexation impliquant les entités tétravalentes seulement. La loi de puissance associée à l'hydrolyse acide réapparaît dès lors qu'aucun élément fortement oxydant ne se trouve en solution.

III. PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DU XANTHANE

Nous venons de voir dans l'étude rhéologique que la présence d'un sel, monovalent ou tétravalent, modifiait profondément le comportement rhéologique d'une solution concentrée de xanthane. Ce polymère est en effet très sensible à son environnement électrostatique, ce qui est caractéristique des polyélectrolytes. Les charges qu'ils portent dans son motif mais aussi l'ensemble de ses groupements polaires sont à l'origine des interactions physiques qui gouvernent l'organisation inter- et intra-moléculaire du polymère. Le groupement pyruvate influence notablement la température de transition ordre-désordre par exemple : la présence d'une charge supplémentaire dans le motif déstabilise la structure ordonnée du xanthane du fait des répulsions électrostatiques avec le groupement glucuronique et abaisse ainsi T_m . La précipitation en présence de sels tétravalents résulte de fortes interactions électrostatiques entre les dérivés carboxyliques du motif et des cations dont la densité de charge est élevée.

La détermination des degrés de substitution revêt donc un intérêt non-négligeable dans l'analyse du comportement du polymère en solution. Par un dosage potentiométrique, les degrés de substitution des acides glucuronique et pyruvique peuvent être obtenus simultanément. Le degré de substitution du groupement ester acétate sera déterminé par RMN du proton.

III.1. Potentiométrie

III.1.1. Généralités, définitions

III.1.1.1. Condensation de Manning

Un polyélectrolyte est un polymère possédant des charges le long de sa chaîne macromoléculaire. La distribution spatiale de ces charges le long de la chaîne et en particulier la densité linéaire de charge du polymère jouent un rôle déterminant dans le comportement du polymère en solution. Manning a introduit le paramètre de densité linéaire de charge ξ (sans dimension) [44] :

$$\xi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_o k_b T b} = \frac{l_b}{b}$$

avec :

- e : charge de l'électron
- ϵ_r : constante diélectrique relative ($\epsilon_r = 78,5$ pour H_2O à $25^\circ C$)
- ϵ_o : permittivité diélectrique du vide
- k_b : constante de Boltzmann
- T : température
- b : quotient du nombre total de charges de la chaîne par la longueur bout-à-bout du polymère (dans sa configuration la plus étendue), ou espacement moyen des charges
- l_b : longueur de Bjerrum

Selon Manning, lorsque le paramètre de densité de charge ξ est supérieur à 1, dans le cas d'une solution diluée de polyélectrolyte, un phénomène dit de « condensation » des contre-ions a lieu sur une partie des sites ionisés du polyélectrolyte jusqu'à ce que la valeur de ξ soit ramenée à 1 (abaissement de la densité linéaire de charge). Dans ce cas, seule une fraction des contre-ions des groupes chargés du polymère reste mobile, quoiqu'en interaction électrostatique avec le polyélectrolyte. L'autre fraction est considérée comme appariée à des sites natifs non-localisés dont elle annihile la charge (paires d'ions). La concentration en contre-ions mobiles est alors c_p/ξ , si c_p est la concentration en groupe chargé sur la chaîne. Si une concentration en sel monovalent c_s a été ajoutée au milieu, la concentration en ions mobiles est : $c_p/\xi + 2c_s$ ($\xi > 1$).

Lorsque ξ est inférieur à 1, tous les contre-ions du polymère sont mobiles et sont soumis au champ électrostatique résultant de l'ensemble des sites ionisés du polymère. Ils peuvent être traités dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel relative aux solutions ioniques mettant en jeu des entités de faible masse moléculaire. La concentration en ions mobiles est : $c_p + 2c_s$ ($\xi < 1$).

III.1.1.2. Constante de dissociation d'un polyacide monofonctionnel

La constante de dissociation d'un monoacide est une constante spécifique de la fonction acide considérée. Si A^- représente la fonction acide dissociée et AH la forme conjuguée protonée, la constante d'équilibre K_a d'une réaction acido-basique s'écrit, en négligeant les coefficients d'activité :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

et la constante de dissociation pK_a :

$$pK_a = -\log K_a$$

La constante de dissociation dépend de la température et de la concentration en sel du milieu essentiellement.

Lorsque plusieurs fonctions acides sont proches, leurs propriétés acides se trouvent modifiées par la présence de leurs voisins immédiats. Le potentiel électrostatique subi par un proton au voisinage du groupement chargé n'est plus le résultat de l'action d'un seul site négatif, il résulte de la coopérativité des sites entre eux. Le proton se trouve dans un champ électrostatique d'autant plus intense que le nombre de sites chargés négativement est grand, à pH fixé.

Dans le cas d'un polyacide, la valeur du pK_a d'un groupement acide n'est plus une constante fixée par la température essentiellement mais dépend du degré de dissociation α de l'ensemble des fonctions acides portées par le polymère. Lors d'un dosage potentiométrique, le pK_a du groupement va être modifié pour chaque valeur de α , selon la relation de Henderson-Hasselbalch :

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha}{(1-\alpha)}, \text{ avec } \alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]}$$

Ainsi, lorsque α vaut 0,5, $\text{pH} = \text{pK}_a$.

A un pH donné, donc à une valeur de α donnée, un acide individuel pris dans l'ensemble des sites acides du polyacide aura un pK_a moyen, constant, donnée par la relation ci-dessus. La macromolécule constitue, en termes de propriétés acides, une entité différente à chaque valeur de α et dont le pK_a est donnée par cette relation.

La variation du pK_a avec α est liée au potentiel électrostatique $\psi(\alpha)$ créé en un point au voisinage du polymère par l'ensemble des charges du polyacide par la relation [45] :

$$\text{pK}_a(\alpha) = \text{pK}_o + \Delta \text{pK}_a(\alpha) = \text{pK}_o + 0,434 \frac{e \psi(\alpha)}{k_b T}$$

où pK_o est la constante de dissociation intrinsèque du polyacide. C'est la constante de dissociation du polyacide lorsqu'on extrapole la valeur du pK_a à $\alpha = 0$ ($\lim_{\alpha \rightarrow 0} \psi(\alpha) = 0$).

Autrement dit, c'est une caractéristique du groupe acide constitutif du poly(mono)acide. Les autres groupes n'interagissent pas électrostatiquement avec lui car ils sont totalement neutralisés.

III.1.1.3. Cas d'un polyacide possédant deux groupements acides distincts

Le xanthane possède dans son motif un nombre de charges compris entre zéro et deux (cf. paragraphe I.1.4). Deux groupes acides distincts sont présents dans le motif à des degrés de substitution différents. Ce sont tous les deux des dérivés de l'acide carboxylique (R-COOH) :

- groupement acide glucuronique, $\text{pK}_a = 3,22$ (à 25°C) [46]
- groupement acide pyruvique, $\text{pK}_a = 2,49$ (à 25°C) [47]

L'expression du $\text{pK}_a(\alpha)$ dans ce cas est la même que celle d'un poly(mono)acide vu précédemment. La signification de pK_o est toutefois différente. Selon Paoletti et al. [48], pK_o est représentatif d'une constante de dissociation intrinsèque associée à l'acidité d'un mélange des deux fonctions acides, à un α donné, « en l'absence d'effets polyélectrolytiques ». La valeur de pK_o dépend de α et son expression généralisée à N fonctions acides de pK_o différents est, selon Porasso et al. [49] :

$$pK_o(\alpha) = pK_o^i + \log \left[\frac{\alpha_i}{(1-\alpha_i)} \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \right] \text{ avec } i = 1, 2, \dots, N$$

α_i est le degré de dissociation associé à une fonction acide i : $\alpha = \sum_i x_i \alpha_i$

x_i est la fraction molaire de la fonction i .

III.1.2. Titration potentiométrique du polyacrylate de sodium (PANa)

L'objet des titrations préliminaires du PANa est de s'assurer de la validité de la méthode expérimentale utilisée à partir d'une macromolécule abondamment étudiée dans la littérature, pour que l'on puisse ensuite l'appliquer au cas plus complexe du xanthane.

III.1.2.1. Description du protocole expérimental

Deux polyacrylates de sodium de masses différentes ont été étudiés :

- $M_w = 15\,000$ g/mol, fourni par Aldrich chemicals¹⁴, en solution concentrée (35 %)
- $M_w = 170\,000$ g/mol, fourni par Fluka Biochemika¹⁵, en poudre (taux d'humidité : 15 %)

Le polymère est dilué ou solubilisé dans de l'eau purifiée par un dispositif UHQ MKII commercialisé par Elga parvenant à des conductivités inférieures à 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Après plusieurs heures d'agitation magnétique, une solution de NaCl est ajoutée pour ajuster la force ionique du milieu à la valeur souhaitée. Enfin, après quelques heures à nouveau d'homogénéisation, une solution de NaOH normalisée est introduite pour fixer le pH aux alentours de 11-12 (concentration en NaOH de 0,01 mol/l). A ces valeurs de pH, tous les sites du polymère sont ionisés. Homogénéisation et titration ont été effectuées sous un flux d'azote.

L'appareillage utilisé pour la titration est un injecteur programmable Metrohm Titrino GPD 751, disposant d'une électrode combinée couvrant une gamme de pH comprise entre 0 et 14. L'intervalle de temps entre deux injections et la quantité de titrant injectée sont asservis à la stabilité du pH. Ce temps peut être de plusieurs minutes à proximité des points d'équivalence et la quantité injectée de quelques dizaines de microlitres ($\pm 5 \mu\text{l}$).

¹⁴ Numéro CAS : 9003-04-7 ; référence Aldrich Chemicals : 41,603-7.

¹⁵ Même numéro CAS ; référence Fluka Biochemika : 81138.

La solution titrante est une solution de HCl normalisée 1 mol/l ne contenant pas de NaCl. La dilution provoquée par l'introduction du titrant abaisse la concentration en NaCl de la solution de moins de 10 % en fin de titration ; nous avons négligé son incidence.

Une autre solution est préparée avec les mêmes concentrations de NaCl et de NaOH mais sans polymère. Le dosage préalable de cette solution permet de soustraire au dosage de la solution de polymère la contribution à la titration purement liée au solvant. La différence de volume de titrant entre les deux solutions pour un pH donné est attribuée à la reprotonation du polyélectrolyte.

III.1.2.2. Résultat expérimental en l'absence de NaCl

En l'absence de NaCl, la force ionique du milieu est due à la présence de la base forte NaOH (0,010M) et au polyélectrolyte. La contribution des sites ionisés du polyacrylate de sodium est en effet non-négligeable. Pour la solution de PANa considérée (concentration en polymère : 7,14 g/l), il faut prendre en compte la condensation de Manning ($b = 0,25$ nm et $\xi = 2,86$). La concentration en sites ionisés du polyélectrolyte¹⁶ est ainsi abaissée à :

$$\frac{7,14 \text{ g/l}}{94 \text{ g/mol}} \times \frac{1}{2,86} = 0,027 \text{ mol/l}$$

La contribution du polymère à la force ionique totale de la solution est légèrement supérieure à celle de la soude :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = 0,5 * [(2 * 0,01) + (1 * 0,027)] = 0,01 + 0,0135 = 0,0235 \text{ mol/l}$$

La figure B-III-1 représente la courbe de titration de la solution de polyacrylate de sodium (masse moléculaire : 15 000 g/mol, concentration 7,14 g/l) sans NaCl, et celle du solvant seul. Le titrant injecté (HCl 1 M) neutralise d'abord la base la plus forte du milieu, la soude. La neutralisation des sites carboxyliques du polymère intervient lorsque les deux courbes se séparent (à partir de pH = 9) : la différence de volume de titrant ΔV est attribuée au dosage de ces sites.

¹⁶ Masse moléculaire du motif acrylate de sodium : 94 g/mol.

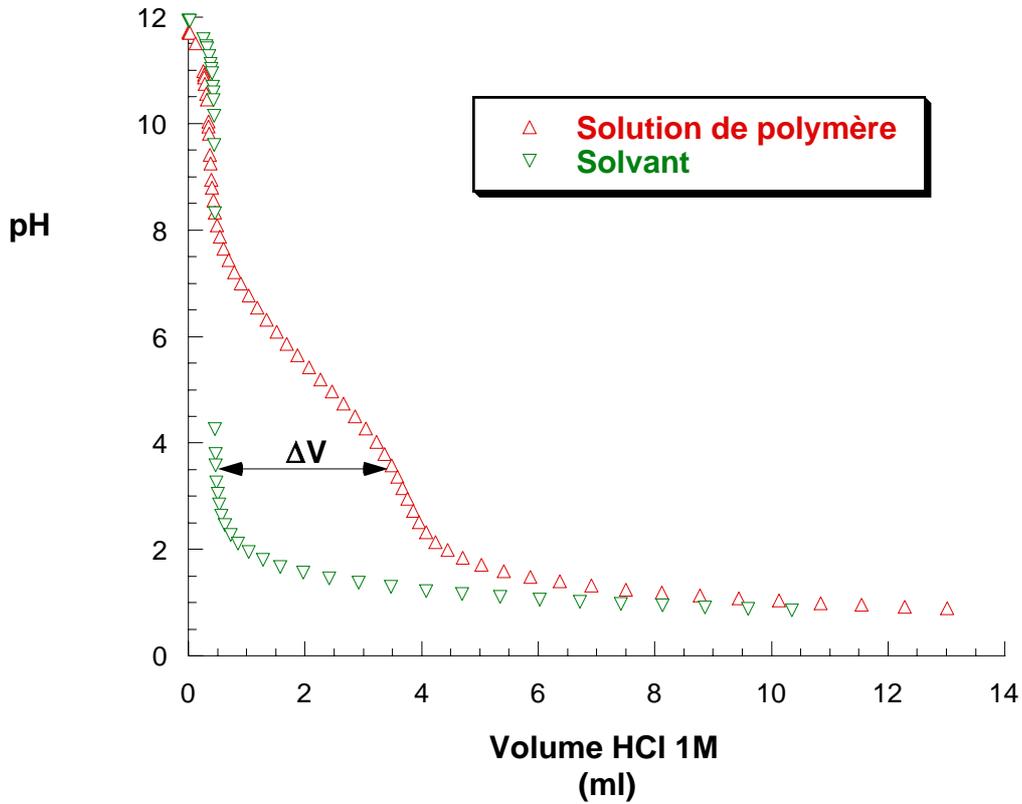


Figure B-III-1 : titration du solvant puis de la solution de polymère en l'absence de NaCl ; la différence de volume de titrant injecté ΔV , à un pH donné, correspond au dosage du polymère

La représentation de la dérivée de ΔV par rapport au pH permet de faire apparaître clairement le pK_a du polyacide à $\alpha = 0,5$ (cf. figure B-III-2). Les valeurs expérimentales ont été ajustées par la gaussienne suivante :

$$\frac{d(\Delta V)}{d(pH)} = 0,89 * \exp(-(pH - 5,24)^2 / 5,21)$$

L'intégrale de cette gaussienne correspond au volume total d'acide chlorhydrique nécessaire pour titrer l'ensemble des sites acides du polyélectrolyte (cf. figure B-III-2).

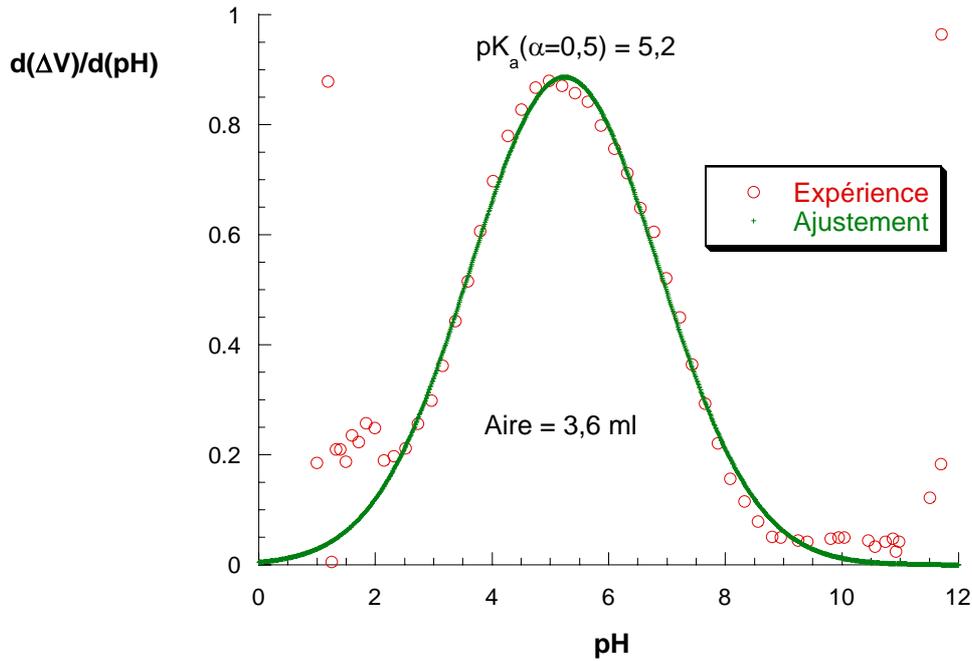


Figure B-III-2 : détermination du volume de titrant nécessaire à la reprotonation de l'ensemble des sites acides du polyacrylate de sodium en l'absence de sel

La solution contient 0,357 g de polymère, La masse d'un motif de polyacrylate de sodium est 94 g/mol. Chaque motif porte en théorie un seul site acide, donc le nombre d'équivalent théorique est : $0,357 / 94 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ équiv.

Expérimentalement, on obtient le nombre d'équivalent suivant : $3,6 \cdot 10^{-3}$ équiv (aire du pic multiplié par le titre en HCl). L'écart observé (5 %) peut être attribué en partie à l'erreur expérimentale mais aussi aux imperfections liées à la synthèse du polymère (les motifs terminaux des chaînes peuvent différer du motif principal et ne pas porter de charge) ou à l'incertitude sur l'hydratation du polymère spécifiée par le fournisseur.

Le pK_a de l'acide acrylique est 4,25 à 25°C. Il existe une différence importante entre les acidités du monomère et du polymère. Elle peut s'expliquer d'une part par l'absence de double-liaisons dans le motif du polymère (l'acidité la plus proche de celle du motif est donc théoriquement celle de l'acide acétique, $\text{pK}_a = 4,75$), et d'autre part par l'interaction des sites ionisés entre eux lorsque les charges ne sont pas suffisamment écrantées par le sel.

L'évolution du pK_a en fonction du degré de dissociation α (avec $\alpha = 1 - \beta$, où β , le paramètre pertinent de nos expériences, est le degré de neutralisation) est représenté sur la figure B-III-3. L'allure en « S » inversé de la courbe $\text{pK}_a = f(\alpha)$ est fréquemment observé lors de la titration du polyacrylate de sodium [50].

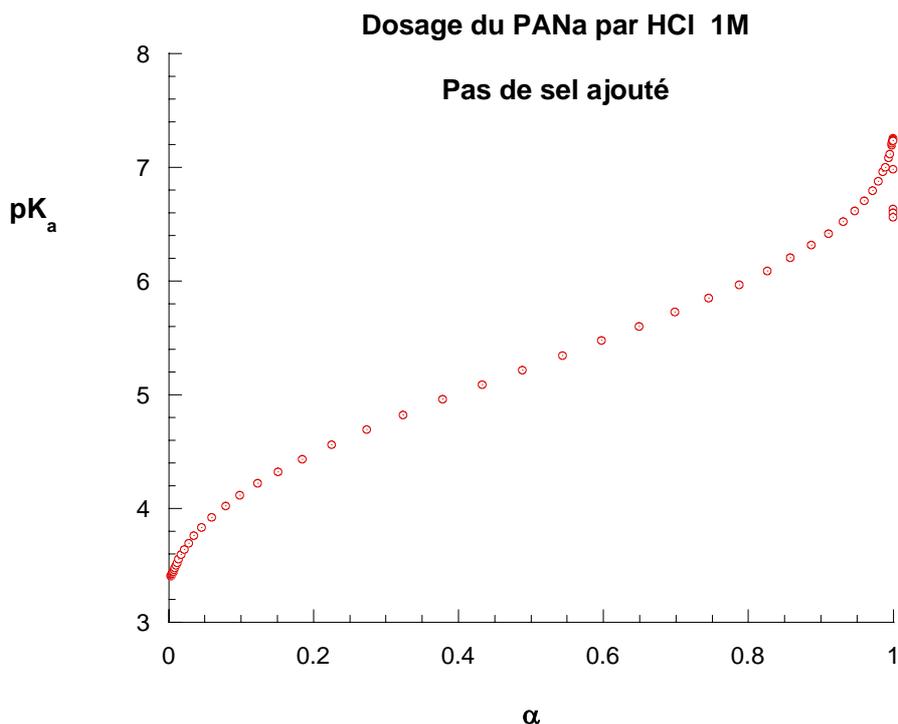


Figure B-III-3 : évolution du pK_a du PANa ($c = 7,14 \text{ g/l}$) en fonction de α en l'absence de NaCl

On retrouve la valeur $pK_a = 5,2$ pour $\alpha = 0,5$. C'est un pK_a moyen que l'on reportera dans la suite à titre de comparaison. La courbe expérimentale obtenue satisfait la relation empirique de Henderson-Hasselbalch modifiée [22] pour $0,1 < \alpha < 0,9$:

$$pH = pK_m + n \log \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$$

Le coefficient n rend compte du « caractère polyélectrolyte » d'un polyacide dans un solvant donné. Si cette constante est égale à 1, on retrouve la situation d'un monoacide. Dans le cas du PANa sans ajout de sel, n est égal à 2,2 (cf. figure B-III-4), valeur proche de celles reportées par Dupont [51], 2,5 et 2,8. Le pK_a moyen, noté pK_m , correspond à la valeur du pK_a pour $\alpha = 0,5$. Par ailleurs, la valeur du pK_a intrinsèque du PANa (notée pK_o , c'est-à-dire $pK_a^{\alpha=0}$) s'obtient par extrapolation de la partie linéaire de $pK_a = f(\alpha)$ à $\alpha = 0$, les pK_a aux valeurs de α inférieures à 0,1 n'étant pas considérés en raison de l'erreur expérimentale commise dans ce domaine-là. On trouve en l'absence de sel : $pK_o = 3,9$.

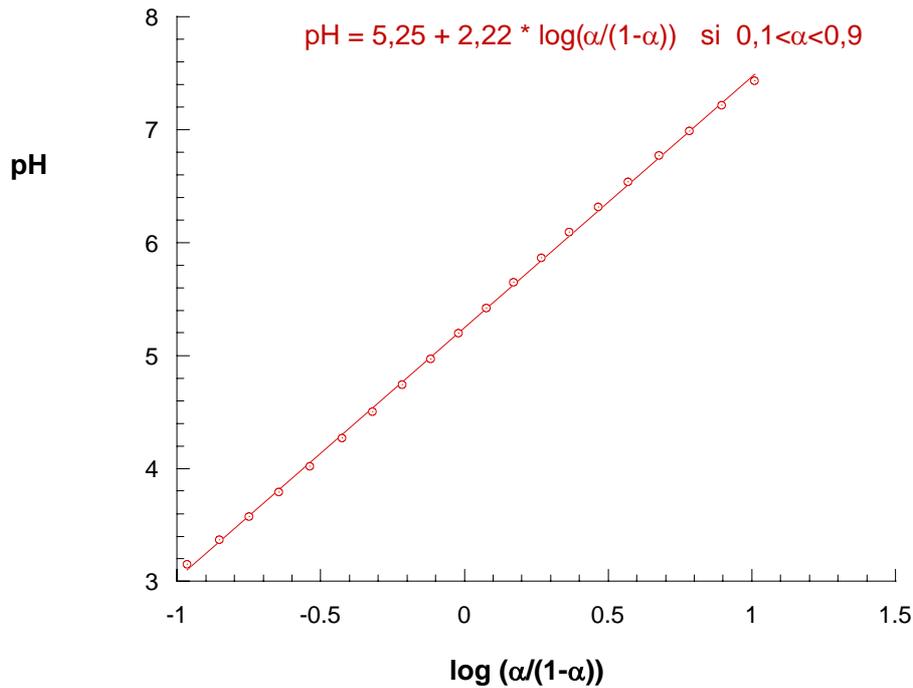


Figure B-III-4 : ajustement linéaire du pH en fonction de $\log(\alpha/(1-\alpha))$ pour $0,1 < \alpha < 0,9$ pour la détermination du coefficient n relatif à la force de l'effet polyélectrolyte du polyacide

III.1.2.3. Résultats expérimentaux en présence de NaCl

L'introduction d'un sel monovalent tel que NaCl va modifier l'acidité des sites ionisés du polyacide. La concentration élevée en ions Na^+ au voisinage des carboxylates réduit statistiquement celle des protons¹⁷. Le déplacement d'un ion sodium par un proton s'effectuera à des valeurs de pH plus basses. Le décalage du pK_a moyen ($\alpha = 0,5$) vers la gauche (donc vers les pK_a acides) observable sur la figure B-III-5 illustre cet effet de sel.

Les paramètres physico-chimiques déduits des courbes $\text{pK}_a = f(\alpha)$ et $\text{pH} = f(\log(\alpha/(1-\alpha)))$, non-représentées, sont rassemblés dans le tableau B-III-1. Plusieurs remarques peuvent être formulées. Tout d'abord, on observe qu'une concentration en NaCl de 0,01 M n'influe pas (ou très peu) sur les propriétés acido-basiques du PANa en raison d'une force ionique supplémentaire résultant de l'ajout de NaCl plus faible que celle induite par le polyélectrolyte lui-même.

¹⁷ La concentration locale en ions Na^+ au voisinage du squelette macromoléculaire, statistiquement très supérieure à celle des protons, stabilise davantage le carboxylate ionisé qu'en absence de sel. L'activité du proton et la vitesse de reprotonation sont ainsi réduites. La constante thermodynamique de protonation est égale au quotient de la vitesse de protonation par la vitesse de déprotonation. A très forte salinité, la diminution de l'activité de l'eau affecte la vitesse de déprotonation, le proton ne pouvant diffuser que par sauts d'une structure d'accueil H_3O^+ , $3\text{H}_2\text{O}$ à une autre, vicinale.

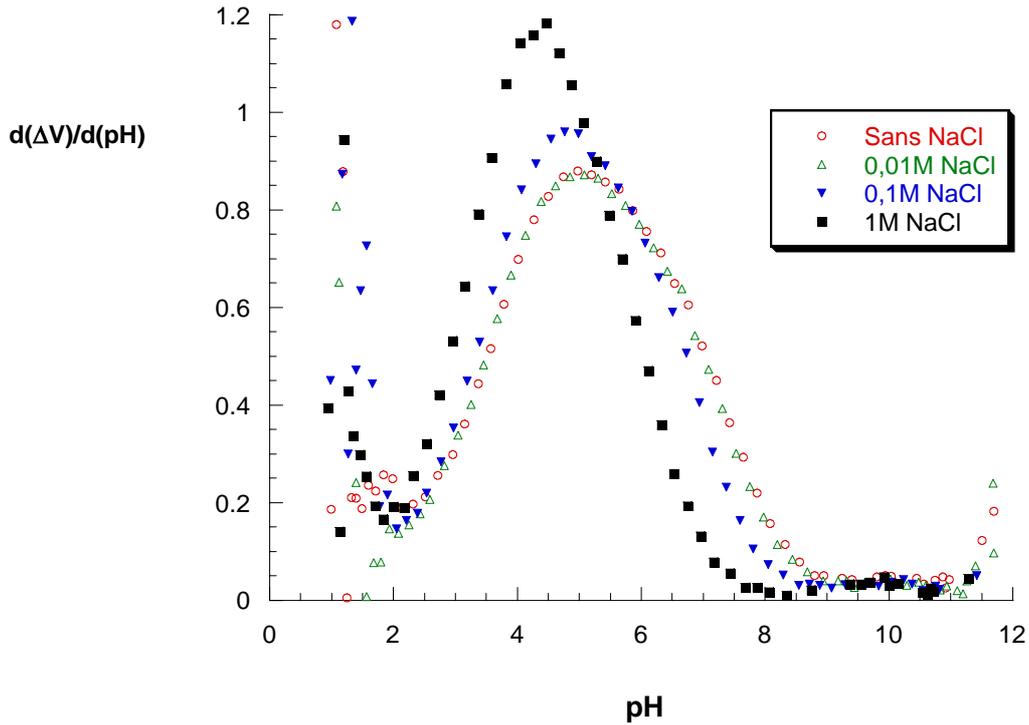


Figure B-III-5 : déplacement du pK_a moyen du PANa ($M_w = 15\,000$ g/mol) vers les valeurs acides lors d'une augmentation de concentration en sel (NaCl)

| | Sans sel ajouté | 0,01 M NaCl | 0,1 M NaCl | 1 M NaCl | 1 M NaCl |
|--|-----------------|-------------|------------|----------|----------|
| M_w du polymère (g/mol) | 15 000 | 15 000 | 15 000 | 15 000 | 170 000 |
| Masse de polymère (g) | 0,357 | 0,354 | 0,354 | 0,357 | 0,240 |
| Concentration en PANa (g/l) | 7,14 | 7,07 | 7,07 | 7,14 | 0,96 |
| ΔV_{total} théorique (ml) | 3,80 | 3,77 | 3,77 | 3,80 | 2,55 |
| ΔV_{total} expérimental (ml) | 3,60 | 3,55 | 3,52 | 3,54 | 2,53 |
| écart expérimental (%) | 5,3 | 5,8 | 6,6 | 6,8 | 0,8 |
| pK_0 (pK_a extrapolé à $\alpha = 0$) | 3,92 | 3,92 | 3,89 | 3,71 | 3,87 |
| ΔpK_a maximal ¹⁸ | 3,85 | 3,67 | 2,89 | 1,65 | 1,60 |
| pK_m (pK_a à $\alpha = 0,5$) | 5,25 | 5,20 | 4,97 | 4,44 | 4,58 |
| n | 2,22 | 2,17 | 1,97 | 1,65 | 1,63 |

Tableau B-III-1 : paramètres déterminés lors de la titration des échantillons de PANa en fonction de la salinité

¹⁸ ΔpK_a maximal : valeur de la différence entre le pK_a maximal et le pK_a minimal.

La valeur du pK_a intrinsèque, pK_o , est peu sensible à la salinité. Il diminue faiblement et logiquement dans le sens des pK_a acides puisque la forte concentration des ions Na^+ rend le groupement plus acide. Signalons que les deux courbes relatives à la concentration 1 M en sel présentent une augmentation du pK_a lorsque α tend vers zéro. Pour les autres salinités, le pK_a diminue continument lorsque α tend vers zéro.

La valeur de ΔpK_a maximal est plus importante en l'absence de sel. Cet effet résulte de l'écrantage des interactions entre proches voisins lorsque la quantité de sel est grande. Ces interactions varient en $\exp(-\kappa.r)/r$ en présence de sel et en $1/r$ en l'absence de sel [52] (κ étant l'inverse de la longueur de Debye¹⁹). Dans le premier cas, un groupement acide sera moins sensible à une variation de son environnement électrostatique, autrement dit à une variation de α , car la portée des interactions est considérablement réduite.

La diminution de l'indice n lorsque la salinité augmente traduit une baisse de la force de l'effet polyélectrolyte et résulte comme expliqué précédemment de l'écrantage des charges du polyélectrolyte par une atmosphère ionique dense. La distance d'interaction diminuant, la coopérativité entre sites chargés du polymère se trouve réduite.

III.1.3. Titration potentiométrique du xanthane

Le même protocole expérimental a été appliqué à des solutions de xanthane CX12. Les volumes de solution ont été augmentés pour obtenir suffisamment d'équivalents H^+ en solution sans qu'une trop forte viscosité allonge les temps de mélange. La concentration en polymère des différentes solutions dosées est comprise entre 0,1 % et 0,2 %. La solubilisation du CX12 dans de l'eau ultra-pure nécessite une nuit entière avant ajustement de la concentration en sel par une solution de NaCl. L'introduction de la soude permettant la dissociation de toutes les fonctions acides du polymère est effectuée après plusieurs heures d'agitation.

La solution titrante ne contient pas de NaCl ici non plus. La dilution provoquée entraîne une variation de la concentration en NaCl atteignant 4 % à 6 % en fin de titration, elle est négligée.

¹⁹ $\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 N_a I}{4\pi\epsilon_r \epsilon_o k_b T}$ avec I , la force ionique du milieu, N_a , le nombre d'Avogadro ; les autres paramètres sont définis au paragraphe III.1.1.1. Toutes les unités doivent être exprimées dans le système international (SI).

III.1.3.1. Résultats expérimentaux

Trois solutions de CX12 ont été dosées par potentiométrie à des forces ioniques croissantes : sans ajout de NaCl, en présence de NaCl 0,5 M et de NaCl 1 M. La figure B-III-6 présente les courbes potentiométriques obtenues en présence de 0,5 M NaCl.

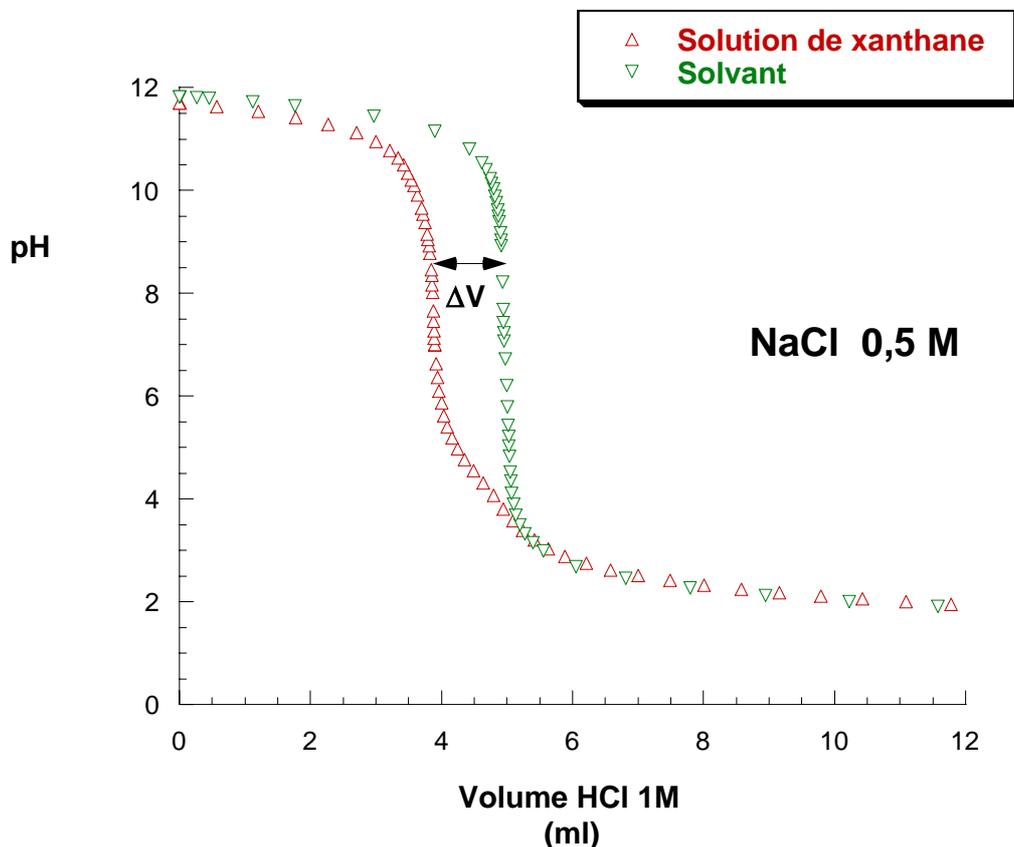


Figure B-III-6 : courbes potentiométriques d'une solution de xanthane CX12 en présence de 0,5 M NaCl et du solvant seul

Le décalage entre les deux courbes au début de la titration résulte d'une consommation par le milieu d'ions OH^- . Une partie des OH^- consommés ont pu effectivement hydrolyser la fonction acétate du motif mais cette éventualité ne justifie que partiellement le décalage des courbes. Il faut tenir compte par ailleurs de l'acidité de certaines fonctions alcools présentes dans les carbohydrates, dont le pK_a est proche de 12, ce qui est une valeur faible pour un alcool [53] (le pK_a des alcools aliphatiques se situent plutôt autour de 15). Une fraction des fonctions alcools du motif du xanthane serait ionisée à $\text{pH} = 12$ et induirait un abaissement de pH de la solution par rapport au solvant seul, c'est-à-dire une consommation d'ions OH^- supplémentaires.

Le motif du xanthane contient deux types de groupements acides monovalents dérivés de l'acide carboxylique. En absence de sel, le dosage fait apparaître deux pics distincts, dont les intensités sont très différentes. Celui observé à pH acide (3,4) correspond probablement au dosage d'un mélange des sites pyruvique et glucuronique présents dans le motif.

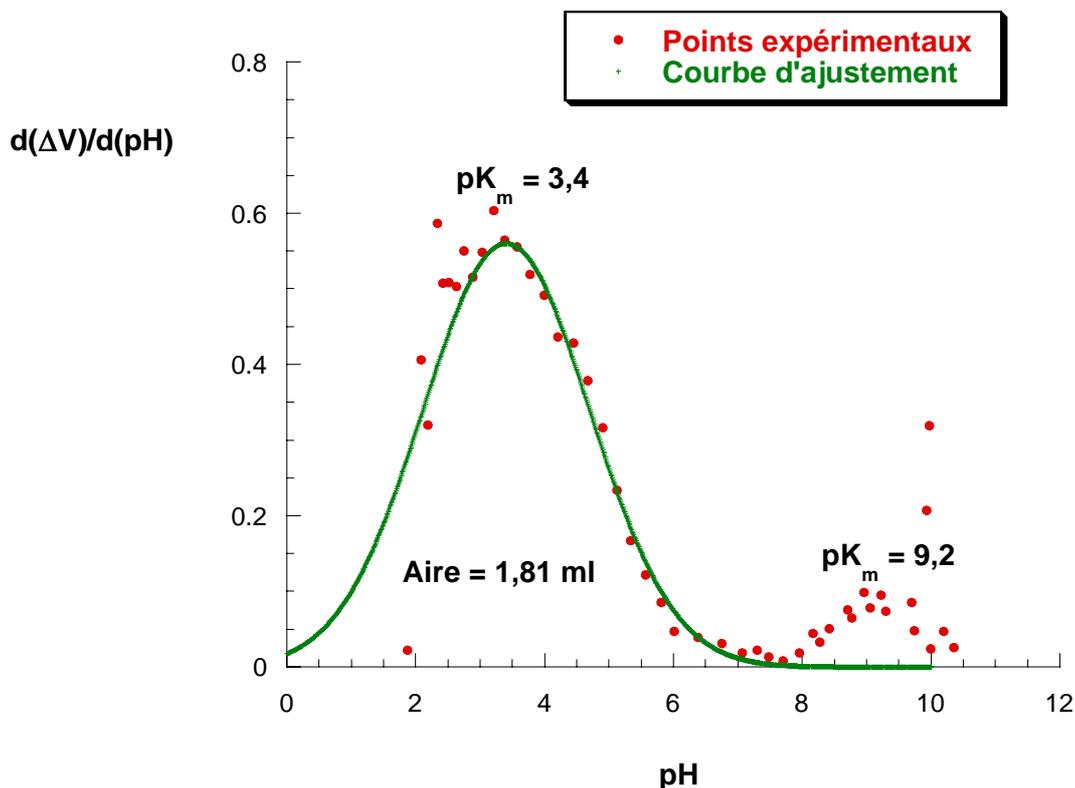


Figure B-III-7 : variation du volume de solution titrante nécessaire à la neutralisation des sites acides du xanthane en fonction du pH

Le pic centré sur une valeur de pH d'environ 9,2 résulte de la présence de protéines liées à la macromolécule de xanthane. Les différentes étapes du procédé de fabrication du xanthane (cf. paragraphe I.1.3) permettent d'éliminer les débris cellulaires et les protéines non-liées au polymère mais la présence d'une quantité de protéines résiduelles peut être mise en évidence par spectrophotométrie UV (absorption à $\lambda \approx 260$ nm).

Lorsqu'on augmente fortement la force ionique, le pic acide se dédouble. Une distribution bimodale en acidité apparaît avec deux pK_a distincts majoritaires (2,3 et 4,3) et toujours un pK_a basique minoritaire, attribué aux protéines liées au polymère. Les pics acides peuvent être ajustés par une somme de deux gaussiennes centrées sur les valeurs de pH 2,3 et 4,3.

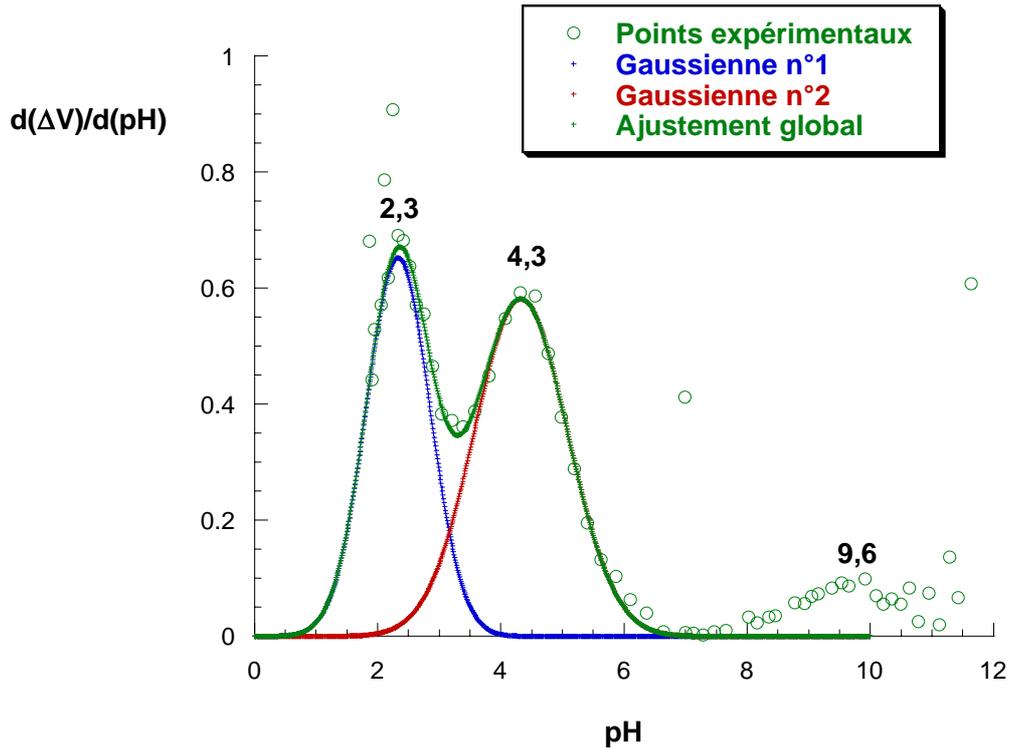


Figure B-III-8 : dédoublement du pic acide ($\text{pK}_a = 3,4$ à $\alpha = 0,5$) en deux acidités distinctes centrées sur les valeurs de pH 2,3 et 4,3 à des valeurs de α respectives de 0,25 et 0,75

Il existe une incertitude expérimentale relativement élevée pour les pH acides (valeurs de α tendant vers zéro), qui se traduit par une dispersion des points en dessous de $\text{pH} = 2$. Nous avons considéré la partie expérimentale concernant les $\text{pH} > 2,3$ pour ajuster la double gaussienne. En appliquant cette méthode en absence et en présence de sel, on trouve par intégration des pics un nombre d'équivalent par gramme de polymère similaire (cf. tableau B-III-2).

III.1.3.2. Interprétation des données expérimentales

Le dédoublement du pic obtenu en l'absence de sel s'effectue de façon équidistante de part et d'autre du pK_m . Il est remarquable en effet que les nouveaux pics se situent à des valeurs de α de 0,25 ($\text{pH} \approx 2,3$) et 0,75 ($\text{pH} \approx 4,3$), symétriques par rapport à l'axe du pK_m obtenu sans sel ($\alpha = 0,5$, $\text{pH} = 3,4$). Dans un premier temps, nous avons attribué arbitrairement le pic le plus acide au groupement pyruvique étant donné que le pK_a du monomère pyruvique (2,49) est le plus proche du pH associé au maximum du pic, et le deuxième pic, moins acide, au groupement glucuronique (pK_a du monomère = 3,22). Il est cependant évident que l'on ne peut pas raisonner sur les pK_a des monomères isolés parce qu'ils sont très proches dans le motif et qu'ils interagissent entre eux électrostatiquement. Les pK_a recensés dans la littérature sont de plus généralement mesurés

dans l'eau, sans addition de sel. La portée de l'interaction électrostatique décrite par Debye en présence de 0,5 M en sel est $\kappa^{-1} = 0,43$ nm. La taille d'un motif de xanthane dans sa configuration la plus étendue est 1,03 nm. On peut donc considérer, dans l'hypothèse où il existe bien deux sites chargés par motif uniformément répartis, qu'un acide interagit uniquement avec ses deux voisins immédiats, dans ces conditions de salinité. Mais ces deux voisins interagissent aussi avec leurs deux premiers voisins et ainsi de suite. Il n'est donc théoriquement pas possible de distinguer deux types d'acidité du fait de cette coopérativité des sites. Si l'on suppose maintenant que ces deux acides ne soient pas uniformément répartis mais qu'ils soient plus proches l'un de l'autre²⁰ dans un même motif, on peut alors estimer que chaque motif est indépendant électrostatiquement de ses voisins. Le dédoublement du pic en deux acidités, l'une plus forte, l'autre plus faible, peut alors s'expliquer par une analogie avec le comportement d'un diacide tel que l'acide malonique²¹. Ce diacide parfaitement symétrique dans l'espace présente deux sites carboxyliques dont l'acidité est très différente du fait de leur proximité ($pK_a^1 = 2,8$ et $pK_a^2 = 5,7$ dans H_2O à $25^\circ C$). La macromolécule se comporterait donc comme une succession de n dimères n'interagissant pas entre eux électrostatiquement. Cet aspect sera discuté à nouveau au paragraphe III.3.2 lors du calcul du degré de substitution des diverses fonctions du motif du xanthane.

En portant la concentration en NaCl à 1 M, le même phénomène est observable avec un léger décalage du pic le plus acide vers les pK_a acides (2,2 au lieu de 2,3). Le nombre d'équivalent dosé expérimentalement est par contre supérieur à celui dosé à 0,5 M en NaCl. L'erreur expérimentale est aussi plus grande dans ce cas à faible taux de dissociation α .

²⁰ La distance séparant les deux sites acides dans le motif (ou plutôt leur projection dans le motif puisqu'ils sont situés sur les cycles de la ramification) doit être inférieure à $1,03 - (2 \cdot 0,43) = 0,17$ nm pour que les rayons d'action de leurs potentiels ne chevauchent pas ceux du motif voisin.

²¹ Acide malonique ou acide 1,3-propanedioïque : $HOOC-CH_2-COOH$.

| | Sans ajout de NaCl | 0,5 M NaCl 1 ^{er} essai | 0,5 M NaCl 2 ^{ème} essai | 0,5 M NaCl 3 ^{ème} essai | 1 M NaCl |
|---|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Volume de solution dosé (ml) | 500 | 250 | 500 | 500 | 500 |
| Masse de polymère (g) | 0,900 | 0,567 | 0,945 | 0,900 | 0,900 |
| N ^{bre} d'équivalent H ⁺ / g CX12 | 2,01.10 ⁻³ | 1,98.10 ⁻³ | 2,07.10 ⁻³ | 1,96.10 ⁻³ | 2,51.10 ⁻³ |
| Gaussienne n°1 (pK _a à α = 0,25) | 3,4 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,2 |
| Gaussienne n°2 (pK _a à α = 0,75) | | 4,3 | 4,3 | 4,3 | 4,2 |
| Pic « protéines » | 9,2 | 9,5 | 9,6 | 9,1 | 9,2 |

Tableau B-III-2 : titration par HCl 1 M des solutions de CX12 en fonction de la salinité

Les courbes pK_a = f(α) sont singulièrement affecté par la présence du sel. L'allure de la courbe en absence de sel s'apparente à celle obtenue dans le cas du PANa : une forme en « S » inversé aussi, mais moins prononcée. Par contre, les fortes concentrations en NaCl induisent une allure en « S » normal cette fois, très prononcée (cf. figure B-III-9).

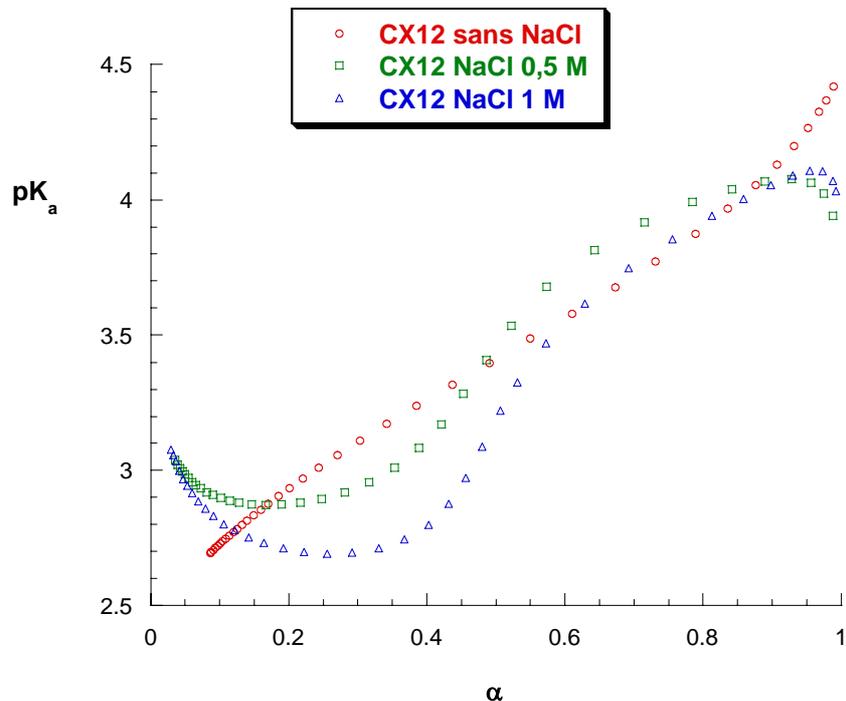


Figure B-III-9 : courbes pK_a = f(α) en forme de « S » en présence de sel et en « S inversé » en l'absence de sel

La remontée du pK_a lorsque α tend vers zéro pour les concentrations en sel élevées (qui avait aussi été observée lors de l'étude du polyacrylate) ne semble pas avoir de signification physique : le potentiel électrostatique au voisinage du polymère devrait augmenter avec le degré de dissociation, et donc $\Delta pK_a(\alpha) = 0,434 \frac{e \psi(\alpha)}{k_b T}$ devrait aussi augmenter²². Cette relation semble être très approximative aux bornes de l'intervalle en α [0,1]. La figure B-III-1 montre toutefois que l'erreur commise sur ΔV lorsque $pH \leq 1$ est grande : une infime variation du pH implique de grandes variations de ΔV . Le même schéma se reproduit pour le xanthane mais lorsque $pH \leq 2$, à des valeurs de α nettement plus élevées, de l'ordre de 0,15-0,25.

La détermination du pK_o pose alors problème : cette tendance a-t-elle une origine physique (et dans ce cas elle doit être prise en compte), ou s'agit-il d'une limitation expérimentale ? Dans le cas PANA 1 M NaCl, cette remontée se produisait à des valeurs de α très faibles (entre 0,01 et 0,02) et nous avons reporté dans le tableau B-III-1 les valeurs des pK_o en extrapolant à $\alpha = 0$ la droite ajustant la courbe $pK_a = f(\alpha)$ pour $0,1 < \alpha < 0,9$. Dans le cas du CX12 en présence de NaCl, la valeur du pK_o ne peut être obtenue à partir d'une extrapolation (courbe non-linéaire). Le pK_o obtenu à faible salinité (sans ajout de NaCl) est toutefois semblable à celui reporté par Zhang et al. : 2,8 [54].

Le tableau B-III-3 présente les paramètres déterminés à partir des courbes $pK_a = f(\alpha)$.

| | Sans ajout de NaCl | 0,5 M NaCl 1 ^{er} essai | 0,5 M NaCl 2 ^{ème} essai | 0,5 M NaCl 3 ^{ème} essai | 1 M NaCl |
|--|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| pK_o (pK_a à α_{min}) | 2,69 | 2,92 | 3,04 | 3,09 | 3,08 |
| pK_o (pK_a minimal) | 2,69 | 2,76 | 2,87 | 2,82 | 2,69 |
| ΔpK_a (de α_{max} à α_{min}) | 1,75 | 0,99 | 1,04 | 0,93 | 1,03 |
| ΔpK_a maximal | 1,75 | 1,15 | 1,21 | 1,20 | 1,42 |

Tableau B-III-3 : paramètres déterminés à partir des courbes $pK_a = f(\alpha)$ des solutions de CX12

²² Le paramètre de densité linéaire de charge ξ pour le xanthane est égal à 1,3 dans le cas majorant de l'existence de deux charges par motif. En général, le degré total de substitution en fonctions acides (DS) est égal à 1,5, donc ξ est ramené à la valeur seuil 1. Il n'y aurait donc pas de condensation de Manning. Nous verrons lors du calcul du DS que ξ , dans notre cas, est inférieur à 1.

Globalement, la variation du pK_a en fonction de α diminue lorsque la concentration en sel est élevée. La portée des interactions étant réduite, la sensibilité d'un groupe vis-à-vis de son environnement électrostatique est moins forte et par conséquent ΔpK_a sera moins affectée.

Les valeurs de n n'ont pas été reportées dans le tableau. En effet, à une concentration élevée en sel, la pente n des courbes $pH = f(\log(\alpha/(1-\alpha)))$ n'est pas constante lorsque α varie de 0,1 à 0,9 (cf. figure B-III-10). Bezemer et al. [22] expliquent cette variation de pente par une transition conformationnelle du xanthane, qui modifie les propriétés électrostatiques de la macromolécule. Mais ils observent que cette transition est remarquable en absence de sel et qu'elle est bloquée pour de fortes concentrations en sel (effet inhibiteur du sel). Le sel contribue en effet à stabiliser la forme ordonnée du xanthane, à rigidifier la macromolécule et donc à bloquer les changements conformationnels. Une transition conformationnelle modifiant la densité linéaire de charge du polymère, elle induit par conséquent, selon Bezemer, une anomalie dans la courbe $pK_a = f(\alpha)$. Nous observons cependant un effet inverse du sel : l'allure en « S » est plus prononcée à forte concentration en NaCl.

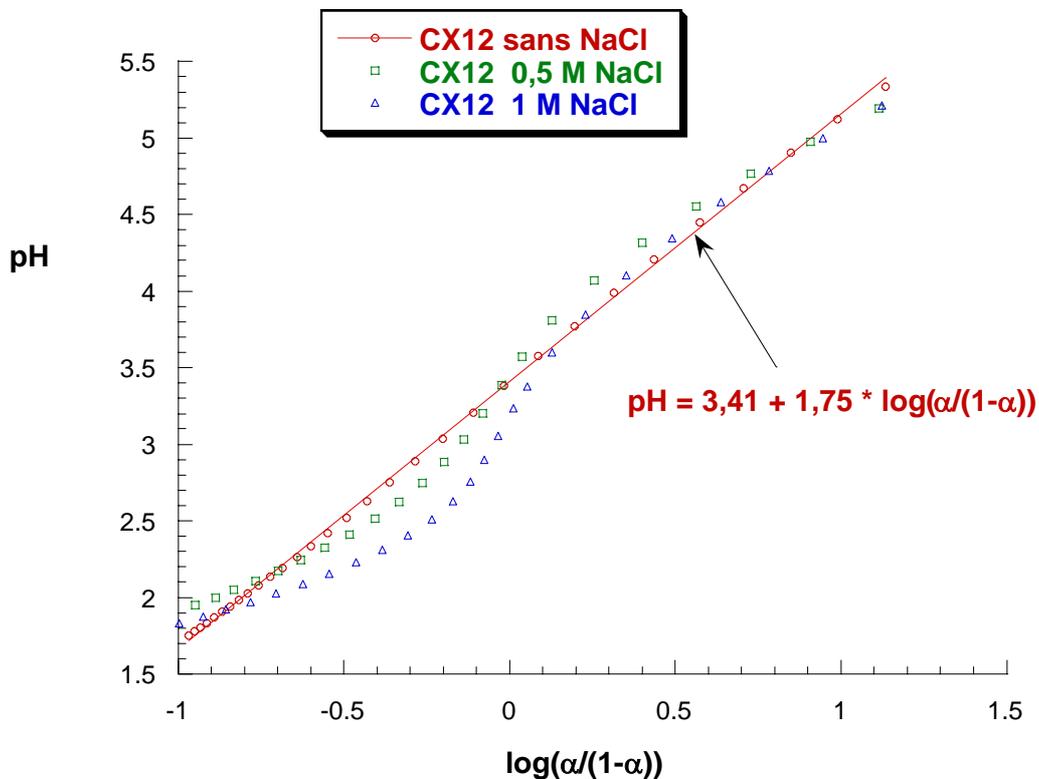


Figure B-III-10 : influence du sel sur les représentations $pH = f(\log(\alpha/(1-\alpha)))$ pour $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$

Paoletti et al. ont développé un modèle théorique décrivant la dépendance du pK_a avec α pour un polyélectrolyte possédant dans son motif deux groupes chargés de pK_o distincts, dans des proportions connues. Selon ces auteurs, les irrégularités observées lors du dosage de ce type de polymère ne proviennent pas nécessairement de transitions conformationnelles mais simplement de la conjugaison de deux acidités différentes dans le motif. Le modèle évoqué au paragraphe III.1.1.3 est détaillé précisément dans les références [48, 49]. Nous avons appliqué ce modèle à nos données expérimentales. Aucun ajustement satisfaisant n'a pu rendre compte de la forme en « S » des courbes en milieu salin. En absence de sel, un ajustement par la méthode de Newton est satisfaisant mais les valeurs des paramètres ajustables sont peu vraisemblables. Le paramètre de densité de charge ξ obtenu est 0,4, ce qui correspond à un degré de substitution total en acides de 0,6 selon l'expression de Manning (cf. paragraphe III.1.1.1). Ce degré de substitution est en dessous de la valeur expérimentale obtenue par titration ($DS_{total} \approx 1$, cf. paragraphe III.3.2). De même, la proportion en groupements acides n'est pas rationnelle : l'acide au pK_a le plus élevé ne totaliserait que 3 % des sites ionisés, ce qui s'avère contraire au calcul des DS. Toujours selon cet ajustement, la distance inter-charges notée b serait de l'ordre de quelques dixièmes d'angström seulement.

Ces irrégularités nous ont conduit à aborder le dosage des fonctions du motif à l'aide d'une autre technique expérimentale : la RMN. Les quantités de fonctions pyruvate et de fonctions acétate sont en effet mesurables par RMN liquide du proton. Ce dosage nous permettra de fixer ces inconnues et de mieux interpréter les résultats de titration.

III.2. Dosage par RMN des groupements acétate et pyruvate

III.2.1. Problématique

L'analyse potentiométrique des solutions de xanthane permet de déterminer la quantité de fonctions acides présentes dans le motif et éventuellement de séparer ces fonctions par une représentation de la distribution des pK_a . Le dosage de la fonction acétate, non-chargée, située sur le premier cycle de la ramification du motif, est ici effectué par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton. Les protons du groupe méthyl des fonctions acétate mais aussi des fonctions pyruvate donnent en effet deux signaux distincts à 85°C. L'existence de liaisons hydrogène dans les solutions de xanthane inhibe le mouvement des protons à température ambiante (la résonance de ces protons donne un signal trop large pour être observable). L'hydrolyse acide des fonctions acétate et pyruvate

dans ces conditions de température et de pH (pour une solution à 1 % : pH = 4,6) est toutefois envisageable et il convient de vérifier dans quelle mesure elle peut perturber le dosage.

III.2.2. RMN du proton sur une solution de xanthane concentrée à 1 %

III.2.2.1. Préparation des échantillons

Le produit étalon utilisé comme référence pour la détermination des aires des signaux est l'hydroquinone, un diol aromatique²³. Les quatre protons liés aux carbones du cycle aromatique résonnent à un déplacement chimique voisin de 7 ppm, la référence interne de l'appareillage étant le tétraméthylsilane (TMS). La délocalisation du nuage électronique et les effets inductifs attracteurs des deux groupements -OH positionnés en para du cycle « déblindent » fortement les protons liés aux carbones. L'hydroquinone est tout d'abord séché sous-vide à 90°C pendant quatre heures, ramené à température ambiante toujours sous-vide, puis pesé rapidement à pression atmosphérique sur une balance Mettler précise à 10⁻⁴ g près. L'étalon est immédiatement dissout dans de l'eau deutérée (D₂O) afin d'obtenir une solution concentrée à 10⁻² mol/kg.

La poudre de polymère est versée dans la solution d'hydroquinone sous agitation magnétique. La solution est homogénéisée 12 heures dans un flacon hermétique pour éviter l'échange du deutérium de la solution avec l'hydrogène provenant de l'humidité de l'air. Le rapport molaire xanthane / hydroquinone de la solution finale est environ égal à 1. La concentration en polymère du gel est 8,6 g par kg de solvant, compte tenu de l'humidité présente dans la poudre de polymère (environ 15 % de la masse totale).

Le gel est finalement transféré à la pipette pasteur dans des tubes RMN de 5 mm quelques heures avant l'expérience.

III.2.2.2. Spectre RMN du xanthane CX12 à 25°C

La RMN du proton sur l'échantillon de xanthane est effectué à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400 MHz. Nous avons imposé un temps de répétition D₁ suffisamment long (8 s) pour que les spins des protons des groupements étudiés relaxent intégralement. Le nombre d'accumulations est au moins égal à 64 afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisamment élevé. Un délai fixe de 15 minutes est imposé à chaque échantillon avant le début des accumulations pour qu'il soit à l'équilibre thermique.

²³ Masse molaire de l'hydroquinone (ou quinol, ou 1,4-dihydroxybenzène) : 110 g/mol.

A température ambiante, le spectre obtenu présente trois pics suffisamment résolus : un pic intense associé à la présence de molécules d'eau (humidité de la poudre de polymère), un pic situé à 6,71 ppm attribué à l'hydroquinone et un pic inconnu à 1,94 ppm. Nous avons vérifié que le déplacement chimique de ce dernier pic correspondait à celui de l'acétate de sodium CH_3COONa , aussi bien à 25°C qu'à 85°C. La présence d'acide acétique ou de son sel dans la poudre de polymère peut résulter du processus de fabrication du xanthane. Lors de la stérilisation à 110°C, les fonctions acétate du polymère peuvent être partiellement hydrolysées et donner des molécules d'acétate ou d'acide acétique. Ces impuretés précipitent dans l'isopropanol avec le polymère et ne sont donc pas filtrées, elles persistent alors dans la poudre de xanthane finale.

Par contre, les signaux des fonctions pyruvate et acétate liées au motif du xanthane ne sont pas observables. Kennedy et al. [55] se placent à 85°C pour faire apparaître ces résonances. Les auteurs n'évoquent pas de risque d'hydrolyse des fonctions étudiées. Rinaudo et al. [56] effectuent la spectroscopie à 90°C et évoquent l'hydrolyse du groupement pyruvate seulement, au bout d'un temps relativement long (48 heures).

III.2.2.3. Evolution des spectres RMN en fonction de la température

La figure B-III-11 présente l'évolution des spectres RMN pour quatre températures : 25°C, 45°C, 65°C et 85°C. Le temps d'équilibre thermique est identique à chaque température (15 minutes). Le temps de répétition et le nombre d'accumulations sont aussi identiques d'une température à l'autre : $D_1 = 8 \text{ s}$ et $N_S = 64$.

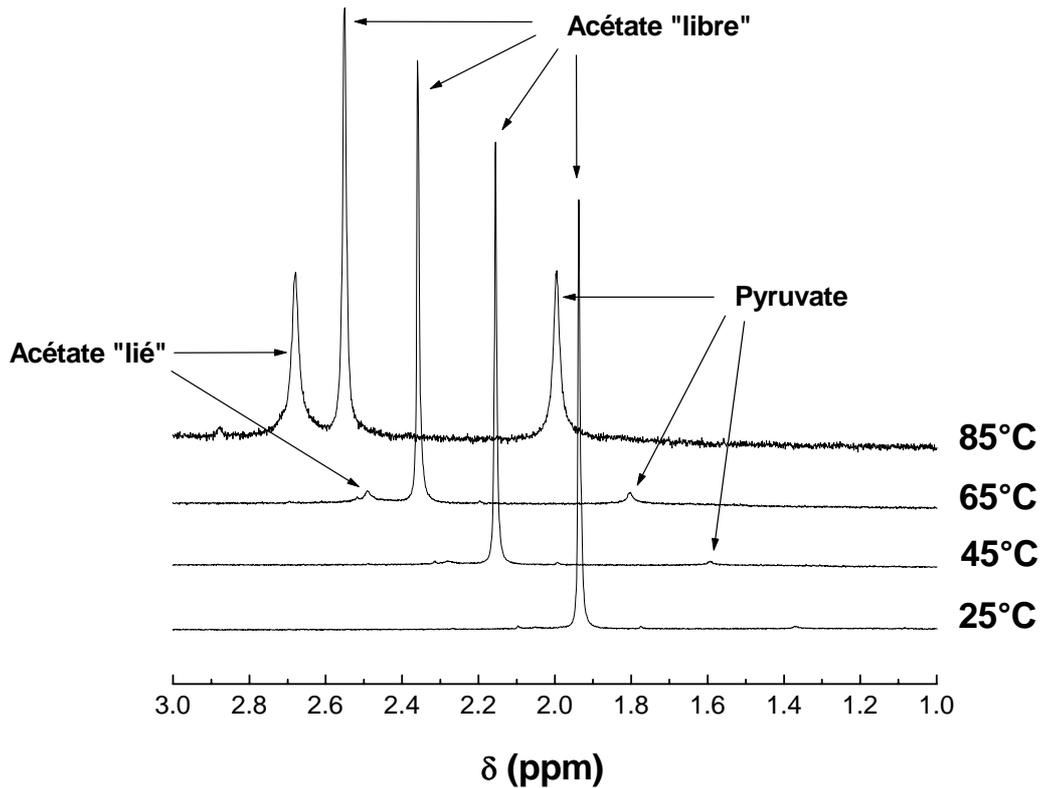


Figure B-III-11 : spectres RMN d'une solution de xanthane (8,6 g/kg de solvant) en présence de quinol (1,2 g/kg de solvant) pour quatre températures différentes

Un décalage des pics vers les déplacements chimiques élevés a lieu de façon proportionnelle à l'élévation de température. Cette proportionnalité est identique pour tous les signaux : 0,20 ppm pour $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ (cf. tableau B-III-4).

Les pics associés aux fonctions acétate et pyruvate du polymère apparaissent dès 45°C de part et d'autre du signal associé aux fonctions acétate « libres » c'est-à-dire non liées au motif du polymère. L'agitation thermique rompt les liaisons hydrogène bloquant la rotation des groupements $-\text{CH}_3$, et provoque l'apparition des deux résonances dues à l'acétate lié et au pyruvate.

| | δ à 25°C | δ à 45°C | δ à 65°C | δ à 85°C | $\Delta\delta$ moyen |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| Pyruvate | ∅ | 1,59 | 1,80 | 2,00 | 0,20 ± 0,01 |
| Acétate « libre » | 1,94 | 2,16 | 2,36 | 2,55 | 0,20 ± 0,02 |
| Acétate « lié » | ∅ | 2,28 | 2,49 | 2,68 | 0,20 ± 0,01 |
| Quinol | 6,71 | 6,94 | 7,16 | 7,35 | 0,21 ± 0,02 |

Tableau B-III-4 : variation du déplacement chimique δ des différents groupements chimiques lors d'une élévation de température par paliers successifs de 20°C

Nous constatons par ailleurs que l'aire du signal associé à la fonction acétate « libre » augmente d'environ 20 % lorsque la température fixée passe de 25°C à 85°C. L'origine de cette augmentation significative peut difficilement être connue compte tenu de nos résultats. Elle pourrait résulter de l'hydrolyse des fonctions acétate liées au motif du polymère, qui est activée dans ces conditions de température, mais l'aire du pic attribué à ces dernières ne diminue pas en proportion, elle augmente même légèrement (cf. tableau B-III-5). Il est possible aussi que tous les spins des fonctions acétate « libre » n'entrent pas en résonance à 25°C, un environnement différent pouvant bloquer la précession d'une partie des spins. L'existence de protéines dans la poudre commerciale de xanthane ne nous permet pas non plus d'attribuer exclusivement l'incrément d'acétates « libres » au polymère. La proximité des deux pics « acétates » peut aussi générer une erreur d'intégration qui surévalue l'aire des signaux. Nous considérerons pour le calcul du degré de substitution que les acétates liés au polymère ne sont pas hydrolysés à 85°C sur la durée de l'expérience.

L'évolution dans le temps des spectres à 85°C sur une durée d'une heure et demi a permis de mettre en évidence l'existence d'un sous-produit d'hydrolyse donnant un quatrième signal à $\delta = 2,88$ ppm (cf. figure B-III-12). Ce signal décalé vers les δ plus élevés peut être attribué à un groupement méthyl dont les protons sont plus déblindés que ceux des acétates. Un dérivé de l'acide pyruvique²⁴ pourrait présenter un signal de ce type puisque les effets inductifs attracteur des sites carbonyle et carboxylique déblindent de façon cumulée les protons du groupe méthyl. Il faudrait poursuivre une cinétique sur des temps plus longs pour valider cette hypothèse en comparant la diminution de l'aire de la fonction pyruvate à l'augmentation de celle de ce quatrième pic. Dans notre expérience, la baisse de l'aire de la fonction « pyruvate » correspond approximativement (en tenant compte d'une erreur possible de 2 % lors de l'intégration des pics) à l'augmentation de l'aire du quatrième pic.

²⁴ Acide pyruvique : $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$; masse molaire = 88 g/mol. ; $\text{pK}_a = 2,49$.

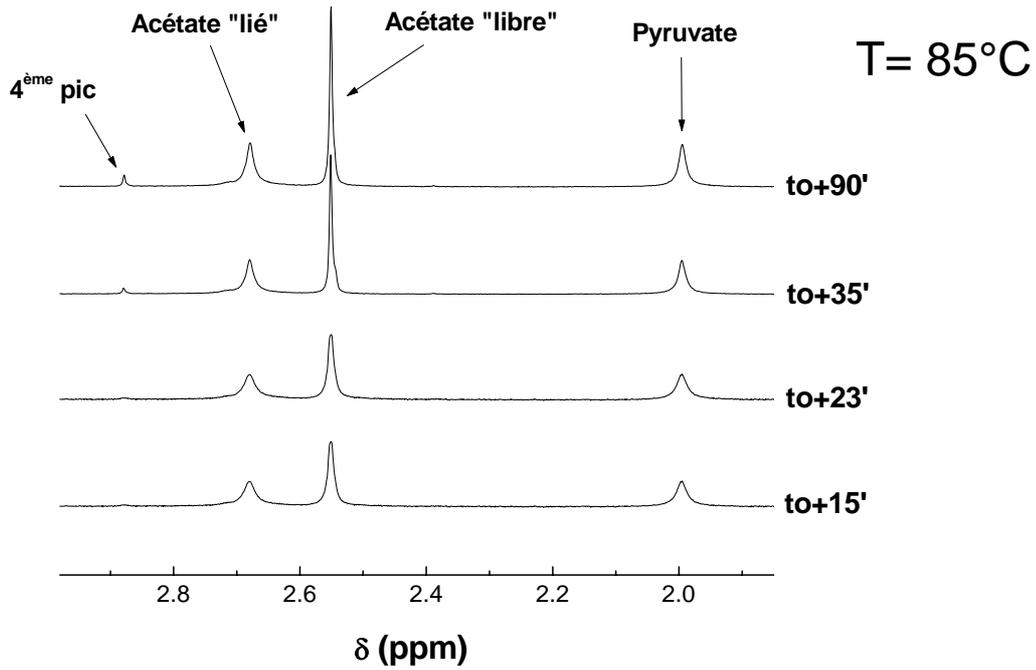


Figure B-III-12 : cinétique d'hydrolyse à 85°C des fonctions acétate et pyruvate

Les aires rassemblées dans le tableau B-III-5 ont été obtenues par intégration des signaux et par comparaison à la référence, le quinol, indexée 100%. Les concentrations associées sont déduites par une règle de trois à partir de la concentration en référence ($1,05 \cdot 10^{-2} \pm 0,05$ mol/kg) correspondant au 100 % affecté d'un coefficient 0,75 pour tenir compte de la présence de quatre protons dans le quinol contre trois dans le groupe méthyl.

| | 25°C (t_0+15') | 45°C (t_0+15') | 65°C (t_0+15') | 85°C (t_0+15') | 85°C (t_0+23') | 85°C (t_0+35') | 85°C (t_0+90') |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Quinol | 100 (10,5) |
| Pyruvate | ∅ | ∅ | ∅ | 22,8 (3,2) | 22,7 (3,2) | 22,1 (3,1) | 21,6 (3,0) |
| Acétate « libre » | 25,2 (3,5) | 25,7 (3,6) | 27,7 (3,9) | 28,0 (3,9) | 28,1 (3,9) | 30,0 (4,2) | 30,0 (4,2) |
| Acétate « lié » | ∅ | ∅ | ∅ | 20,1 (2,8) | 20,2 (2,8) | 21,5 (3,0) | 21,4 (3,0) |
| 4^{ème} signal | ∅ | ∅ | ∅ | 0,7 (0,1) | 0,7 (0,1) | 1,5 (0,2) | 2,1 (0,3) |

Tableau B-III-5 : aires des différents signaux pour quatre températures et en fonction du temps dans le cas $T = 85^\circ\text{C}$, exprimées en pourcentage du signal de référence (quinol) $\pm 2\%$; les concentrations équivalentes sont indiquées entre parenthèses et en italique ($\cdot 10^3$ mol/kg)

Les concentrations calculées correspondent à la quantité de matière en espèce considérée par kg de solvant, à une température donnée (et un temps donné, pour $T = 85^{\circ}\text{C}$), pour une quantité de poudre de polymère égale à 8,6 g/kg. Le nombre de moles en espèce considérée par gramme de poudre s'obtient en rapportant les concentrations du tableau à 8,6.

Notons que la somme des concentrations associées au pyruvate et au quatrième signal reste constante au cours du temps : $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/kg.

III.2.3. ^1H RMN-MAS du xanthane CX12

Pour éviter de porter l'échantillon en température et s'affranchir ainsi d'une hypothétique hydrolyse, il est possible d'effectuer un dosage en RMN solide à condition de faire tourner l'échantillon à l'angle magique θ_m à des vitesses de l'ordre de 10 kHz. L'axe du rotor contenant l'échantillon est incliné d'un angle $\theta_m = 54^{\circ} 44'$ par rapport à la direction du champ magnétique principal de l'appareillage. Cette technique appelée RMN-MAS (« Magic Angle Scanning ») permet d'obtenir des spectres suffisamment résolus à partir d'échantillons solides, dans lesquels les mouvements de spins sont limités en comparaison à l'état liquide.

Un premier spectre à été réalisé sur la poudre de xanthane CX12 préalablement déshydratée sous-vide à 90°C pendant une nuit. La vitesse de rotation était fixée à 8 kHz, le temps de répétition était de 8 s et la durée d'accumulation d'une dizaine d'heures. Un signal large est apparu vers $\delta \approx 1$ ppm. Il représente une distribution large de déplacements chimiques associés aux groupements $-\text{CH}_3$ possédant des environnements différents. Ce signal ne peut pas être rétréci par une rotation à l'angle magique malgré l'élimination de l'anisotropie. La résolution n'est pas suffisante dans ces conditions pour séparer les résonances des différents groupes $-\text{CH}_3$.

Nous avons ensuite effectué une spectroscopie sur un échantillon en solution dans D_2O identique à celui utilisé en RMN liquide. Sans rotation, un pic large mal résolu apparaît autour de 2 ppm. Le signal du quinol n'est pas observable. Pour une vitesse de rotation de 3 kHz, un pic fin situé à 2,1 ppm correspondant à l'acétate libre se détache du pic large dont le maximum s'est décalé à 1,3 ppm. Le signal du quinol est cette fois observable à 6,9 ppm et est bien résolu. En portant la vitesse de rotation à 8 kHz, aucune amélioration notable dans la résolution du pic large n'est constatée (cf. figure B-III-13).

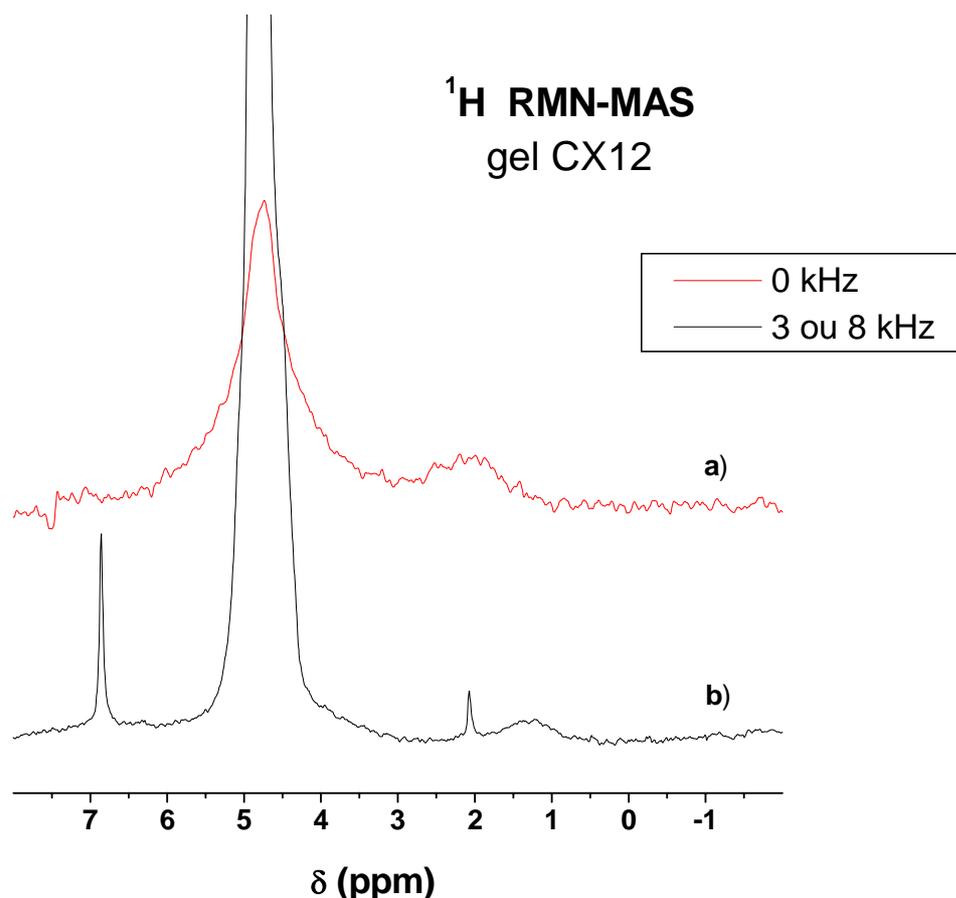


Figure B-III-13 : spectres ^1H RMN-MAS sur le gel utilisé lors du dosage en RMN liquide ; a) vitesse de rotation nulle ; b) rotation à 3 kHz ou 8 kHz

Il ne semble donc pas possible de séparer les signaux des acétates et des pyruvates à 25°C, même pour des vitesses de rotation élevées. La séparation entre le signal des acétates libres et celui des méthyl liés au polymère s'explique par une distribution plus fine des déplacements chimiques δ associés à la molécule d'acétate : l'environnement complexe des CH_3 liés au polymère induit une dispersion des δ qui ne permet pas de les identifier séparément dans ces conditions alors que les sels d'acétate « libres » bénéficient d'un environnement « suffisamment » semblable pour que la résonance ait lieu dans une gamme de δ réduite. Les interactions physiques existant au sein de la macromolécule et les configurations multiples adoptées par celle-ci sont probablement à l'origine de cette mauvaise résolution.

L'aire du signal correspondant aux acétates « libres » est identique à celle mesurée en RMN liquide à 25°C : en prenant une référence de 100 pour l'aire du signal du quinol, on obtient 25,2 (à comparer à la valeur de la première colonne du tableau B-III-5).

III.3. Détermination des degrés de substitution en fonctions acides et en fonction acétate dans le motif du xanthane

III.3.1. Degrés de substitution en acétate (DS_{Ac}) et en acide pyruvique (DS_{Pyr}) : résultats de RMN

Le degré de substitution en acétate, DS_{Ac} , équivaut au nombre de moles d'acétate rapporté au nombre de moles de motif de xanthane dans le gel étudié. La RMN liquide du proton sépare la contribution des acétates liés au polymère de celle des acétates « libres » (c'est-à-dire les acétates de faible masse moléculaire ou l'acide acétique résultant de l'hydrolyse des acétates du motif). Les molalités de ces espèces sont donc connues.

Le degré de substitution en acide pyruvique (ou en sels d'acide pyruvique), DS_{Pyr} , équivaut au nombre de moles de pyruvate rapporté au nombre de moles de motif de xanthane. La molalité en pyruvate a aussi été déterminée par RMN liquide du proton.

Le nombre de moles de motif de xanthane par kg de solvant n'est pas connu exactement car la masse molaire du motif M_o dépend des trois degrés de substitution : DS_{Ac} , DS_{Pyr} , et le degré de substitution en acide glucuronique DS_{Gluc} :

$$M_o = 810 + (42 \times DS_{Ac}) + [(13 + M_{ci}) \times DS_{Gluc}] + [(69 + M_{ci}) \times DS_{Pyr}]$$

M_{ci} est la masse du contre-ion du site acide. La nature des contre-ions n'a pas été déterminée mais nous prendrons pour la suite des calculs $M_{ci} = 31$ g/mol, une masse molaire fictive correspondant à un mélange 50 % Na^+ et 50 % K^+ . De simples mesures de pH en fonction de la concentration en polymère nous ont permis toutefois d'estimer la quantité de protons en solution et de déduire que les protons en tant que contre-ions ne pouvaient pas dépasser 0,5 % de l'ensemble des sites ionisés du polymère²⁵. L'incidence du choix du contre-ion sur le calcul du DS est de toute façon réduite.

En fixant une inconnue (DS_{Gluc}), on obtient un système de deux équations à deux inconnues (DS_{Ac} et DS_{Pyr}) :

$$DS_{Ac} = \frac{\text{molalité en Acétate}}{\text{molalité en motif}} \quad \text{et} \quad DS_{Pyr} = \frac{\text{molalité en Pyruvate}}{\text{molalité en motif}}$$

²⁵ Solution 1 % : pH = 4,6-4,8 ; solution 2 % : pH = 4,3

La molalité en motif de xanthane est égale au rapport du nombre de moles de motif et de la masse de solvant (D₂O et humidité de la poudre de polymère). Elle dépend de M_o.

En prenant M_{ci} = 31 g/mol et DS_{Gluc} = 1, M_o s'écrit :

$$M_o = 854 + (42 \times DS_{Ac}) + (100 \times DS_{Pyr})$$

Les données expérimentales sont :

- Molalité en acétate : $3,0 \cdot 10^{-3} \pm 0,2$ mol/kg
- Molalité en pyruvate : $3,3 \cdot 10^{-3} \pm 0,2$ mol/kg
- Masse de poudre de polymère pesée²⁶ : 0,102 g
- Masse de solvant : 10,023 g (D₂O) + 15 % * 0,102 g (H₂O)

Les DS obtenus en résolvant le système d'équations sont :

- avec DS_{Gluc} = 1,00 , DS_{Ac} = $0,33 \pm 0,03$, DS_{Pyr} = $0,37 \pm 0,03$
- avec DS_{Gluc} = 0,00 , DS_{Ac} = $0,32 \pm 0,03$, DS_{Pyr} = $0,35 \pm 0,03$

Une variation de 0 à 100 % du DS_{Gluc} ne modifie pas les autres DS au-delà de l'erreur estimée lors de leur détermination.

Les valeurs expérimentales concernant le DS_{Pyr} sont en accord avec celles publiées généralement [5, 22, 54] : 0,3 à 0,5. Par contre, nous obtenons une valeur faible pour le DS_{Ac}, environ le tiers de ce qui est généralement admis [12, 56] : environ 0,3 au lieu de 0,9-1,0. Cependant, si l'on tenait compte de l'intégralité des acétates en solution (acétates liés au motif et acétates « libres »), on aurait :

- Molalité en acétate : environ $7 \cdot 10^{-3}$ mol/kg
- Molalité en pyruvate : $3,3 \cdot 10^{-3} \pm 0,2$ mol/kg
- avec DS_{Gluc} = 1,00 , DS_{Ac} = $0,80 \pm 0,03$, DS_{Pyr} = $0,38 \pm 0,03$

²⁶ Doivent être soustraits 15 % de cette masse (humidité de la poudre de polymère) et environ 5 % supplémentaires associés aux acétates « libres » présents dans la poudre de polymère.

Ce résultat laisse penser que, l'hydrolyse des acétates liés ne se faisant probablement pas à 25°C lors de la mise en solution de la poudre, les fonctions acétates « libres » sont issues de fonctions acétates du polymère hydrolysées lors de la stérilisation du moût de fermentation (30 minutes à 110°C). Certains auteurs travaillent en effet avec des polymères « natifs », non-thermisés, qui présentent un taux d'acétate supérieur, proche de 1, l'hydrolyse n'ayant pas été activée.

III.3.2. Degré de substitution en acide glucuronique (DS_{GluC}) : résultats de titration potentiométrique

L'analyse RMN précédente modifie substantiellement l'interprétation des résultats de titration potentiométrique. Les sels d'acétate « libres » mis en évidence dans la poudre de polymère seront aussi dosés par HCl, dans un domaine de pH voisin de celui des acides du polymère (le pK_a de l'acide acétique est 4,75 à 25°C). De plus, il apparaît vraisemblable que les fonctions acétate liées au polymère ne résistent pas à l'environnement basique de la solution de polymère avant le début de la titration. Rinaudo et al. produisent des échantillons de xanthane sans acétate ($DS_{\text{Ac}} = 0$) en se plaçant en milieu basique à 20°C, à une concentration en soude de 0,025 M ($pH \approx 12,4$). Le poids moléculaire des molécules de xanthane n'est pas modifié à cette concentration mais l'hydrolyse basique des acétates est totale. La solution de xanthane CX12 que nous avons titrée est proche de ces conditions avant l'injection de HCl ($pH \approx 12$), et a été laissée sous agitation pendant une heure au moins.

Il est donc très probable que la deuxième gaussienne centrée sur le $pH = 4,3$ corresponde au dosage des acétates en solution et non à celui de l'acide glucuronique comme nous l'avions envisagé au paragraphe III.1.3.2. La quantité d'équivalents H^+ déterminée par intégration de cette gaussienne correspond à 80 % environ de la quantité totale d'acétate (« libre » et lié) dosée par RMN. En effet, la quantité totale d'acétate dosée par RMN par gramme de poudre CX12 est : $(4,2 \cdot 10^{-3} + 3,0 \cdot 10^{-3})/8,6 = 0,84 \cdot 10^{-3}$ mol/g. Cette quantité équivaut à autant d'équivalents H^+ lors d'un dosage acido-basique. L'aire de la gaussienne n°2 à 0,5 M NaCl est $1,07 \cdot 10^{-3}$ équiv H^+ (cf. paragraphe III.1.3.1). Cet écart non-négligeable est à imputer à un ajustement qui surestime le dosage des fonctions acétates. Ce pK_a de 4,3 est à rapprocher de celui obtenu pour le polyacrylate de sodium en présence de 1 M NaCl (environ 4,5), qui tend à se comporter comme l'acide acétique à forte salinité.

Finalement, le DS_{Gluc} peut se déduire à partir de l'ensemble des équivalents H^+ dosés ($2,01.10^{-3} \pm 0,05.10^{-3}$ équiv H^+ par gramme de poudre pour les expériences sans sel et avec 0,5 M NaCl) ou bien à partir de l'aire de la première gaussienne et dans ce cas on ne tient pas compte des 20 % restants (non-attribués) de la deuxième gaussienne.

On pose :

- $DS_{total} = (DS_{Gluc} + DS_{Pyr})$
- E_p : nombre total d'équiv H^+ - nombre d'équiv H^+ consommés par les acétates
- m_p : masse de poudre de CX12
- M_o : masse molaire du motif du xanthane ($DS_{Pyr} = 0,37$ et $DS_{Ac} = 0,33$)

$$E_p = (DS_{Gluc} + DS_{Pyr}) \times \frac{m_p}{M_o}$$

Comme $M_o = 860,86 + (44 \cdot DS_{Gluc})$ et $E_p = 2,01.10^{-3} - 0,84.10^{-3} = 1,17.10^{-3}$ mol H^+ pour 1 g de CX12, il vient :

$$DS_{Gluc} = \frac{(0,37 \times 1) - (860,86 \times 1,17.10^{-3})}{(44 \times 1,17.10^{-3}) - 1} = 0,67$$

Si l'on reprend le calcul du paragraphe III.3.1 pour déterminer DS_{Pyr} et DS_{Ac} avec $DS_{Gluc} = 0,67$, on trouve : $DS_{Ac} = 0,33$ et $DS_{Pyr} = 0,36$

En utilisant l'aire de la gaussienne n°1 centrée sur $pH = 2,3$ ($0,93.10^{-3}$ mol H^+ / g) et $DS_{Pyr} = 0,36$, on obtient :

$$0,93.10^{-3} = (DS_{Gluc} + 0,36) \times \frac{1}{859,86 + (44 \times DS_{Gluc})} \quad d'où \quad DS_{Gluc} = 0,46$$

Le DS_{Gluc} est sous-estimé puisqu'on ne prend pas en compte les 20 % de l'aire de la gaussienne n°2 non-attribués.

Il semble plus raisonnable de se baser sur le nombre total d'équivalents H^+ dosés, qui est largement reproductible ($2,01 \cdot 10^{-3} \pm 0,05 \cdot 10^{-3}$ équiv H^+/g), plutôt que de considérer l'ajustement de la double gaussienne séparant les contributions acides. Par conséquent, en retenant $DS_{Pyr} = 0,36 \pm 0,03$ et $DS_{Ac} = 0,33 \pm 0,03$ et en recalculant DS_{Gluc} à partir du nombre total d'équivalents H^+ dosés, on obtient : $DS_{Gluc} = 0,68 \pm 0,08$. Cette valeur est faible comparée à celle généralement adoptée dans la littérature ($DS_{Gluc} = 1$).

III.3.3. Conclusion de l'étude

Même en présence de fortes concentrations en sel (0,5 M et 1 M NaCl), il n'a pas été possible de séparer les acidités des groupements glucuronique et pyruvique par titration potentiométrique. Les deux gaussiennes obtenus sont le résultat de la titration de deux types d'acides :

- un acide de faible masse moléculaire issu de l'hydrolyse des acétates du motif du xanthane, c'est-à-dire l'acide acétique ($pK_a = 4,3$ en présence de 0,5 M NaCl)
- un poly-diacide dont les fonctions glucuronique et pyruvique ont un pK_a nettement plus faible que l'acide acétique, en moyenne de l'ordre de 2,3

Les deux techniques expérimentales, RMN et pH-métrie, ont permis de déterminer les degrés de substitution suivants :

- $DS_{Ac} = 0,33 \pm 0,03$
- $DS_{Pyr} = 0,36 \pm 0,03$
- $DS_{Gluc} = 0,68 \pm 0,08$

La présence d'une troisième espèce acide dosée elle aussi lors de nos expériences explique vraisemblablement les difficultés rencontrées pour appliquer les modèles théoriques décrivant les courbes de pK_a en fonction du degré de dissociation α . L'analyse potentiométrique du xanthane impose de retirer toutes les impuretés acétates de la solution (par dialyse par exemple) et de ne pas se placer à un pH supérieur à 10 pour éviter une hydrolyse non-négligeable des fonctions acétate liées au motif du polymère.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Jansson, P.-E., Kenne, L., Lindberg, B.**, " Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris* ", *Carbohydrate Research*, vol. 45, 275-282 (1975).
- [2] **Melton, L.D., Mindt, L., Rees, D.A., Sanderson, G.R.**, " Covalent structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris* : evidence from partial hydrolysis studies ", *Carbohydrate Research*, vol. 46, 245-257 (1976).
- [3] **Sato, T., Norisuye, T., Fujita, H.**, " Double-stranded helix of xanthan : dimensional and hydrodynamic properties in 0,1 M aqueous NaCl ", *Macromolecules*, vol. 17, 2696-2700 (1984).
- [4] **Milas, M., Rinaudo, M.**, " Conformational investigation on the bacterial polysaccharide xanthan ", *Carbohydrate Research*, vol. 76, 189-196 (1979).
- [5] **Capron, I., Brigand, G., Muller, G.**, " About the native and renatured conformation of xanthan exopolysaccharide ", *Polymer*, vol. 38, 5289-5295 (1997).
- [6] **Liu, W., Sato, T., Norisuye, T., Fujita, H.**, " Thermally induced conformational change of xanthan in 0,01 M aqueous sodium chloride ", *Carbohydrate Research*, vol. 160, 267-281 (1987).
- [7] **Capron, I.**, " Traitement thermique des moûts de fermentation et organisation moléculaire du xanthane, conséquences rhéologiques ", Thèse de doctorat, Rouen, France (1996).
- [8] **Meyer, E.L., Fuller, G.G., Clark, R.C., Kulicke, W.-M.**, " Investigation of xanthan gum solution behaviour under shear flow using rheoptical techniques ", *Macromolecules*, vol. 26, 504-511 (1993).
- [9] **Rodd, A.B., Dunstan, D.E., Boger, D.V.**, " Characterisation of xanthan gum solutions using DLS and rheology ", *Carbohydrate Polymers*, vol. 42, 159-174 (2000).
- [10] **Cox, R.A.**, " The influence of ionic strength on the viscosity of ribonucleic acid and other polyelectrolytes ", *Journal of Polymer Science*, vol. 47, 441-447 (1960).
- [11] **Noda, I., Tsuge, T., Nagasawa, M.**, " The intrinsic viscosity of polyelectrolytes ", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 74, 710-711 (1970).
- [12] **Capron, I., Brigand, G., Muller, G.**, " Thermal denaturation and renaturation of a fermentation broth of xanthan : rheological consequences ", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 23, 215-223 (1998).
- [13] **Couarraze, G., Grossiord, J.-L.**, " Initiation à la rhéologie " 3ème édition, Paris : Technique & documentation, 300 pages (2001).
- [14] **Tinland, B., Rinaudo, M.**, " Dependence of the stiffness of the xanthan chain on the external salt concentration ", *Macromolecules*, vol. 22, 1863-1865 (1989).
- [15] **Rees, D.A.**, " Shapely polysaccharides ", *Biochemical Journal*, vol. 126, 257-273 (1972).
- [16] **Quinn, F.X., Hatakeyama, T., Takahashi M., Hatakeyama H.**, " The effect of annealing on the conformational properties of xanthan hydrogels ", *Polymer*, vol. 35, 1248-1252 (1994).
- [17] **Norton, I.T., Goodball, D.M., Frangou, S.A., Morris, E.R., Rees, D.A.**, " Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide ", *Journal of Molecular Biology*, vol. 175, 371-394 (1984).

- [18] **Talukdar, M.M., Vinckier, I., Moldenaers, P., Kinget, R.**, " Rheological characterization of xanthan gum and hydroxypropylmethylcellulose with respect to controlled-release drug delivery ", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 85, 537-540 (1996).
- [19] **Dolz, M., Hernandez, M.J., Delegido, J.**, " Kinetic interpretation of influence of sodium chloride concentration and temperature on xanthan gum dispersion flow model ", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, 332-339 (2002).
- [20] **Lee, H.-C., Brant, D.**, " Rheology of concentrated isotropic and anisotropic xanthan solutions. 1. A rodlike low molecular weight sample ", *Macromolecules*, vol. 35, 2212-2222 (2002).
- [21] **Larson, R.G.**, " The structure and rheology of complex fluids ", New York : Oxford university press, 663 pages (1999).
- [22] **Bezemer, L., Ubbink, J.B., de Kooker, J.A., Kuil, M.E., Leyte, J.C.**, " On the conformational transitions of native xanthan ", *Macromolecules*, vol. 26, 6436-6446 (1993).
- [23] **Milas, M., Rinaudo, M.**, " Flow and viscoelastic properties of xanthan gum solutions ", *Macromolecules*, vol. 23, 2506-2511 (1990).
- [24] **Robinson, G., Ross-Murphy, S.B., Morris, E.R.**, " Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility and dynamic solution properties of guar galactomannan ", *Carbohydrate Research*, vol. 107, 17-32 (1982).
- [25] **Cox, W.P., Merz, E.H.**, " Correlation of dynamic and steady flow viscosity ", *Journal of polymer science*, vol. 28, 619-621 (1958).
- [26] **Frangou, S.A., Morris, E.R., Rees, D.A., Richardson, R.K., Ross-Murphy, S.B.**, " Molecular origin of xanthan solution rheology : effect of urea on chain conformation and interactions ", *Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition*, vol. 20, 531-538 (1982).
- [27] **Cavalier, K.**, " Effet de l'adsorption d'eau sur le comportement rhéologique de suspensions de carbonate de calcium dispersées en milieu organique ", Thèse de doctorat, Montpellier, France, (1998).
- [28] **Esquenet, C., Buhler, E.**, " Aggregation behavior in semidilute rigid and semirigid polysaccharide solutions ", *Macromolecules*, vol. 35, 3708-3716 (2002).
- [29] **Laba D.**, " Rheological properties of cosmetics and toiletries ", New York : Laba D. editions, 416 pages (1993).
- [30] **Crowe, C.W., Martin, R.C., Michaelis A.M.**, " Evaluation of acid-gelling agents for use in well stimulation ", *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 21, 415-424 (1981).
- [31] **Christensen, B.E., Smidsrod, O., Elgsaeter, A., Stokke, B.T.**, " Depolymerisation of double-stranded xanthan by acid hydrolysis : characterization of partially degraded double strands and single-stranded oligomers released from the ordered structures ", *Macromolecules*, vol. 26, 6111-6120 (1993).
- [32] **Christensen, B.E., Myhr, M.H., Smidsrod, O.**, " Degradation of double-stranded xanthan by hydrogen peroxide in the presence of ferrous ions : comparison with acid hydrolysis ", *Carbohydrate Research*, vol. 280, 85-99 (1996).

- [33] **Christensen, B.E., Smidsrod, O.**, " Hydrolysis of xanthan in dilute acid : effects on chemical composition, conformation and intrinsic viscosity ", *Carbohydrate Research*, vol. 214, 55-69 (1991).
- [34] **Stokke, B.T., Christensen, B.E., Smidsrod, O.**, " Degradation of multistranded polymers : effects of interstrand stabilization in xanthan and scleroglucan studied by a Monte Carlo method ", *Macromolecules*, vol. 25, 2209-2214 (1992).
- [35] **Hjerde, T., Kristiansen, T.S., Stokke, B.T., Smidsrod, O., Christensen, B.E.**, " Conformation dependent depolymerisation kinetics of polysaccharides studied by viscosity measurements ", *Carbohydrate Polymers*, vol. 24, 265-275 (1994).
- [36] **Milas, M., Reed, W.F., Printz, S.**, " Conformations and flexibility of native and re-natured xanthan in aqueous solutions ", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 18, 211-221 (1996).
- [37] **Clampitt, R.L., Hessert, J.E.**, " Method of treating subterranean formations with aqueous gels ", US patent n° 3 908 760 (1975).
- [38] **Samal, R., Satrusallya, S.C., Sahoo, P.K., Ray, S.S., Nayak, S.N.**, " Reaction of water soluble polymers with oxidising agents : reaction of dextran with tetravalent cerium ", *Colloid & Polymer Science*, vol. 262, 939-947 (1984).
- [39] **Duke, F.R., Forist, A.**, " The theory and kinetics of specific oxidation. III. The cerate-2,3-butanediol reaction in nitric acid solution ", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 71, 2790-2792 (1949).
- [40] **Duke, F.R., Bremer, R.F.**, " The theory and kinetics of specific oxidation. IV. The cerate-2,3-butanediol reactions in perchlorate solutions ", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, 5179-5181 (1951).
- [41] **Guilbault, G.G., Mc Curdy, W.H.**, " Mechanism and kinetics of the oxidation of glycerol by cerium IV in sulfuric and perchloric acids ", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 67, 283-285 (1963).
- [42] **Mino, G., Kaizerman, S.**, " A new method for the preparation of graft copolymers : polymerization initiated by ceric ion redox systems ", *Journal of Polymer Science*, vol. 31, 242-243 (1958).
- [43] **Mino, G., Kaizerman, S., Rasmussen, E.**, " The oxidation of polyvinyl alcohol by ceric ion ", *Journal of Polymer Science*, vol. 39, 523-529 (1959).
- [44] **Manning, G.S.**, " Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties ", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, 924-933 (1969).
- [45] **Young, S.-L., Torres, J.A.**, " Xanthan : effect of molecular conformation on surface tension properties ", *Food Hydrocolloids*, vol. 3, 365-377 (1989).
- [46] **Martell, A.E., Smith, R.M.**, " Critical stability constants. 3, other organic ligands ", New York : Plenum press, 495 pages (1977).
- [47] **Edsall, J.T., Wymans, J.**, " Biophysical chemistry ", New York : Academic press, vol. 1, 699 pages (1958).
- [48] **Paoletti, S., Gilli, R., Navarini, L., Crescenzi, V.**, " Effect of monomer composition on proton dissociation of weak polyacids ", *Glycoconjugate Journal*, vol. 14, 513-517 (1997).

- [49] **Porasso, R.D., Benegas, J.C., Van den Hoop, M., Paoletti, S.**, " Analysis of potentiometric titrations of heterogeneous natural polyelectrolytes in terms of counterion condensation theory : application to humic acid ", *Biophysical Chemistry*, vol. 86, 59-69 (2000).
- [50] **Fenyo, J.C., Laine, J.P., Muller, G.**, " High molecular weight hydrolyzed polyacrylamides. II. Potentiometric titrations ", *Journal of Polymer Science*, vol. 17, 193-202 (1979).
- [51] **Dupont, L.**, " Analyses théorique et expérimentale des interactions ioniques dans l'adsorption d'acide polyacrylique sur plusieurs alumines. Application aux propriétés concentrées de ces alumines ", Thèse de doctorat, Besançon, France (1993).
- [52] **Marcus, R.A.**, " Titration of polyelectrolytes at higher ionic strengths ", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, 621-623 (1954).
- [53] **Van Etten, R.L., Clowes, G.A., Sebastian, J.F., Bender, M.L.**, " The mechanism of the cycloamylose-accelerated cleavage of phenyl esters ", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, 3253-3262 (1967).
- [54] **Zhang, L., Takematsu, T., Norisuye, T.**, " Potentiometric titration of xanthan ", *Macromolecules*, vol. 20, 2882-2887 (1987).
- [55] **Kennedy, J.F., Stevenson, D.L., White, C.A., Tolley, M.S., Bradshaw, I.J.**, " A simple ^1H NMR method for the quantification of O-acetate ester and pyruvic acid acetal content of polymeric xanthan gum and related polysaccharides ", *British Polymer Journal*, vol 16, 5-10 (1984).
- [56] **Rinaudo, M., Vincendon, M., Milas, M., Lambert, F.**, " ^1H and ^{13}C NMR investigation of xanthan gum ", *Macromolecules*, vol. 16, 816-819 (1983).

CHAPITRE C

OZONOLYSE DU XANTHANE EN MILIEU ACIDE ET CERIQUE

I. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

Le gel élaboré au laboratoire a été réalisé à partir d'une macromolécule organique naturelle extraite d'une souche microbienne. Cette matière organique ne peut être stockée avec les déchets ultimes pour des raisons de sûreté (réactivité potentielle de la matière organique avec la matrice de confinement, libération de gaz) et doit être éliminée avant confinement. Un procédé chimique pour le traitement de déchets issus de l'industrie nucléaire ne peut être validé actuellement que s'il inclut le traitement en aval de la matière organique présente dans les effluents secondaires.

I.1. Procédés de minéralisation

La minéralisation des effluents secondaires consiste en une transformation de la matière organique présente dans ces effluents en H_2O , CO_2 (ou en ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et carbonates CO_3^{2-} , formes dissoutes du CO_2 en milieu aqueux) et en N_2 . Le choix de la méthode de minéralisation dépendra, comme pour les procédés de décontamination, de divers facteurs : nature du déchet, géométrie, volume d'effluents, bilan énergétique...

La calcination est une technique utilisée pour des effluents concentrés en composés organiques. De trop faibles concentrations en matière organique ne permettraient pas d'entretenir la combustion et rendraient nécessaires un apport supplémentaire de carburants. Parvenir à un taux de conversion élevé implique d'atteindre des températures comprises entre $900^\circ C$ et $1500^\circ C$. Les normes imposées concernant le rejet d'effluents gazeux dans l'atmosphère est aussi une contrainte défavorisant cette technique.

Un autre procédé consiste à soumettre les effluents, lorsque les concentrations sont plus faibles (inférieures à 20%), à des conditions super-critiques en atmosphère oxydante. L'oxygène O_2 (l'agent oxydant, liquide ou gazeux) est solubilisé dans la phase liquide à une pression et une température élevées ($500^\circ C$ - $600^\circ C$, 250 bar). Le milieu aqueux dans ces conditions de pression et de température devient un excellent solvant pour la matière organique du fait de l'atténuation des liaisons hydrogène (le solvant devient moins polaire). Des rendements supérieurs à 99% sont atteints en quelques minutes dans le cas de molécules connues pour être difficilement oxydables. La réduction de polarité du milieu défavorise par ailleurs la solubilité des sels, ce qui rend possible leur séparation. Une telle technique requiert bien sûr des dispositifs expérimentaux très lourds possédant une résistance acceptable

à des phénomènes accrus de corrosion sous contrainte. Elle ne permet pas toujours de garantir le respect des conditions de sécurité drastiques imposées aux dispositifs soumis à haute pression et à haute température.

Dans le domaine des faibles concentrations toujours, l'oxydation en voie humide est un procédé largement répandu pour traiter les effluents contenant de la matière organique. Le milieu réactionnel reste dans des conditions sous-critiques dans ce cas-là. La réaction entre l'oxydant choisi et les composés organiques s'effectuera de façon plus douce, avec un dispositif expérimental moins complexe, mais ne parviendra pas à des cinétiques aussi rapides que dans des conditions super-critiques. Parmi les oxydants utilisés dans le nucléaire, on peut citer l'argent +II, le cobalt +III [1], le cérium +IV couplé à l'acide nitrique HNO_3 , l'acide fluoroborique HBF_4 , l'acide sulfurique H_2SO_4 . Ces agents oxydants peuvent être maintenus à un potentiel d'oxydation élevé par électro-régénération [2], ou par régénération chimique au moyen d'oxydants plus puissants tels que l'eau oxygénée (H_2O_2), l'ozone (O_3), le permanganate de potassium (KMnO_4). Des taux de conversion similaires à ceux de l'oxydation en conditions super-critiques peuvent être ainsi atteints mais généralement pour des temps plus longs.

I.2. Objectifs de l'étude

Il s'agit donc de minéraliser la solution décontaminante mise au point au laboratoire, c'est-à-dire de transformer toute la matière organique qu'elle contient en matière minérale. Le xanthane, qui est la matrice gélifiante du système, est un polysaccharide, une macromolécule hydrocarbonée sensible à l'action des produits oxydants tels que l'eau oxygénée ou l'ozone. Elle est aussi sensible à l'action du cérium IV qui possède un potentiel d'oxydation suffisamment élevé pour parvenir à la dégrader progressivement.

L'ozone est un agent oxydant puissant utilisé couramment dans diverses industries pour dégrader les molécules organiques par oxydation en voie humide. L'action de l'ozone sur les polymères est un processus d'oxydation dont les mécanismes sont complexes car ils dépendent de nombreux paramètres, mais qui s'avère efficace en pratique. L'objectif de cette étude est donc de déterminer la cinétique de dégradation du polymère soumis à l'oxydation de l'ozone en milieu acide. Dans ce cadre, un premier volet sera consacré à la mise en place d'un dispositif expérimental adapté, intégrant les mesures de sécurité minimales relatives à l'utilisation d'un gaz toxique tel que l'ozone.

La solution gélifiée comprend trois constituants principaux : le polymère, l'acide nitrique et le cérium IV. Le cérium IV est lui aussi un agent oxydant en milieu acide, il participe donc à la dégradation du polymère. Le deuxième objectif de cette étude est de déterminer la contribution du cérium IV à l'oxydation du polymère et de la séparer de celle de l'ozone.

II. GENERALITES SUR L'OZONE

L'ozone est une molécule chimique couramment employée dans l'industrie textile et papetière, dans les procédés d'épuration de l'eau, dans la chimie des sucres aussi, ou encore pour étudier l'insaturation des macromolécules (localiser les liaisons multiples). Ses propriétés oxydantes, sa réactivité élevée envers la plupart des composés chimiques expliquent l'intérêt que lui portent les industriels. Ce gaz toxique¹ exige cependant des précautions lors de sa manipulation qui alourdissent les dispositifs et les protocoles expérimentaux.

II.1. Données physico-chimiques fondamentales sur l'ozone

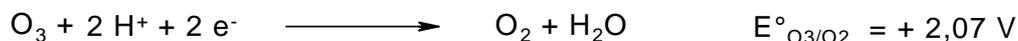
Les constantes fondamentales de l'ozone sont rassemblées dans le tableau suivant [3] :

| | |
|----------------------------------|------------------------|
| Masse molaire | 48 g.mol ⁻¹ |
| Point de fusion | -192,5°C |
| Point d'ébullition | -111,9°C |
| Température critique | -12,1°C |
| Point critique | 54,6 atm |
| Masse volumique à 0°C, 760 mm Hg | 2,15 g.l ⁻¹ |

Tableau C-II-1 : principales propriétés physico-chimiques de l'ozone

¹ Les premiers symptômes liés à l'incorporation d'ozone par un individu apparaissent dès 0,05 ppmv (volume). Valeur limite sur une durée de 15 minutes : 0,2 ppmv soit 0,4 mg/m³. Valeur moyenne maximale pour un travailleur au cours de huit heures de service : 0,1 ppmv soit 0,2 mg/m³. Le seuil d'information des populations est atteint lorsque la concentration en ozone dans l'atmosphère est de 0,18 mg/m³.

L'ozone est un composé fortement oxydant qui réagit avec la matière organique dissoute dans les milieux aqueux. Le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple O_3/O_2 est +2,07 V.



L'action oxydante de l'ozone peut avoir lieu sur des éléments métalliques tels que Fe et Mn. Il les transforme en oxydes insolubles que l'on peut récupérer par filtration [4]. Il agit aussi sur H_2 , Cl_2 (produit Cl_2O_6 , très réactif), NH_3 , Hg (produit HgO)...

A température ambiante, l'ozone est un gaz faiblement soluble dans l'eau et très réactif. La molécule peut être décrite comme un hybride de structures de résonance représentées sur le schéma C-II-1. Les formes A et B sont prépondérantes (et équivalentes). Les deux liaisons oxygène-oxygène, de longueur $1,278 \pm 0,003 \text{ \AA}$, forment un angle de $116^\circ 45' \pm 35'$. La molécule d'ozone présente un faible moment dipolaire ($1,75 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$, soit 0,53 Debye) et pourra agir comme un dipôle, comme un agent électrophile ou nucléophile.

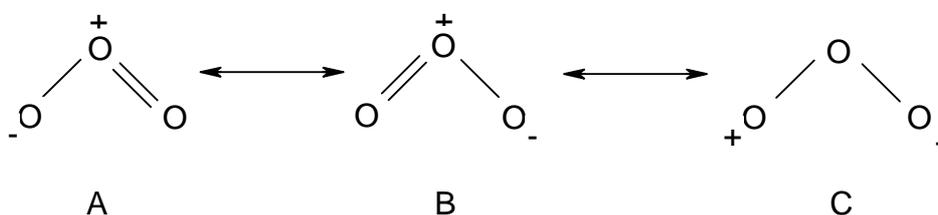


Figure C-II-1 : structures limites de l'ozone

II.2. Eléments relatifs à la réactivité de l'ozone en milieu aqueux

D'une manière générale, l'ozone modifie la nature des molécules organiques dissoutes dans l'eau : elles deviennent plus riches en oxygène, donc plus polaires et plus hydrophiles, leur poids moléculaire diminue, leur caractère acide augmente.

L'action de l'ozone en milieu aqueux s'effectue selon deux voies principales. L'ozone réagit soit directement sur le substrat organique en solution, soit en se décomposant préalablement en composés radicalaires ($^{\circ}OH$, $^{\circ}O_2^-$, $^{\circ}O_3^-$, HO_3° , HO_2°) qui ensuite réagiront avec la matière organique. Les produits d'oxydation sont donc obtenus à partir de mécanismes différents, selon des cinétiques variables, qui sont influencées par des paramètres comme le pH, la température ou le type de soluté.

Une recherche bibliographique a permis de dégager les tendances générales suivantes concernant la réactivité de l'ozone en milieu aqueux :

- une augmentation de la température diminue la solubilité de l'ozone gazeux dans la solution mais favorise sa décomposition, lorsqu'il est dissout, en composés radicalaires.
- les composés radicalaires issus de cette décomposition présentent une plus forte réactivité que l'ozone « moléculaire » réagissant directement sur le soluté. Le rendement de l'ozonolyse se trouve ainsi accru si l'on parvient à générer dans le milieu des entités radicalaires très réactives et peu sélectives.
- les paramètres favorisant la réaction de décomposition de l'ozone dissout augmentent la vitesse d'oxydation des molécules organiques en solution [5] (corollaire du paragraphe précédent).
- les valeurs élevées de pH donnent lieu à des cinétiques de décomposition de l'O₃ plus rapides [6].

II.2.1. Action directe de l'ozone : réaction « moléculaire »

L'oxydation directe de la matière organique par l'ozone moléculaire est une réaction très sélective, limitée à certaines fonctions spécifiques (liaisons multiples, cycles aromatiques, liaisons >C=N-...).

En se comportant comme un dipôle, l'ozone peut réagir sur les liaisons insaturées par cyclo-addition avec formation d'ozonides. Ces derniers se décomposent rapidement pour donner comme produits finaux des acides, des aldéhydes, des cétones et du peroxyde d'hydrogène selon le schéma C-II-2 :

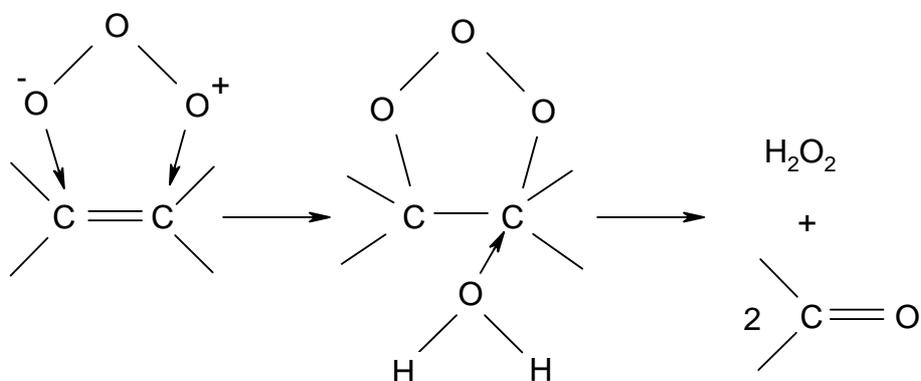


Figure C-II-2 : cyclo-addition de l'ozone sur un alcène

L'attaque électrophile de la molécule d'ozone est localisée sur les sites à forte densité électronique. Les exemples les plus représentatifs sont les réactions sur les séries aromatiques. Les groupements donneurs d'électrons (-OH, -NH₂, -OCH₃ ...) induisent des densités de charge importantes en position ortho et para du cycle aromatique et vont donc favoriser l'attaque électrophile sur ces sites. A l'inverse, la réactivité de la molécule d'ozone sera diminuée par les sites porteurs de groupes attracteurs d'électrons (COOH, COCH₃, NO₂...), l'ozone attaquera alors sur la position la moins désactivée (c'est-à-dire en méta du groupement attracteur).

La réaction nucléophile est caractérisée par une attaque de l'ozone moléculaire sur les sites présentant un déficit électronique (attaque de la liaison >C=N par exemple). Les sous-produits de la réaction sont aussi des composés carbonylés, à l'instar des cyclo-additions ou des attaques électrophiles sur les cycles aromatiques.

Les réactions d'oxydation directe sont très sélectives et sont limitées aux composés aromatiques, aux composés aliphatiques insaturés et à quelques fonctions spécifiques. Les sous-produits de la réaction directe sont résistants à l'oxydation de l'ozone moléculaire. La minéralisation ultime en CO₂ et H₂O de la matière organique ne peut donc être que partielle.

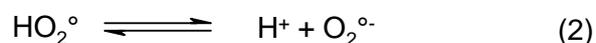
II.2.2. Décomposition de l'ozone en composés radicalaires : oxydation indirecte de la matière organique en milieu aqueux.

L'ozone est très instable en solution aqueuse. Sa décomposition peut être initiée par des ions hydroxyde OH⁻ (milieu basique) ou aussi par des ions hydroperoxyde HO₂⁻ (à partir de l'eau oxygénée).

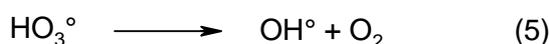
II.2.2.1. Décomposition par les ions hydroxydes OH⁻

La décomposition de l'ozone par les ions OH⁻ en milieu aqueux est le résultat de nombreuses réactions en chaîne, complexes, décrites schématiquement dans la figure C-II-3 (page 142). Elle est initiée par les ions OH⁻ et conduit à la formation des espèces radicalaires suivantes : HO₂[°], O₂^{°-}, °OH. Des travaux plus récents [7, 8] ont mis en évidence la participation d'autres entités radicalaires lors des étapes de propagation et de terminaison : O₃^{°-}, HO₃[°], HO₄[°]. Le schéma réactionnel consiste en trois grandes phases :

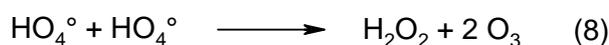
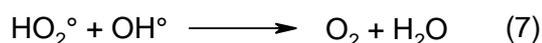
- une phase d'initiation, au cours de laquelle OH^\cdot réagit avec l'ozone pour former l'anion radical superoxyde $\text{O}_2^{\circ-}$



- une phase de propagation



- une phase de terminaison qui correspond à la rupture du cycle d'auto-décomposition par recombinaison des radicaux $^\circ\text{OH}$, HO_2° , $\text{O}_2^{\circ-}$, HO_3° , HO_4°



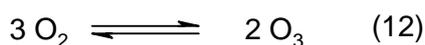
Les six premières réactions illustrent l'instabilité de l'ozone en milieu basique. Elles peuvent s'écrire globalement de la façon suivante :



ou encore, en tenant compte de (2) et (6) :



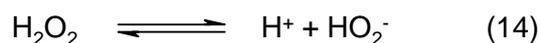
Etant donnée la réaction de formation de l'ozone (12), on obtient :



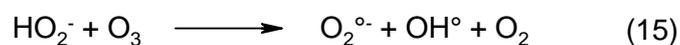
En milieu acide, l’ozone est beaucoup plus stable en solution du fait de la diminution de la vitesse de réaction d’initiation (production de $^{\circ}\text{OH}$). D’une manière générale, les facteurs défavorisant la production de radicaux hydroxydes abaissent au final le rendement de l’ozonolyse. Notons à ce titre que les ions bicarbonates CO_3^{2-} , les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- , les ions acétates et les alcools tertiaires inhibent la chaîne de décomposition en piégeant les radicaux $^{\circ}\text{OH}$, et bloquent la régénération des radicaux $\text{O}_2^{\circ-}$. Ces espèces entrent donc en compétition avec la matière organique dans le processus d’ozonolyse.

II.2.2.2. Décomposition par l’anion hydroperoxyde HO_2^-

Le peroxyde d’hydrogène est aussi un oxydant puissant ($E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,76 \text{ V}$) utilisé pour décomposer les molécules d’ozone en solution aqueuse. H_2O_2 est un acide faible ($\text{pK}_a = 11,6$ à 25°C) en équilibre avec HO_2^- . Cette espèce ionisée est prépondérante vis-à-vis de son acide conjugué en milieu fortement basique :



La décomposition de l’ozone par l’eau oxygénée suit les mécanismes radicalaires suivants :



Ces cinq réactions (14 à 18) peuvent s’écrire globalement :



H_2O_2 est aussi très utilisée pour l’ozonolyse de la matière organique. Un de ses intérêts est par ailleurs de ne pas générer de sous-produits d’oxydation gênants (il s’agit dans son cas de O_2 et de H_2O simplement). Un système binaire $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ permet d’atteindre des rendements d’ozonolyse plus poussés car cette combinaison accélère la décomposition de l’ozone en entités radicalaires.

II.2.2.3. Action des radicaux issus de la décomposition de l’ozone sur la matière organique en solution aqueuse

La deuxième voie d’oxydation de la matière organique, après l’action directe de l’ozone moléculaire, est une voie radicalaire, indirecte. Les radicaux générés lors de la décomposition de l’ozone en milieu basique par exemple ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$...) réagissent avec les molécules organiques, M, pour donner des produits organiques oxydés, M_{ox} (M_{ox} étant le produit d’une oxydation directe par l’ozone moléculaire), et s’auto-régénèrent selon le mécanisme présenté à la figure C-II-3. Si le radical rencontre une espèce inhibitrice, un composé stable Φ se forme.

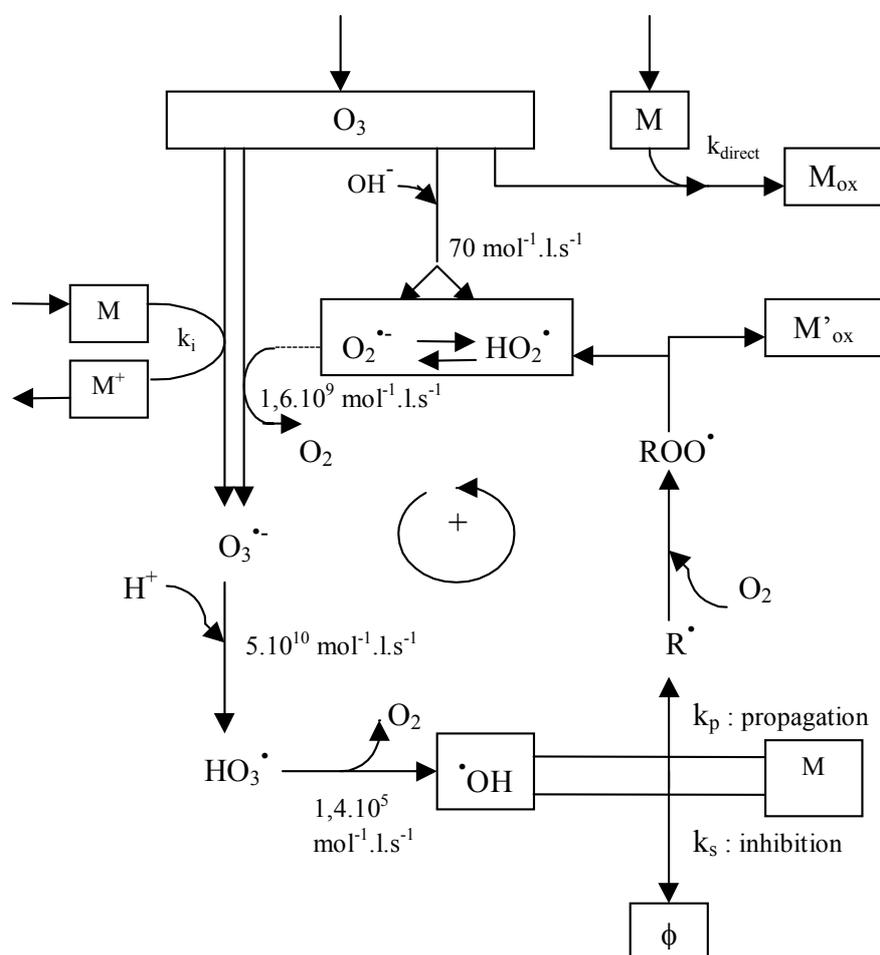


Figure C-II-3 : mécanismes de production de radicaux à partir de l’ozone en milieu aqueux

Certaines substances peuvent intervenir dans le cycle d’oxydation en tant qu’inhibiteur. Nous avons déjà cité au paragraphe II.2.2.1 les ions CO_3^{2-} , HCO_3^- , acétates et les alcools tertiaires parmi ces substances. Les ions phosphates peuvent de même réagir avec les radicaux hydroxyles mais ont un effet inhibiteur moins important que les précédents.

La vitesse de réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur la matière organique est extrêmement élevée. Elle obéit à une loi cinétique d'ordre 2 (ordre 1 par rapport à la concentration de $\cdot\text{OH}$ et ordre 1 par rapport à celle du composé organique) et est généralement comprise entre 10^7 et $10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{l}.\text{s}^{-1}$. Par rapport à l'ozone moléculaire, les radicaux $\cdot\text{OH}$ libérés lors de la décomposition de l'ozone sont beaucoup plus réactifs et beaucoup moins sélectifs dans les réactions avec les composés organiques (facteur 10^8 à 10^9) [9].

L'ozone produit aussi des radicaux par transfert d'électron en réagissant directement avec la matière organique. Un cation M^+ est alors formé comme indiqué sur la figure C-II-3.

II.3. Action de l'ozone sur quelques macromolécules hydrosolubles

II.3.1. Dégradation du polyéthylène glycol par l'ozone en milieu aqueux

Le polyéthylène glycol (PEG), ou polyoxyéthylène (POE), possède une structure chimique difficilement comparable à celle des polysaccharides (pas de cycle, pas de charge, etc...). On peut néanmoins s'intéresser à son comportement vis-à-vis d'un produit oxydant comme l'ozone et en particulier au mécanisme d'oxydation de la liaison éther, qui est aussi présente dans le motif de tous les polysaccharides.

Price et Tumolo [10] ont montré que l'action de l'ozone sur les liaisons éthers provoquaient une rupture de la chaîne, par attaque électrophile de l'ozone moléculaire sur les atomes d'hydrogène en α du groupement éther. Selon Suzuki [11], les liaisons éthers du PEG sont brisées aléatoirement le long de la chaîne. Deux atomes d'oxygène sont nécessaires pour briser une liaison de la chaîne polyoxyéthylénique. Les produits prépondérants résultant de cette ozonolyse sont des esters formiques et des composés ayant des groupes terminaux hydroxyl.

Une étude comparée à $\text{pH} = 2$ et à $\text{pH} = 12$ de l'ozonolyse d'un PEG de masse molaire $8\,000 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$ menée par Suzuki a par ailleurs permis de montrer que cette macromolécule était plus sensible à l'ozonolyse en milieu basique. La demande chimique en oxygène² (DCO) diminue brutalement au cours du temps à pH basique, alors qu'elle est très faiblement affectée à $\text{pH} = 2$.

L'efficacité de la dégradation des polymères par oxydation à l'ozone est très dépendante de la nature chimique de la macromolécule. Dans une étude comparative [12],

² DCO : en gramme d'oxygène par litre de solution. C'est la quantité d' O_2 nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique de la solution en CO_2 et H_2O .

Suzuki parvient à des résultats très variés pour cinq types de macromolécules contenant des groupes fonctionnels différents (polyvinylalcool, polyvinylpyrrolidone, PEG, acide polyacrylique et polyacrylate de sodium). L'efficacité de l'ozonolyse est aussi gouvernée par des paramètres physico-chimiques comme la quantité d'ozone dissoute en solution (fonction du temps de contact du gaz avec la solution), par les propriétés tensioactives de la solution (qui influent sur la taille des bulles formées et donc sur l'aire spécifique d'échange au niveau de la bulle), de la concentration en soluté, de la réactivité de l'ozone vis-à-vis des molécules cibles, etc... Les tests comparatifs doivent être menés autant que possible toutes choses égales par ailleurs.

II.3.2. Réactivité de l'ozone vis-à-vis des carbohydrates en milieux aqueux

Selon que le processus d'oxydation par l'ozone suit une voie radicalaire ou une voie moléculaire, le lieu de la réaction sur le carbohydrate diffèrera. L'ozone moléculaire réagit principalement au niveau des liaisons C-H tout au long de la chaîne (la réaction ne se produit pas uniquement sur les hydrogènes en α des liaisons éthers). Une différence de réactivité a par ailleurs été observée entre les liaisons C-H en position équatoriale et celles en position axiale dans le cas des monosaccharides et des disaccharides [13, 14]. L'orientation adoptée par les hexoses (α ou β) lors de leur cyclisation influe de même sur la réactivité de l'ozone sur les liaisons C-H. En termes de cinétique, l'absence d'insaturations dans les carbohydrates implique que les constantes cinétiques sont relativement faibles. Par ailleurs, les pH acides défavorisent la réactivité de l'ozone moléculaire en solution.

Nous avons vu que les radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{OH}$ libérés lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau sont beaucoup plus réactifs que l'ozone moléculaire et beaucoup moins sélectifs. Les sous-produits de réaction obtenus lors de l'ozonolyse des carbohydrates selon la voie radicalaire sont toutefois comparables à ceux obtenus selon la voie moléculaire. L'action de l'ozone moléculaire sur une liaison C-H d'un carbohydrate aboutirait aussi, selon Kataï et Schuerch [15], à la formation d'un radical $^{\circ}\text{OH}$.

Lors de l'ozonolyse du D-glucose (hexose naturel le plus abondant et présent dans le motif du xanthane), la fragmentation de la chaîne donne lieu à la formation d'aldéhydes (formaldéhyde, glyoxal), d'acides carboxyliques (acide formique, acide glycolique, acide glycoxalique), et de monosaccharides simples (D-érythrose, D-glyceraldéhyde) [16, 17]. Pour des temps d'ozonolyse relativement longs, on observe à pH 5,7 la production de CO_2 [15], mais la minéralisation du D-glucose n'est que partielle. Dans le cas des polysaccharides, l'ozonolyse conduit à la dépolymérisation des

macromolécules, c'est-à-dire à une rupture des liaisons 1-4 reliant les cycles élémentaires [18].

Le pH est un facteur important dans la réaction d'ozonolyse des carbohydrates. Une solution non-tamponnée voit son pH diminuer au fur et à mesure que la réaction entre l'ozone et le soluté progresse, du fait de la disparition des ions hydroxydes dans le milieu (ils sont consommés dans le cycle de décomposition en radicaux de l'ozone). La comparaison des courbes de dégradation du glucose réalisées par Bawa à pH tamponné égal à 7,5 et à pH libre initialement à 5,5 montre que son élimination complète nécessite deux à trois fois moins d'ozone dans le premier cas. Les résultats obtenus pour diverses solutions tamponnées à des pH variant de 4,5 à 8,5 ont par ailleurs confirmé l'efficacité supérieure de l'ozonolyse pour des pH basiques.

Enfin, la présence de certaines molécules comme les carbonates ou les alcools peuvent rompre le cycle de production des radicaux et ainsi affecter le rendement d'élimination du glucose. Elles seront d'ailleurs utilisées pour inhiber les réactions radicalaires lorsque l'effet de l'ozone moléculaire doit être mis en évidence ou pour simplement abaisser le rendement global de la réaction.

III. OZONOLYSE DU XANTHANE

Nous avons cité un exemple de traitement de la matière organique qui atteint des rendements et des cinétiques inégalables : l'oxydation en conditions super-critiques. Un dispositif expérimental de ce type n'est toutefois pas envisageable dans le cadre de cette thèse. La minéralisation du xanthane selon un procédé O.V.H. (oxydation en voie humide) s'est avérée être la solution la plus accessible à l'échelle de notre laboratoire en termes d'infrastructures, de coût et de temps. De plus, l'ozone est un oxydant déjà présent dans le milieu nucléaire : il est utilisé pour minéraliser les effluents provenant de traitements décontaminants mettant en jeu une mousse dégraissante dont les molécules tensioactives sont organiques.

Le recours à l'ozone tient aussi à la présence dans notre système de l'autre agent oxydant, le cérium IV, dont l'activité oxydante peut être régénérée in situ par l'introduction d'un oxydant plus puissant comme l'ozone. Le principe de maintenir le potentiel d'oxydation d'une solution oxydante a déjà fait l'objet de plusieurs brevets appliqués au nucléaire,

mais généralement dans le but d'activer les processus de corrosion de surfaces métalliques³. Nous proposons de l'appliquer à la dégradation de la matière organique gélifiant notre système oxydant. Les expériences qui vont suivre doivent donc montrer dans quelle mesure l'ozonolyse peut répondre à l'objectif principal de cette étude, qui est de parvenir à la dégradation complète du xanthane en milieu fortement acide et cérique.

III.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental comprend trois grands sous-ensembles :

- la production d'ozone à partir d'air atmosphérique,
- le réacteur à ozonolyse, lieu de contact entre le gaz oxydant et la solution à traiter,
- la cellule de transformation de l'ozone résiduel en sortie de réacteur.

La production d'ozone est assurée par un ozoneur de laboratoire de type 5LO commercialisé par la société Trailgaz (cf. annexe 1). L'air atmosphérique comprimé, filtré et séché sur lit d'alumine est soumis à une décharge électrique haute tension ajustable. Une partie de l'oxygène contenu dans l'air atmosphérique est ainsi transformée en ozone. La concentration en ozone dans le gaz vecteur en sortie de l'ozoneur dépend de la puissance électrique appliquée dans la cellule génératrice, du débit d'air ozoné et de la pression. Cet équipement produit de l'ozone avec un débit massique nominal de 10 g/h, que l'on détermine à partir des courbes de l'annexe 2.

La concentration en ozone est contrôlée par un analyseur UV. La source UV est une lampe à vapeur de mercure basse pression émettant un rayonnement monochromatique à 253,7 nm. Un seul photomultiplicateur reçoit alternativement le rayonnement UV traversant la cellule de mesure puis le rayonnement de référence. La concentration est affichée en gramme d'ozone par m³ de gaz vecteur normalisé (conditions de température et de pression standards), g(O₃)/Nm³.

La deuxième partie du montage expérimental, le réacteur, a été conçu de façon à assurer un bon contact entre le gaz vecteur contenant l'ozone et les molécules organiques dissoutes dans la solution. L'ozone est un gaz peu soluble dans l'eau, qui rencontre le maximum de résistance au transfert dans la phase aqueuse au niveau du film liquide

³ Citons par exemple l'activation de l'acide fluoroborique HBF₄ par une injection d'ozone dès que le potentiel d'oxydation mesuré dans la solution oxydante diminue, invention décrite dans le brevet n° WO 97/171 de Wood C., Bradbury D. et Elder G., « Method for decontamination of nuclear plant components », 1996.

interfacial. Le transfert physique des molécules d'ozone est favorisé par le temps de contact entre les deux phases et par l'aire spécifique d'échange⁴ au niveau de la bulle. Une hauteur de colonne élevée permet d'augmenter le temps de contact du gaz avec la solution et une porosité du fritté de verre comprise entre 40 et 100 μm (porosité n°2) génère des bulles de taille suffisamment faible pour obtenir une aire spécifique d'échange convenable. Les réactions chimiques entre l'ozone et les molécules dissoutes dans la solution favorisent aussi le transfert de l'ozone dans le milieu aqueux, et d'une manière générale tous les facteurs favorisant ces mécanismes réactionnels augmentent ce transfert. Le réacteur à ozonolyse est représenté sur le schéma C-III-1.

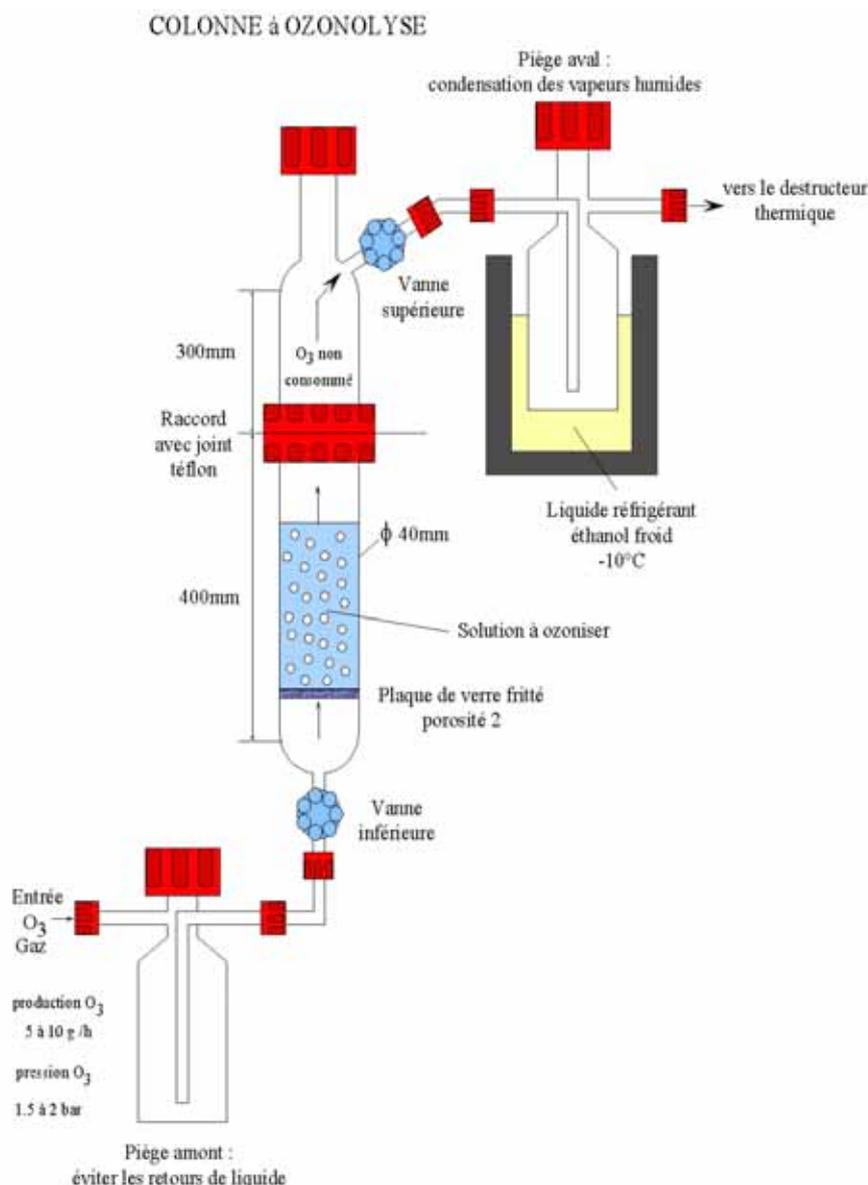


Figure C-III-1 : réacteur à ozonolyse réalisé à l'atelier de verrerie de l'université

⁴ L'aire spécifique d'échange est égale au rapport de l'aire interfaciale (c'est-à-dire la surface d'échange, en m^2) au volume de phase aqueuse considéré (en m^3).

La conception du réacteur devait aussi inclure des considérations relatives à la résistance des matériaux utilisés. Tous les matériaux en contact avec les substances oxydantes doivent posséder une bonne résistance vis-à-vis d'elles. C'est pourquoi l'essentiel des éléments du montage sont en verre ou en téflon, matériaux considérés comme les plus appropriés à la tenue à l'ozone.

L'ozone résiduel n'ayant pas réagi ne peut être relâché dans l'atmosphère sans traitement. L'ozone est un gaz instable qui se décompose en oxygène à température ordinaire avec une cinétique lente. Il suffit d'activer thermiquement la réaction par chauffage à 350°C pour parvenir à une décomposition rapide. Le destructeur thermique de type FDLO⁵ disposé en sortie de réacteur est constitué d'un corps cylindrique en INOX muni d'une résistance électrique chauffante d'une puissance de 0,5 kW. Dans ces conditions, l'évacuation des gaz vers l'extérieur est réalisée simplement par une hotte aspirante sous laquelle le réacteur et le destructeur thermique sont installés. En cas de fuite, une cellule de détection déclenche une alarme sonore pour des concentrations en ozone supérieures à un seuil fixé au préalable. Si l'ozone pénètre dans la cellule, un électrolyte sensible à cet oxydant produit un courant dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en ozone et un signal sonore est déclenché. Une première détection fiable d'éventuelles fuites reste la perception olfactive de l'odeur caractéristique de l'ozone, décelable à très faible concentration (0,01 à 0,5 ppmv selon les individus). Mais les aptitudes olfactives de l'opérateur s'estompe progressivement par accoutumance au gaz, ce qui justifie une détection électrolytique plus fine et constante.

Par ailleurs, un piège à éthanol froid (-10°C) est placé entre le réacteur et le destructeur thermique pour condenser les vapeurs humides entraînées par le flux de gaz, susceptibles de corroder les canalisations métalliques.

⁵ Destructeur thermique de type FDLO : conçu et fabriqué par la société Trailgaz.

III.2. Conditions opératoires

III.2.1. Un polymère organique dans un système oxydant : un système évolutif

Le système étudié est évolutif puisqu'il met en jeu des composés sensibles à l'oxydation (la matière organique), donc sensibles à l'action du cérium IV et de l'ozone. Les produits de dégradation du xanthane auront des comportements physico-chimiques différents de la molécule initiale (le polymère non-dégradé). Par exemple, leur solubilité sera accrue au fur et à mesure du processus d'oxydation car l'incorporation d'oxygène contribuera à accroître la polarité des espèces en solution. Leurs propriétés tensioactives se trouveront elles-aussi modifiées. On observe en effet une diminution de la quantité de mousse dans la colonne au cours du temps. La balance hydrophile / hydrophobe des produits de dégradation est modifiée au profit des parties hydrophiles, ce qui diminue leurs propriétés tensioactives. Les bulles de mousse n'auront plus les mêmes caractéristiques (taille, stabilité...), les films à l'origine de leur formation n'étant plus constitués des mêmes molécules. On observe que leur taille diminue avec le temps, et cette évolution favorable évite ainsi de recourir à des agents chimiques ou des systèmes mécaniques anti-mousses.

III.2.2. Concentration en polymère des solutions étudiées

Il était initialement prévu d'effectuer l'étude préliminaire sur l'ozonolyse du xanthane à une concentration en polymère fixée à 1 g/l. Cette valeur avait été définie à partir des données de terrain relatives à la récupération du gel après projection sur une paroi métallique, dans le cadre de l'application industrielle concernant le système décontaminant étudié. Il avait été considéré que la solution de polymère gélifiée sur la paroi était diluée 10 fois lors du rinçage (à l'eau). La concentration du gel étant de l'ordre de 10 g/l lors de la projection, les effluents récupérés après rinçage ne devaient plus contenir que 1 g/l environ de polymère. Des essais préliminaires ont montré qu'opérer dans cette gamme de concentration (1 g/l) présentait deux inconvénients majeurs. D'une part, le caractère tensioactif de la solution (introduit du fait de l'oxydation préalable des macromolécules par le Ce^{4+}) perturbait le déroulement de l'expérience car les films de mousse générés par les fines bulles de gaz créées au niveau du fritté atteignaient le sommet de la colonne et étaient entraînés par le gaz vecteur dans les canalisations d'évacuation de l'ozone. Une part de la matière organique était ainsi comptée comme transformée intégralement en CO_2 alors qu'elle était seulement déplacée dans les canalisations du dispositif expérimental.

De plus, la concentration en espèces tensioactives est plus élevée dans ces films de mousses cohésifs que dans la solution en bas de colonne (au niveau du fritté) du fait de leurs propriétés physico-chimiques, ce qui laissait penser que la quantité de carbone déplacée pouvait être non-négligeable. D'autre part, la durée limitée des expériences (10 heures au maximum) ne permettait pas d'explorer la cinétique d'oxydation par l'ozone en fin de réaction. La quantité de carbone éliminée au bout de huit heures d'ozonolyse pour une concentration initiale en polymère de 1 g/l ($\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$) n'a pas dépassé 25 % de la quantité initiale. Or, comme les barrières énergétiques d'activation des mécanismes d'oxydation croissent avec le degré d'oxydation des molécules, il est important d'atteindre des degrés d'avancement de réaction élevés pour établir les cinétiques de fin de réaction, plus lentes qu'en début de réaction. En abaissant la concentration en polymère à environ 0,1 g/l, des taux de minéralisation d'environ 85 % ont été atteints en milieu proche de la neutralité au départ ($\text{pH} = 5-6$), au bout de 10 heures d'ozonolyse.

III.2.3. Autres paramètres

La concentration en cérium IV a été fixée à 0,1 mol/kg pour tenir compte, comme dans le cas du polymère, de la dilution occasionnée par le rinçage à l'eau des parois décontaminées. La concentration en acide nitrique ne sera pas divisé par 10 mais par quatre seulement, pour éviter des phénomènes de précipitation éventuellement causée par la mise en solution de cations métalliques (Fe^{2+} , Ni^{2+} ...) lors du décapage de la surface. Elle est fixée à 0,5 mol/kg.

Compte tenu de l'efficacité supérieure de l'ozonolyse en milieu basique⁶, il aurait été judicieux de se placer à un pH de l'ordre de 12 par exemple pour améliorer le rendement de la réaction. Deux raisons essentielles s'opposent cependant au rehaussement du pH. La première raison est d'origine industrielle : les STEL (stations de traitement des effluents liquides) acidifient préalablement les effluents avant de les traiter. Rendre basique les effluents avant l'ozonolyse puis les acidifier en vue de les expédier dans les STEL est une opération contraignante et coûteuse. Mais l'obstacle majeur à cette opération est d'origine physico-chimique. En effet, le polymère précipite en présence de cérium IV lorsque le pH de la solution n'est plus fortement acide. L'ozonolyse du polymère dans un état condensé, insoluble, n'aurait probablement pas permis d'obtenir des cinétiques de dégradation comparables à celles effectuées en milieu homogène.

⁶ Cf. paragraphe II.2.

Enfin, la circulation des gaz sera établie à un débit assez faible, environ 100 l/h, pour ne pas créer de turbulences dans le réacteur qui favoriseraient l'apparition de mousse. La pression du gaz vecteur est voisine de 1,7 bar et la concentration en ozone dans le gaz vecteur est établie à environ 30 g(O₃)/Nm³ pour une puissance de 160 W. Les cinétiques d'ozonolyse des divers systèmes étudiés sont déterminées toutes choses égales par ailleurs : pression, débit, puissance, concentration en ozone, volume de solution dans le réacteur, etc...

III.3. Mesure du carbone total

Les mesures de la quantité totale de carbone et de la quantité de carbone inorganique dans la solution ozonée peuvent être effectuées à l'aide d'un analyseur SHIMADZU TOC 5000-A. Deux dispositifs dans cet appareil permettent de quantifier séparément le carbone d'origine minérale et le carbone total (carbone d'origine minérale et d'origine organique). Dans notre étude, l'évolution de la quantité en carbone total dans la solution constituera l'indicateur du degré d'avancement de la réaction d'ozonolyse du polymère.

III.3.1. Description du principe de fonctionnement d'un analyseur de carbone

Le carbone total de la solution est déterminé selon un procédé d'oxydation catalytique en voie sèche à une température de 680°C. Un gaz vecteur (oxygène) entraîne la solution à analyser dans le four catalytique où elle subit une combustion complète. Le CO₂ dégagé est détecté par un analyseur infrarouge (IR) et est corrélé à la quantité de carbone total présent dans la solution injectée.

Une courbe d'étalonnage permet de corréliser la quantité de carbone total initialement présent dans la solution et la quantité de CO₂ détecté par l'analyseur IR en sortie du catalyseur après injection de la solution dans le four. Le produit étalon utilisé est le phtalate d'hydrogène et de potassium, C₆H₄(COOK)COOH, de masse molaire 204,22 g.mol⁻¹. Le pourcentage massique en carbone dans cette molécule est 47,05 %. A une concentration précise en produit étalon (donc en carbone) correspondra un signal IR, un pic dont l'intégration fournira une aire. Cette aire est proportionnelle à la concentration en carbone total de la solution. Les courbes d'étalonnage expriment ainsi la relation existant entre les aires déterminées par IR et la concentration en carbone total de la solution.

L'ozonolyse de la macromolécule en solution consiste en une oxydation préférentielle des sites les plus oxydables de la chaîne polymérique. On assiste à une dépolymérisation progressive du polysaccharide (diminution du degré

de polymérisation) qui, théoriquement, aboutit à la transformation complète de la matière organique en matière minérale. L'étape ultime de cette dégradation est la décomposition complète des molécules organiques résiduelles en CO₂ et H₂O. Le CO₂ libéré est entraîné par le gaz vecteur dans le destructeur thermique de l'ozoneur, et la quantité de carbone total se trouve ainsi diminuée. La concentration en carbone inorganique reste constante sur toute la durée de l'ozonolyse du fait de la forte acidité de la solution. Le CO₂ atmosphérique dans ces conditions ne se solubilise que très faiblement et est de l'ordre de quelques ppm de carbone : à pH < 3, 99,9 % des ions carbonates ou hydrogencarbonates de la solution sont sous forme d'acide carbonique⁷ H₂CO₃. L'équilibre de la réaction⁸ est déplacé dans le sens de la libération de CO₂.

III.3.2. Mesure du carbone total dans une solution acide, oxydante et saline

III.3.2.1. Position du problème

La solution de départ est un système complexe mêlant des constituants acides (HNO₃, Ce(OH)₂²⁺, ...) et oxydants (Ce⁴⁺, O₃ dissout lors de l'ozonolyse, H⁺, ...). Les sels introduits dans la solution, l'acide, le polymère (il s'agit d'un polyanion) contribuent par ailleurs à accroître considérablement la force ionique du milieu.

Tous ces composés seront injectés dans la cellule de combustion du TOC 5000-A lors de la mesure du carbone total et seront mis en présence du catalyseur. Les matières minérales qui éventuellement réagiraient ou s'adsorbent sur le catalyseur perturberont la combustion des substances organiques. En effet, si la surface du catalyseur est occupée par ces contaminants issus de la solution, la matière organique ne se décomposera dans le four que partiellement, et la quantité de carbone total de la solution sera sous-estimée (puisque la quantité de CO₂ libérée sera moindre). Une fonction de régénération du catalyseur avec de l'acide chlorhydrique 2N est toutefois disponible afin de redonner au catalyseur sa réactivité initiale. L'accumulation de sels dans le tube de combustion peut conduire à laver voire à changer le catalyseur lorsque la reproductibilité des mesures n'est plus satisfaisante.

Un autre inconvénient lié à l'injection dans l'appareillage de sels et d'acides, outre leurs propriétés corrosives et donc leur action dégradante sur les diverses composantes

⁷ $\left\{ \begin{array}{l} CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- \quad pK_a = 10,33 \\ HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3 \quad pK_a = 6,35 \end{array} \right.$

⁸ $H_2CO_3 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$

du dispositif expérimental, est leur éventuelle interférence lors de la mesure par infrarouge du CO₂ en sortie du four. Les sels d'acide nitrique sont par exemple thermiquement décomposés. Il convient alors de s'assurer, à l'aide d'un « blanc » représentant la solution sans matière organique mais aux concentrations en sels voulues, dans quelle mesure la détection du CO₂ est perturbée et si cette perturbation est stable au cours du temps.

III.3.2.2. Préparation de l'échantillon avant mesure du carbone total

➤ Ajout d'eau oxygénée

Les solutions étudiées peuvent donner lieu à un endommagement de l'appareil du fait de leurs propriétés corrosives (O₃ dissout, Ce⁴⁺, H⁺, ...). Une quantité d'eau oxygénée H₂O₂ sera ajoutée afin de réduire le Ce⁴⁺ en Ce³⁺ et O₃ en O₂. En effet, le potentiel d'oxydo-réduction du couple O₂/H₂O₂ par rapport à l'électrode normale à hydrogène est inférieur à celui de O₃/O₂ et à celui de Ce⁴⁺/Ce³⁺.



➤ Acidité du milieu

Les solutions doivent être ramenées à pH > 2 avant la mesure pour ne pas endommager l'appareillage (tout en restant au-dessous de 7, pour éviter une incorporation excessive de CO₂ atmosphérique dans la solution). Des solutions acides, dont le pH est voisin de 1, introduisent un bruit non-négligeable et des fluctuations dans le signal de détection. L'ajout d'une quantité fixe de soude permet, en rehaussant le pH, d'éviter d'affecter la stabilité de la ligne de base de la cellule de détection IR.

Des tests préliminaires ont montré que cette neutralisation faisait apparaître des précipités de cérium IV ou de cérium III. Les précipités de cérium III, Ce(OH)₃, de couleur brun orangé, se forment de façon irréversible (une agitation magnétique soutenue ne les dissout pas).

➤ Mesure du carbone total des échantillons prélevés au cours de l'ozonolyse

Il est nécessaire de maintenir une agitation forte dans le récipient d'injection afin d'homogénéiser dans la solution les particules de cérium précipité. Une agitation par ultrasons de quelques minutes est effectuée au préalable puis l'échantillon est agité à vitesse constante à l'aide d'un barreau aimanté. La solution prélevée par la seringue de l'analyseur de carbone doit idéalement contenir une quantité équivalente de particules à chaque prélèvement.

Il existe toutefois un gradient de concentration en particules dans le tube contenant l'échantillon. Malgré la turbulence créée par l'agitation, les particules sédimentent au fond du tube, dépeuplant ainsi la surface. L'aiguille de prélèvement sera donc disposée de sorte que son extrémité se situe au centre de la solution à chaque aspiration.

Chaque solution est préparée chronologiquement selon les modalités observées dans les paragraphes précédents avant la mesure du carbone total. Une vérification avec une solution étalon est effectuée à la fin de chaque mesure, avant passage à l'échantillon suivant, pour s'assurer que le rendement du catalyseur n'ait pas été affecté.

III.4. Résultats expérimentaux

III.4.1. Ozonolyse du xanthane en milieux aqueux

Le système étudié est un gel aqueux de xanthane de concentration 0,165 g/l, préparé la veille. Le pH de la solution gélifiée est 5,5. L'écart à la neutralité est dû à la fois aux sites carboxyliques du polymère et aux carbonates issues de la dissolution du CO₂ atmosphérique.

Des prélèvements sont effectués au cours de la réaction d'ozonolyse directement dans le réacteur à l'aide d'une seringue, sans interruption de la circulation des gaz. La figure C-III-2 représente le pourcentage de carbone éliminé en fonction du temps d'ozonolyse. La matière organique de la solution qui s'est transformée en CO₂ au cours de l'ozonolyse a été entraînée par le gaz vecteur et n'est plus détectée par l'analyseur de carbone. Les ppm de carbone restants dans les prélèvements successifs permettent de déterminer le pourcentage de carbone éliminé défini comme suit :

$$\% \text{ carbone éliminé} = (\text{carbone initial} - \text{carbone restant mesuré}) / \text{carbone initial}$$

Dans un premier cas, le carbone total des échantillons successifs est mesuré directement sans addition de soude ni autre traitement : le pH est de l'ordre de 1 (il décroît progressivement pour atteindre au final des valeurs proches de 1 du fait de la consommation des OH⁻ par O₃). Dans le second cas, une cinétique d'ozonolyse est réalisée dans les mêmes

conditions opératoires, mais le pH des échantillons prélevés est ramené à 11-12 par un ajout de soude avant la mesure du carbone total.

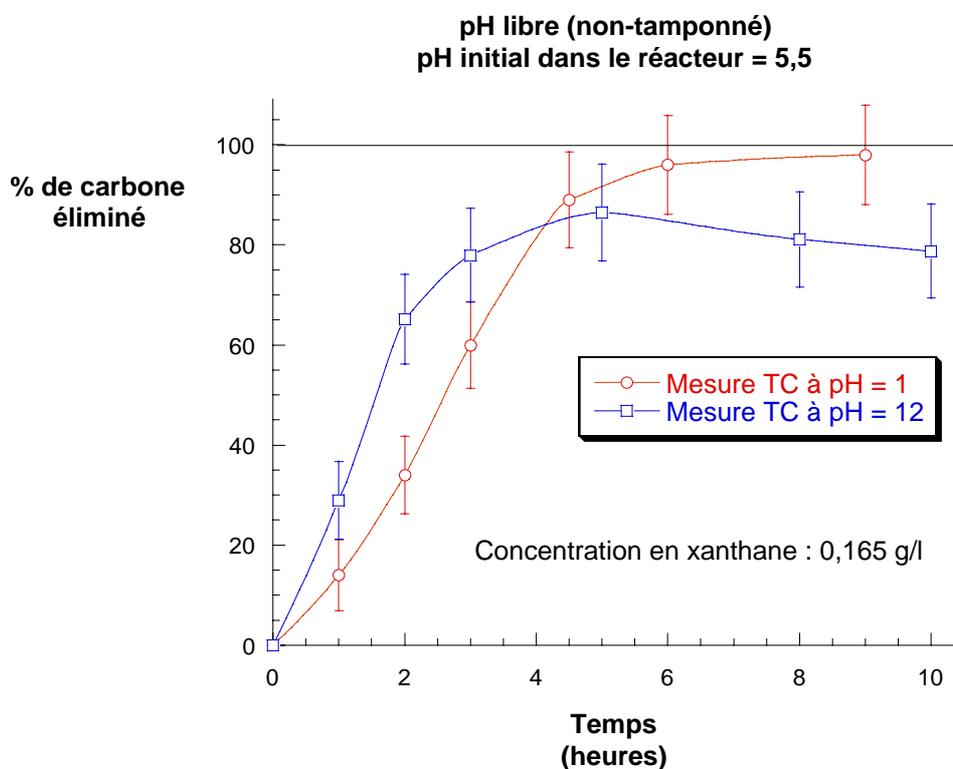


Figure C-III-2 : évolution du carbone total (TC) au cours du temps dans le cas de l’ozonolyse du xanthane en milieu aqueux

L’analyseur de carbone fonctionne sur une plage de pH comprise entre 2 et 12 (selon les recommandations du fabricant). Une acidité voisine de pH = 1 induit des fluctuations de la ligne de base de la détection IR qui pourrait expliquer une erreur supérieure sur les mesures. La précision des mesures est estimée à ± 2 ppm de carbone (ppmC). Les faibles quantités de carbone total restant pour des durées d’ozonolyse importantes ne permettent pas d’obtenir une mesure précise. La précision de la mesure pour les derniers points est d’environ ± 10 %, pour des concentrations inférieures à 10 ppmC.

Une tendance semble se dégager cependant : les taux de minéralisation élevés ne sont atteints que pour des temps longs. L’ozonolyse du polymère suit une cinétique rapide au départ qui ralentit progressivement. En soustrayant la quantité de carbone inorganique présent dans la solution (qui reste constante et très faible, de l’ordre de quelques ppmC), une fraction organique résiduelle plus difficilement oxydable persiste et représente environ 15% du carbone total de départ. Le taux de minéralisation 100 % ne semble pouvoir être atteint que de façon asymptotique, aux temps très longs.

III.4.2. Ozonolyse du xanthane en milieu acide

Les solutions acides de xanthane sont préparées comme décrit au chapitre B paragraphe II.3.2.2. La solution concentrée d'acide nitrique est ajoutée quelques heures avant le début de l'ozonolyse. Les cinétiques de minéralisation sont représentées sur les figures C-III-3 et C-III-4.

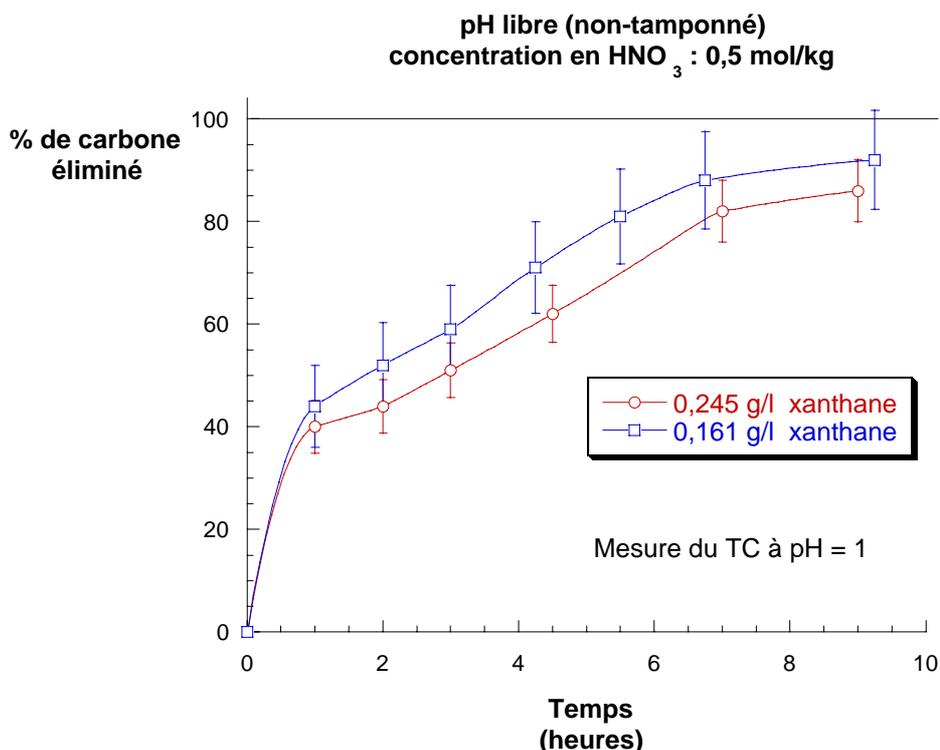


Figure C-III-3 : évolution du carbone total (TC) dans le cas de l'ozonolyse du xanthane en milieu nitrique 0,5 mol.kg⁻¹

L'allure des courbes est grossièrement indentique : même si l'évolution lors des premières heures apparaît comme plus lente en milieu acide, les taux de minéralisation finaux sont peu éloignés de ceux obtenus en milieu aqueux. Ce résultat est résolument positif dans la mesure où il est fait mention à plusieurs reprises dans la littérature de l'effet défavorable de l'acidité sur le rendement de l'ozonolyse.

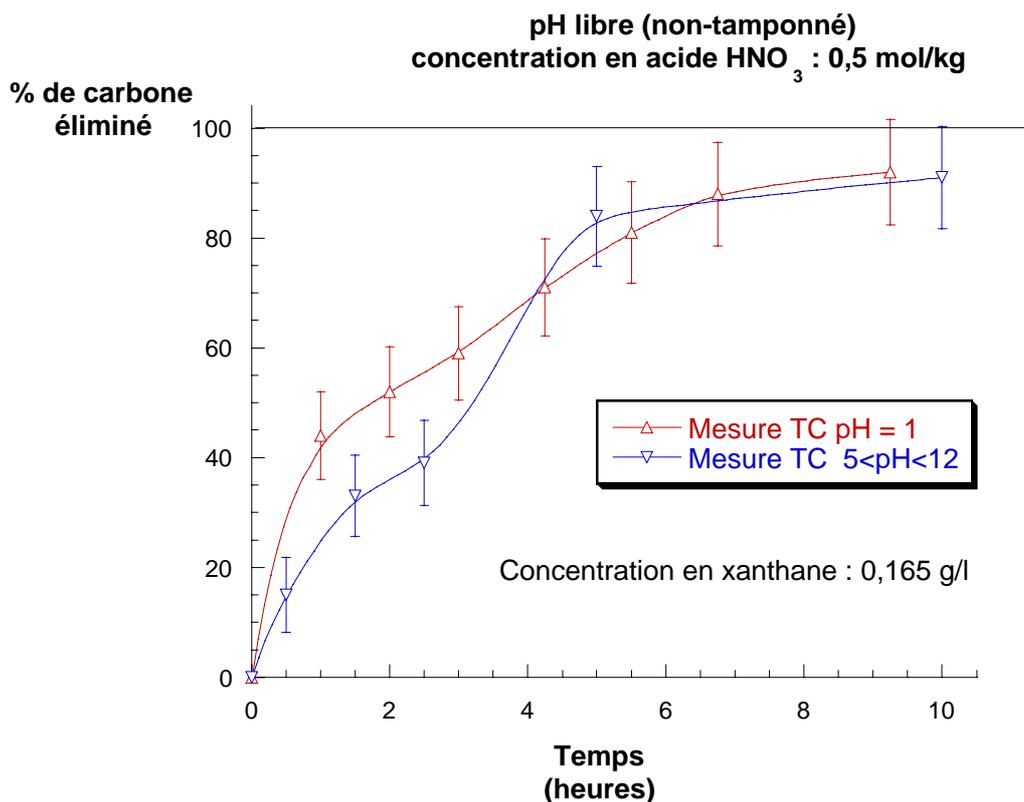


Figure C-III-4 : évolution du carbone total (TC) dans le cas de l'ozonolyse du xanthane en milieu nitrique 0,5 mol.kg⁻¹ ; pH des prélèvements ajustés (5 < pH < 12) ou non (pH = 1).

Le pH des prélèvements ne semble pas perturber les résultats des mesures de carbone total. Pour les mesures en milieu cérique, le protocole de préparation des échantillons décrit au paragraphe III.3.2.2 sera suivi rigoureusement pour ne pas endommager l'appareil. La neutralisation des prélèvements sera donc systématique (mesures TC à 2 < pH < 8).

III.4.3. Ozonolyse du xanthane en milieu acide et cérique

La préparation de la solution acide de polymère suit le même protocole qu'au chapitre B paragraphe II.3.2.2. Le sel de cérium IV, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, est ensuite dissout séparément dans l'eau à environ 58 % en masse. Le mélange des deux solutions est effectué 45 minutes avant introduction dans le réacteur à ozonolyse. Une agitation magnétique est maintenue pendant 15 minutes seulement pour homogénéiser le gel sans activer durablement la réaction d'oxydation de la matrice gélifiante par le cérium IV. Cette situation simule grossièrement les conditions pratiques de projection au pistolet sur une paroi métallique : mélange des deux solutions 15 minutes avant projection, application sur la paroi pendant 30 minutes puis rinçage et récupération des effluents.

Les échantillons prélevés au cours de l'ozonolyse doivent nécessairement être traités avant mesure du carbone total selon le protocole décrit au III.3.2.2 . Le cérium IV résiduel doit être réduit au degré d'oxydation +III (le Ce^{3+} n'est pas oxydant). Tous les échantillons ont un pH inférieur à 1 et doivent donc être ramenés au-delà de $pH = 2$.

La figure C-III-5 présente les résultats de la minéralisation du xanthane en milieu acide et cérique. Les concentrations des divers constituants sont précisés sur les graphiques.

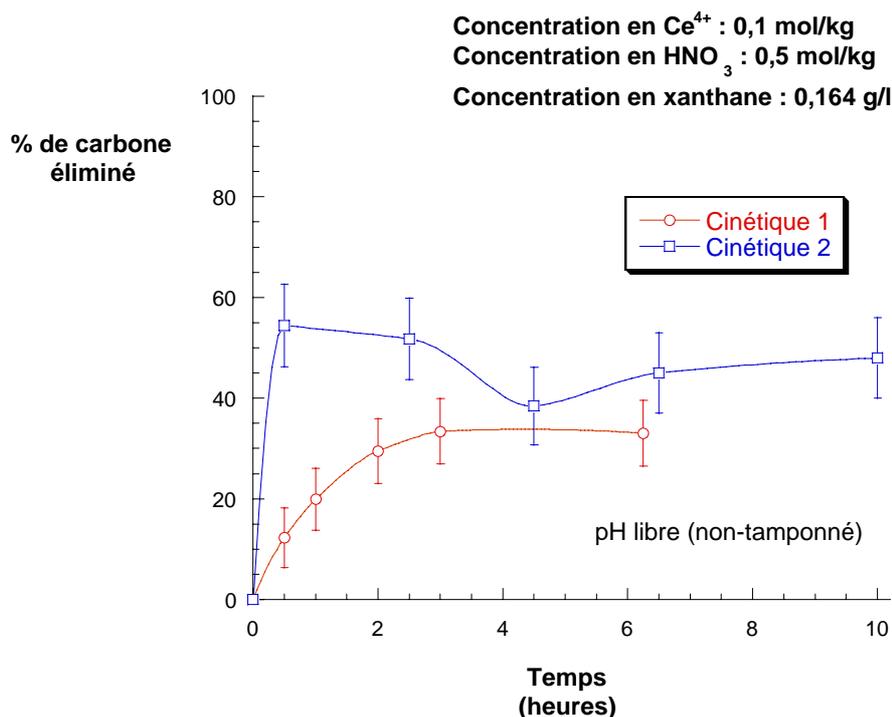


Figure C-III-5 : mesure du carbone total (TC) dans le cas de l'ozonolyse du xanthane en milieu acide et cérique ; le pH des prélèvements a été réajusté entre 2 et 8 avant mesure du TC

Lors des deux expériences effectuées en milieu acide et cérique, l'ozonolyse du xanthane a atteint un taux de minéralisation compris entre 30 et 50 %. Ce résultat est à comparer à ceux obtenus en milieu aqueux ou acide où un même traitement à l'ozone élimine environ 85 % de la matière organique en solution.

L'incertitude des mesures du carbone total est importante dans un tel milieu. Elle est en partie liée à la préparation des échantillons pour la mesure avec l'analyseur de carbone. La formation de précipités de cérium lors de la neutralisation entraîne une fraction du polymère et perturbe la combustion du polymère. Ces précipités polluent le catalyseur de la cellule de combustion et diminuent son rendement. Cette incertitude ne remet pas en cause toutefois la tendance générale observée, qui est l'abaissement du taux de minéralisation en présence de cérium.

Le Ce^{3+} apparu dans la solution suite aux réactions d'oxydation du Ce^{4+} avec le polymère (lors des 30 minutes simulant le contact à un support métallique) est susceptible de subir une réaction de ré-oxydation en présence d'ozone. Les mesures de carbone total résiduel laisse penser que le cérium III intervient dans le phénomène d'oxydation en tant que réducteur sacrificiel vis-à-vis de l'ozone. Il diminue le rendement de la réaction d'ozonolyse de la matière organique. La ré-oxydation du Ce^{3+} semble privilégiée par rapport aux autres mécanismes d'oxydation directe ou indirecte de l'ozone sur la macromolécule.

III.5. Discussion des résultats

Tout d'abord, la comparaison des cinétiques en milieu aqueux et en milieu acide permet de conclure que l'acidité ne défavorise pas significativement l'ozonolyse du xanthane, dans les conditions opératoires choisies. Dans les deux cas, les taux de minéralisation sont voisins de 85 % au bout de 10 heures d'ozonolyse et sont atteints avec des cinétiques semblables.

Lorsque la concentration en polymère est proche d'un gramme par litre en milieu aqueux, nous avons constaté que la quantité initiale de carbone total baissait de 25 % en huit heures, autrement dit à un rythme de 0,03 g/l par heure. Si l'on divise par six la concentration de départ en polymère (0,165 g/l), le processus d'oxydation s'effectue à un rythme sensiblement identique (entre 0,03 et 0,05 g/l par heure) jusqu'à un taux de minéralisation de 85% environ, mais n'évolue quasiment plus pour les derniers pour cents de carbone total. La présence de sous-produits d'oxydation du xanthane possédant des groupements chimiques à fort degré d'oxydation (acides glycolique, oxalique, formique et acétique⁹) explique la stagnation observée aux temps longs. Les impuretés organiques présentes dans le solvant (quelques ppm de carbone dans l'eau déminéralisée) ou introduites lors de la préparation des échantillons pour la mesure du carbone total participent aussi au signal IR et sont donc comptabilisées dans la mesure. Lorsque la concentration en carbone tend vers zéro au bout de huit heures d'ozonolyse, ces quelques ppm d'impuretés entachent la mesure d'une erreur significative.

⁹ L'analyse des sous-produits d'oxydation du xanthane par l'ozone a été réalisée par le service d'exploitation des installations en déclassement du département « démantèlement et conduite d'opérations » au CEA de Marcoule (Bagnols sur Cèze, Gard).

Si l'on superpose les résultats en milieu aqueux et en milieu acide, la tendance générale des courbes est conservée. Le seuil de minéralisation se situe autour de 85 % dans les deux cas et le temps nécessaire pour l'atteindre est proche (environ 5 heures). Les cinétiques de minéralisation lors des premières heures diffèrent cependant (cf. figure C-III-6). L'erreur commise sur les mesures et la mauvaise reproductibilité des expériences ne permettent pas d'analyser ces différences.

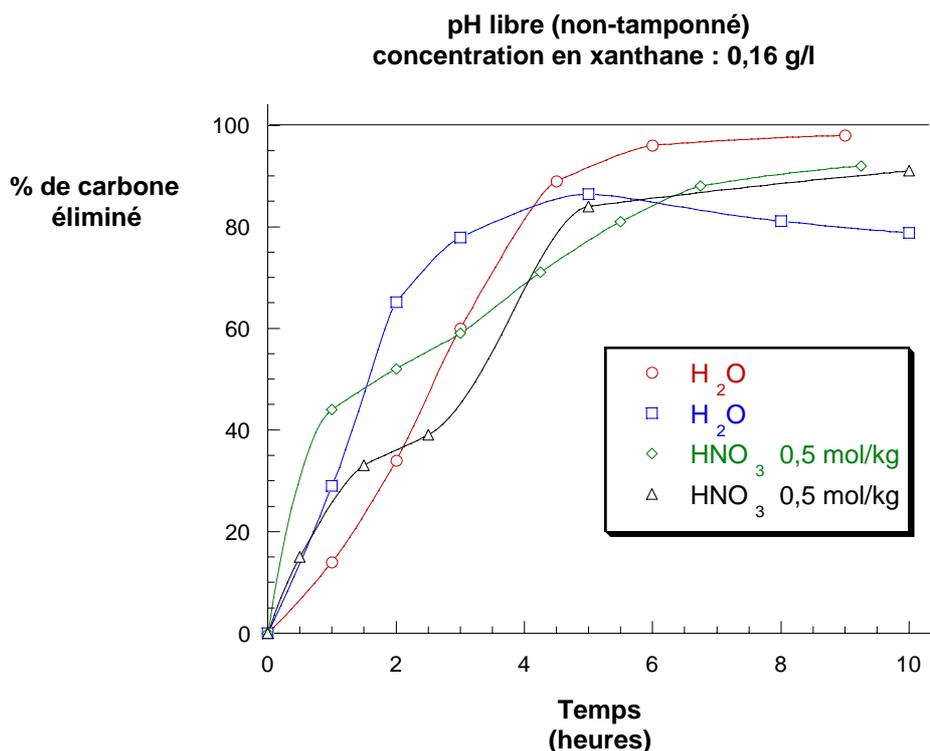


Figure C-III-6 : comparaison des cinétiques de minéralisation du xanthane en milieu aqueux et en milieu acide 0,5 mol/kg ;

Le comportement en milieu cérique s'est avéré très différent des précédents. Il semble qu'un seuil de minéralisation nettement inférieur, environ 40 % du carbone total initial ne puisse pas être franchi pour les durées d'ozonolyse pratiquées ici (10 heures). La réaction de ré-oxydation du cérium serait dans de telles conditions un facteur limitant au regard de l'oxydation de la macromolécule de xanthane, le cérium III jouant le rôle de composé réducteur sacrificiel. Elle inhiberait la réaction directe de l'ozone sur le polymère et ramènerait préférentiellement le cérium III au degré d'oxydation +IV. L'activation du cérium par l'ozone ne permettrait cependant pas de compenser la diminution de concentration en ozone que « voit » le polymère. Le potentiel normal d'oxydo-réduction du cérium est en effet inférieur à celui de l'ozone.

La compétition entre les espèces en présence vis-à-vis de l'ozone ne permet pas d'obtenir les résultats espérés. Si la régénération du cérium III en cérium IV par l'ozone est par ailleurs une technique utilisée pour améliorer la décontamination de pièces métalliques radioactives¹⁰, l'agent décontaminant de ce procédé est bien le cérium IV, pas l'ozone.

Globalement, il aurait été préférable de mener ces expériences à des concentrations plus élevées en polymère (autour de 1 g/l) pour abaisser l'erreur sur la mesure du carbone total aux temps d'ozonolyse longs. Le caractère tensioactif des solutions ne nous le permettait cependant pas sans modification profonde du montage expérimental (boucle de recirculation, contacteurs à membranes [19]...) ou sans l'addition d'agents chimiques anti-mousse. De plus, les temps d'expérience auraient été considérablement allongés.

Il est en effet possible de s'affranchir du caractère moussant de solutions plus concentrées en polymère. L'ajout de très faibles quantités de tributyl phosphate¹¹ (TBP), un agent anti-mousse organique, permet de maintenir le niveau de mousse au-dessous de l'évacuation supérieure des gaz (cf. schéma C-III-1, page 147), pour des débits en gaz vecteur plus importants. La turbulence créée par l'augmentation du débit participe aussi à la déstabilisation des films de tensioactifs. Ainsi, avec 25 µl de TBP, un volume de solution cérique de 130 ml est stabilisé pour un débit en gaz vecteur de 300 l/h. L'introduction de TBP représente toutefois un apport supplémentaire de matière organique de 25 % et ne permet plus de répondre à la problématique de la cinétique d'ozonolyse du xanthane en milieu acide et cérique. Il est illusoire dans ces conditions de vouloir séparer l'action de l'ozone sur le polymère de celle sur le TBP (la mesure du carbone total de la solution ne différencie pas les carbones du polymère ou de ses sous-produits d'oxydation et les carbones provenant du TBP).

Enfin, le gaz vecteur entraîne nécessairement avec lui une partie du solvant par la conduite d'évacuation des gaz. Les vapeurs humides condensées en aval du réacteur (à l'entrée du destructeur thermique) peuvent représenter jusqu'à 20 % du volume de solution initial au bout de 10 heures d'ozonolyse. Par conséquent, les concentrations déterminées par l'analyseur de carbone total constituent des valeurs majorantes, supérieures aux concentrations réelles à volume constant. Les prises d'échantillon successives

¹⁰ Brevet allemand n° 2 714 245 (voir référence [2] page 166).

¹¹ Le TBP est une molécule organique utilisée dans l'industrie du retraitement du combustible usé pour extraire l'uranium et le plutonium (procédé « Purex »). Sa solubilité dans l'eau est très faible (0,4 g/l à 25°C). Sa tête polaire volumineuse (phosphate) déstabilise les films tensioactifs à l'origine de la formation des bulles.

durant l'ozonolyse retirent par ailleurs un volume de solution du réacteur d'environ 10 ml, qui abaisse le temps de résidence du gaz oxydant dans la solution. Il pourrait être compenser par un ajout équivalent de solvant, une correction devant ensuite être effectuée sur la concentration en carbone de l'échantillon suivant. L'analyse étant essentiellement comparative, cette précaution peut être négligée.

III.6. Etude complémentaire à plus forte concentration en xanthane

L'ozonolyse du xanthane à plus forte concentration en polymère a été réalisée en milieu acide et basique dans le laboratoire du service d'exploitation des installations en déclassé associé au département « démantèlement et conduite d'opérations » du CEA de Marcoule (Bagnols sur Cèze, Gard).

Le réacteur du dispositif expérimental contient un volume de solution 10 fois supérieur à celui de notre montage : 3 litres de solution sont ici traités à l'aide d'un ozoneur Trailigaz dont le débit massique est d'environ 8 g/h. Le mélange O₃/O₂ est injecté dans le réacteur à l'aide d'un élévateur à air (« air-lift ») à un débit de 100 litres par heure.

La concentration des solutions de xanthane est 30 fois supérieure à celle de nos expériences : 5 g/l (environ 0,5 % en masse). Les sous-produits d'oxydation sont identifiés par chromatographie en phase liquide (HPLC) et par RMN. L'évolution de la quantité de matière organique présente en solution est déterminée par des mesures de demande chimique en oxygène¹² (DCO) et du carbone total.

III.6.1. Résultats de l'ozonolyse du xanthane en milieu HNO₃ 0,5 M

La concentration en acide nitrique des solutions est 0,5 mol/l.

Dans ces conditions, les intermédiaires réactionnels suivants ont été identifiés : acides glycolique, oxalique, formique et acétique. La minéralisation de l'acide acétique semble très lente en conditions acides. Un taux de minéralisation de 90 % est obtenu au bout de 157 heures d'ozonolyse. La dégradation des derniers 10 %, constitués essentiellement d'acide acétique, nécessite des temps d'ozonolyse encore plus longs et il semble très difficile dans ces conditions de parvenir à un taux de minéralisation de 100 %.

¹² DCO : quantité d'O₂ nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique de la solution en CO₂ et H₂O (en g d'oxygène par litre de solution).

La quantité d'ozone produite en 157 heures est de 1222 g, soit un bilan de 244 g d'ozone produits pour 1 g/l de matière organique en moyenne¹³. Le nombre de moles d'ozone produit rapporté au nombre de moles de carbone éliminé est égal à 55. Lors de nos expériences, ce rapport était de 600 environ. La conception de notre dispositif ne permettait pas de transférer suffisamment d'ozone en solution car le temps de résidence du gaz vecteur dans la solution était trop faible (volume maximal de solution : 300 ml). L'efficacité de l'ozonolyse se trouvait alors considérablement diminuée.

III.6.2. Résultats de l'ozonolyse du xanthane en milieu basique

Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'en milieu acide mais l'acide nitrique a été remplacé par la soude ([NaOH] = 0,6 mol/l).

La minéralisation est beaucoup plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide : au bout de 24 heures seulement, le palier des 90 % est atteint. Les intermédiaires réactionnels identifiés sont le formate, le glycolate et l'acétate de sodium. L'oxalate de sodium est un composé organique résiduel que l'on ne parvient pas à minéraliser même au bout d'un temps d'ozonolyse long (80 heures), à l'inverse du milieu acide.

La quantité d'ozone produite en 24 heures est de 170 g environ, soit 34 g d'ozone produits pour 1 g/l de matière organique¹⁴. Le rapport du nombre de moles d'ozone produit sur le nombre de moles de carbone éliminé est égal à 8, ce qui est sept fois inférieur au cas de l'ozonolyse acide. Cette efficacité accrue est liée à la meilleure solubilisation de O₃ en milieu basique, favorisée par la formation des radicaux en solution (ces derniers sont déterminants dans le processus de minéralisation). En effet, si l'on mesure en sortie de réacteur la concentration en O₃, on peut déterminer la fraction solubilisée de l'ozone qui va potentiellement participer à la minéralisation. Cette fraction est de 4 % en milieu acide contre 20 à 40 % en milieu basique (la fraction solubilisée évolue au cours du temps dans ce cas).

III.6.3. Conclusions tirées de l'étude à plus haute concentration en matière organique

Cette étude complémentaire confirme l'existence d'un palier de minéralisation en milieu acide et en milieu basique. Des espèces organiques résiduelles résistent à l'oxydation même au bout de temps d'ozonolyse longs : il s'agit d'acide acétique en milieu

¹³ Concentration en ozone à l'entrée du réacteur : 78 g/m³ ; débit de gaz vecteur : 0,1 m³/h ; pourcentage massique en carbone dans le motif du xanthane : 41 %.

¹⁴ Concentration en ozone à l'entrée du réacteur : 74 g/m³ ; débit de gaz vecteur : 0,1 m³/h.

acide et d'acide oxalique en milieu basique. Ce palier s'établit à environ 90 % de matière organique éliminée.

Notre dispositif expérimental nous avait permis de minéraliser 85 à 90 % de la matière organique pour des solutions de xanthane concentrées à 0,16 g/l en huit heures d'ozonolyse, ce qui correspond à une moyenne de 48 heures par g/l de matière organique. Un même taux de minéralisation est atteint au laboratoire du CEA à une cadence de 32 heures par g/l. L'optimisation de notre montage expérimental dans le sens d'un temps de résidence de O₃ dans la solution supérieur devrait permettre de tendre vers une efficacité plus grande en diminuant le temps d'ozonolyse par gramme de matière organique. La minéralisation de solutions plus concentrées en xanthane ne semble donc pas poser de problèmes supplémentaires.

La minéralisation d'une mole de carbone en milieu basique nécessite une production d'ozone sept fois inférieure à celle nécessaire en milieu acide. Les pH élevés favorisent en effet la décomposition de l'ozone en radicaux [6], ce qui favorise sa solubilisation. Pour une même concentration en O₃ en entrée de réacteur, la quantité d'ozone transférée en milieu aqueux dans des conditions basiques est 5 à 10 fois plus élevée qu'en conditions basiques.

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La faisabilité technique de l'ozonolyse du xanthane en milieu acide a tout d'abord été étudiée. Un taux de minéralisation d'environ 85 % a été atteint à l'aide d'un dispositif expérimental relativement simple à mettre en œuvre. Un effluent acide contenant 1 g/l de xanthane peut être traité par ozonolyse en 30 heures environ, selon un protocole ne présentant pas de risques chimiques rédhibitoires à l'échelle du laboratoire. Il est envisageable de traiter les 15 % restants en augmentant les durées d'ozonolyse, mais il semble qu'une fraction de cette matière organique résiduelle (acide acétique essentiellement) ne pourra être oxydée qu'à un coût plus élevé. Par ailleurs, des effluents basiques ne nécessitent que 5 heures d'ozonolyse par g/l de xanthane pour obtenir un résultat équivalent dans des conditions opératoires identiques, mais ils présentent aussi une espèce difficilement oxydable, l'acide oxalique, qui ne peut être minéralisée qu'en milieu acide.

Le traitement d'effluents acides et cériques par ozonolyse n'a pas donné les résultats espérés. Seulement 40 % de la matière organique ont été minéralisés dans des conditions

opératoires identiques à celles adoptées en milieu acide. La présence de cérium +III dans le milieu semble monopoliser l'activité oxydante de l'ozone, en donnant lieu à un processus de régénération in situ du cérium +IV. Il n'est pas exclu cependant qu'une optimisation des conditions opératoires conduise à améliorer de façon conséquente le taux de minéralisation du système : travailler à volume de solution constant, optimiser les concentrations et les débits en gaz vecteur, prévoir une boucle de recirculation des effluents, développer la surface spécifique d'échange à l'aide de contacteurs à membranes, éliminer le cérium III, etc...

La voie de la catalyse hétérogène est aussi largement utilisée dans le domaine de traitement des eaux pour accroître le rendement de l'ozonolyse et pourrait apporter la solution au traitement des effluents cériques. L'effet combiné d'un catalyseur solide et de l'ozone s'est révélé d'une efficacité supérieure au système O_3/H_2O_2 sur une molécule difficile à oxyder, l'acide oxalique. Le pouvoir oxydant de l'ozone s'est trouvé en effet accru en présence d'un oxyde métallique TiO_2 dopé au cuivre et déposé sur un support en alumine $\gamma-Al_2O_3$ (ce catalyseur Ti-Cu déposé sur $\gamma-Al_2O_3$ est appelé « G.A.T. » [20]).

Il est aussi possible de revenir à un traitement du polymère par calcination en tirant parti de ses propriétés complexantes vis-à-vis des cations multivalents tels que le cérium. En effet, le rehaussement du pH d'une solution acide et cérique de xanthane provoque la précipitation instantanée du polymère. Cette séparation de la matière organique constituerait une première étape de concentration pour ensuite procéder à la calcination en atmosphère oxydante (mais sèche cette fois) du concentrat obtenu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Barguès, S., Favier, F., Pascal, J.-L.**, " Gel organominéral de décontamination et son utilisation pour la décontamination de surfaces ", STMI, brevet n° 2 746 328 (1996).
- [2] **Wood, C., Bradbury, D., Elder, G.**, " Method for decontamination of nuclear plant components ", Electric Power Research Institute, brevet n° WO 97/171 (1996).
- [3] **Doré, M.**, " Chimie des oxydants et traitement des eaux ", Paris : Technique & documentation, 528 pages (1989).
- [4] **Masschelein, W.J.**, " Ozone et ozonation des eaux " 2^{ème} édition, Paris : Technique & documentation, 400 pages (1991).
- [5] **Hoigné, J., Bader, H.**, " The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions ", *Water Research*, vol. 10, 377-386 (1976).
- [6] **Stahelin, J., Hoigné, J.**, " Decomposition of ozone in water in presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chains reactions ", *Environmental Science and Technology*, vol. 19, 1206-1213 (1985).
- [7] **Stahelin, J., Buhler, R.E., Hoigné, J.**, " Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis -1- : $\text{HO}_2^\circ/\text{O}_2^\circ$ - and $\text{HO}_3^\circ/\text{O}_3^\circ$ - as intermediates ", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, 2560-2564 (1984).
- [8] **Stahelin, J., Buhler, R.E., Hoigné, J.**, " Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis -2- : $^\circ\text{OH}$ and HPO_4° as chain intermediates ", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, 5999-6004 (1984).
- [9] **Bawa, M.L.**, " Contribution à l'étude de l'action de l'ozone sur les carbohydrates en milieu aqueux ", Thèse de doctorat, Poitiers, France (1992).
- [10] **Price, C.C., Tumolo, A.L.**, " The course of ozonation of ethers ", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, 4691-4694 (1964).
- [11] **Suzuki, J.**, " Study on ozone treatment of water-soluble polymers. I. Ozone degradation of polyethylene glycol in water ", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 20, 93-103 (1976).
- [12] **Suzuki, J., Taumi, N., Suzuki, S.**, " Ozone treatment of water-soluble polymers. IV. Ozone degradability of water-soluble polymers ", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, 3281-3288 (1979).
- [13] **Perez, R.R., Gomez, M.M., Ramos, L.R.**, " Ozone reactions with carbohydrates in aqueous medium ", 8th Ozone World Congress, Zurich, Switzerland (1987).
- [14] **Bruce, C.G., King, M.D., Barry, T.C.**, " Radical reactions of carbohydrates Part-2. An electron spin resonance study of the oxidation of D-glucose and related compounds with the hydroxyl radical ", *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions II*, vol. 8, 1186-1199 (1981).
- [15] **Katai, A.A., Schuerch, C.**, " Mechanism of ozone attack on a methyl glucoside and cellulosic materials ", *Journal of Polymer Science Part A1 Polymer Chemistry*, vol. 4, 2683-2703 (1966).
- [16] **Yamada, H., Somiya, I.**, " Identification of products resulting from ozonation of organic compounds in water ", *Ozone Science & Engineering*, vol. 2, 251-260 (1980).

[17] **Bonnet, M.C., De Laat, J., Doré, M.**, " Etude des sous-produits d'ozonation de la lignine et des glucides en milieu aqueux ", *Environmental Technology Letters*, vol. 10, 577-590 (1989).

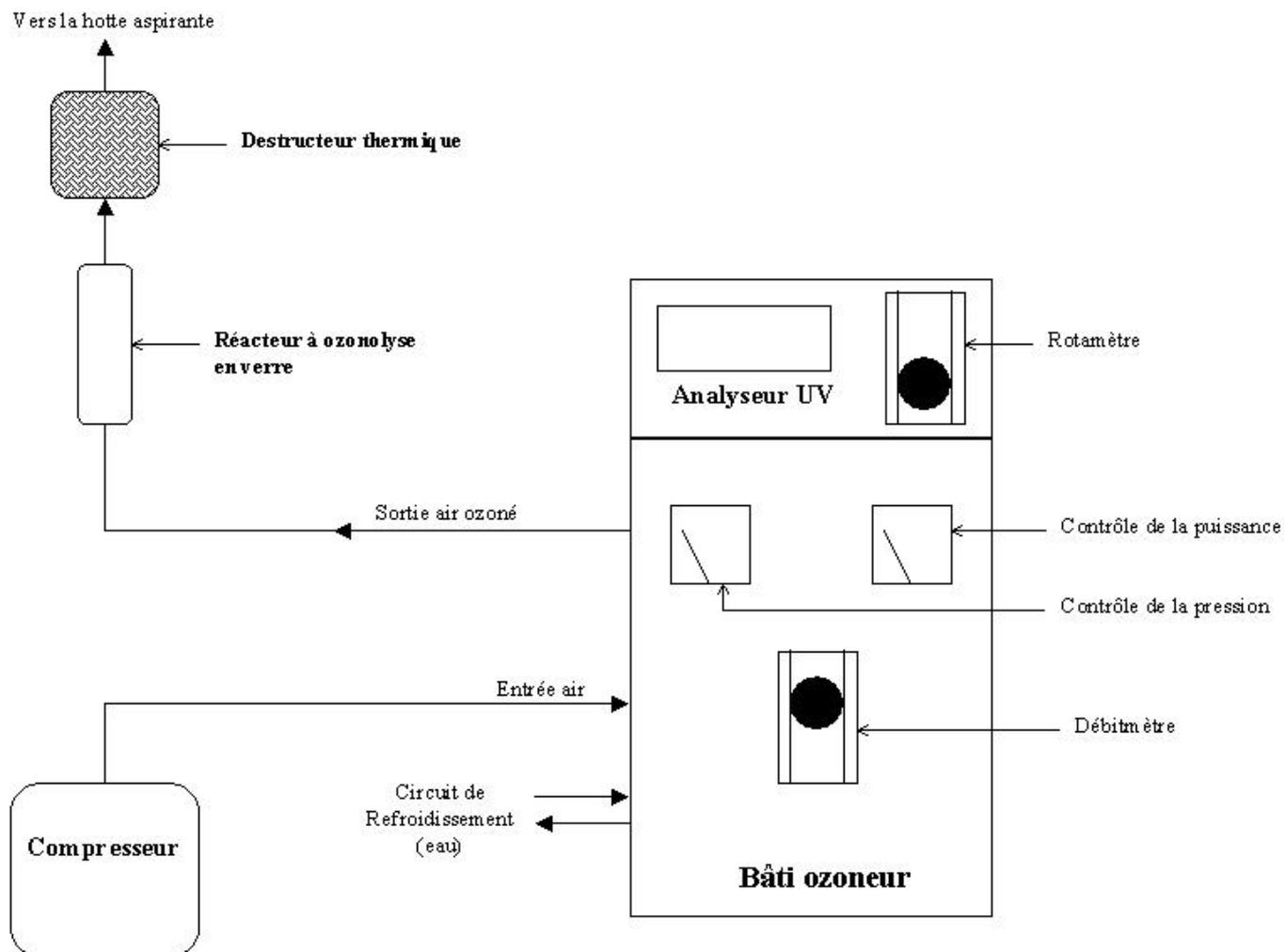
[18] **Wang, Y., Hollingsworth, R.I., Kasper, D.L.**, " Ozonolytic depolymerization of polysaccharides in aqueous solutions ", *Carbohydrate Research*, vol. 319, 141-147 (1999).

[19] **Picard, C.**, " Elaboration de membranes céramiques pour la diffusion sans bulles d'ozone dans le traitement d'eaux polluées ", Thèse de doctorat, Montpellier, France (2001).

[20] **Paillard, H.**, " Etude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux dilué par ozonation, oxydation avancée O_3/H_2O_2 et ozonation catalytique hétérogène ", Thèse de doctorat, Poitiers, France (1994).

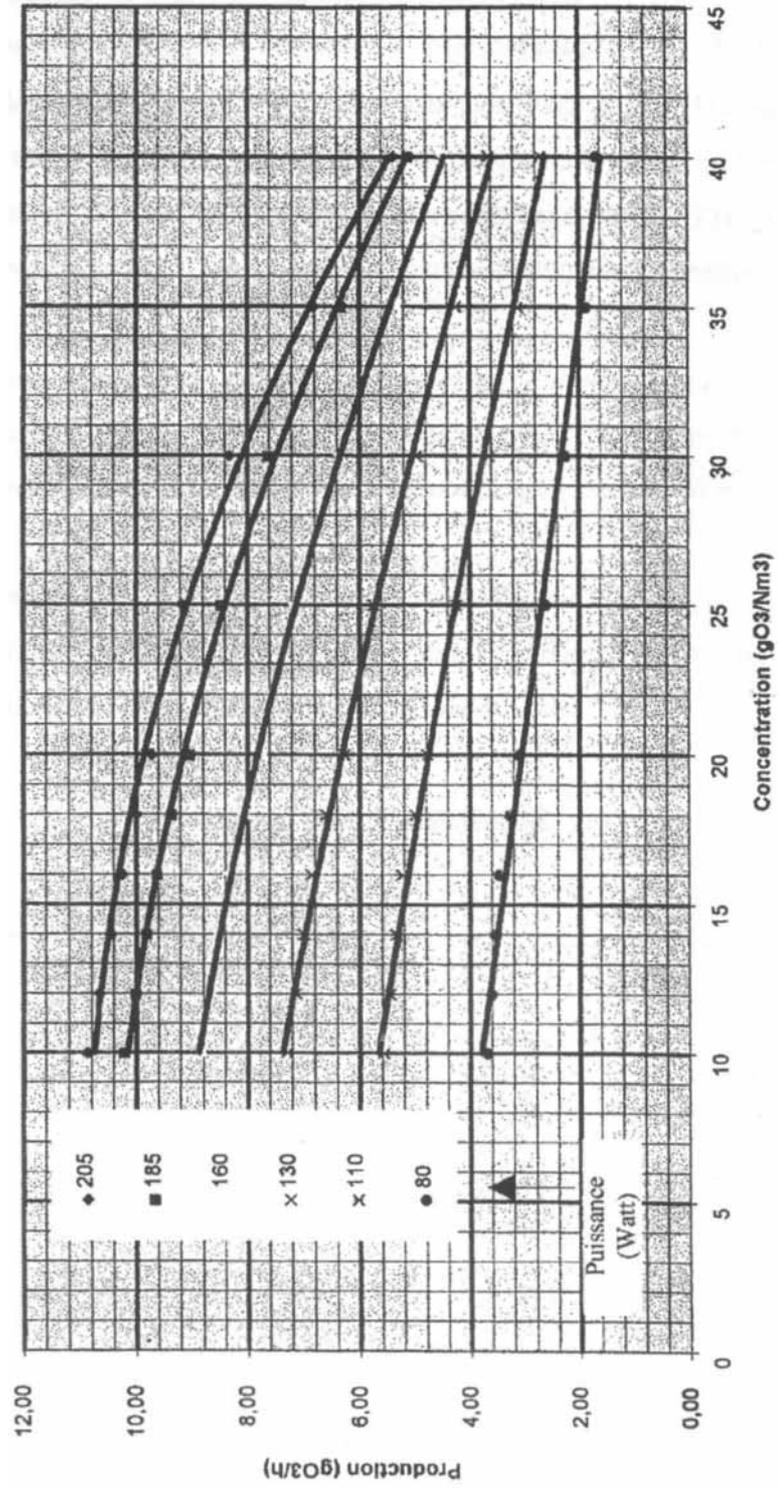
ANNEXE 1

OZONEUR DE LABORATOIRE DE TYPE 5LO (TRAILIGAZ)



ANNEXE 2

COURBES DE PRODUCTION D'OZONE



CONCLUSION GENERALE

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont permis d'une part d'apporter des solutions à la problématique industrielle, à savoir la formulation d'un gel acide et oxydant à matrice gélifiante purement organique, applicable en milieu nucléaire et entièrement minéralisable. Ils ont permis d'autre part de mettre en évidence le comportement physico-chimique inattendu de la matrice gélifiante, le xanthane, dans un milieu acide (HNO_3 : 2 mol/kg) et cérique (Ce^{4+} : 1 mol/kg).

Le gel formulé répond en effet à la plupart des exigences chimiques, rhéologiques et industrielles de l'application envisagée :

- la matrice gélifiante est constituée uniquement de molécules organiques ; aucun additif minéral de gélification n'est introduit dans la formulation. Le polymère à l'origine de la gélification du système est le xanthane
- les propriétés rhéologiques du gel sont compatibles avec une projection par pulvérisation sur des parois en inox verticales pour de faibles concentrations en polymère, comprises entre 1 et 2 %, de préférence 1,5 %
- les macromolécules de xanthane ne consomment qu'une faible partie de la concentration initiale en agent oxydant (Ce^{4+}) : 25 % au bout d'une heure ; le gel oxydant érode une épaisseur d'inox 316L de 1 micron au bout de deux passes successives d'une heure chacune
- le xanthane est un polymère commercial largement utilisé dans les industries alimentaires et pharmaceutiques : sa composition chimique ne devrait pas poser de problèmes d'acceptation en milieu nucléaire (pas d'halogènes, pas de composés soufrés, pas d'aromatiques)

La minéralisation par ozonolyse du xanthane en milieu neutre ou acide est techniquement faisable sans risques chimiques rédhibitoires à l'échelle du laboratoire. Un taux de minéralisation de 85 à 90 % est atteint pour un effluent acide contenant 0,1 % de xanthane au bout de 30 heures environ. Il est envisageable de traiter les 15 % restants en augmentant les durées d'ozonolyse, mais il semble qu'une fraction de cette matière organique résiduelle (acide acétique essentiellement) ne pourra être oxydée qu'à un coût plus élevé.

Cependant, le traitement par ozonolyse des effluents acides et cériques de xanthane n'a pas donné les résultats espérés. Seulement 40 % de la matière organique ont été

minéralisés dans des conditions opératoires identiques à celles adoptées en milieu acide. La présence de cérium +III dans le milieu semble monopoliser l'activité oxydante de l'ozone, en donnant lieu à un processus de régénération in situ du cérium +IV. Il n'est pas exclu cependant qu'une optimisation des conditions opératoires conduise à améliorer de façon conséquente le taux de minéralisation du système : travailler à volume de solution constant, optimiser les concentrations et les débits en gaz vecteur, prévoir une boucle de recirculation des effluents, développer la surface spécifique d'échange à l'aide de contacteurs à membrane, catalyse hétérogène...

Il est par ailleurs possible de revenir à un traitement du polymère par calcination en tirant parti de ses propriétés complexantes vis-à-vis des cations multivalents. En effet, élever le pH d'une solution acide et cérique de xanthane provoque la précipitation instantanée du polymère. Cette séparation de la matière organique constituerait une première étape de concentration pour ensuite procéder à la calcination en atmosphère oxydante (mais sèche cette fois) du concentrat obtenu. Cette option mérite sans aucun doute d'être explorée.

Les investigations portant sur la rhéologie du xanthane en milieux aqueux (H₂O seulement) montrent qu'une solution concentrée de xanthane (1,5 % en poids) présente les caractéristiques d'un fluide à seuil d'écoulement. Le seuil observé est toutefois faible et peut être contesté à partir des courbes d'écoulement (écart au modèle de Casson aux faibles valeurs de $\dot{\gamma}$). Le fort caractère rhéofluidifiant des solutions concentrées de xanthane est, comme le seuil d'écoulement, un atout important lorsqu'une projection est envisagée.

Le comportement atypique du xanthane en milieu salin est l'élément le plus profitable au regard de l'application. En effet, à partir d'une certaine concentration en polymère, la viscosité des solutions de xanthane augmente lorsque la force ionique augmente. Dans un milieu où la force ionique est très élevée (de l'ordre de 14 mol/kg), cette propriété contribue largement à conférer de la viscosité aux solutions. Pour une même viscosité, une quantité inférieure de xanthane est ainsi nécessaire en présence de sel.

De plus, certains sites de la macromolécule de xanthane possèdent une résistance durable à l'hydrolyse acide (plusieurs mois). En milieu acide 2 mol/kg, nous avons mis en évidence une concentration seuil en polymère à partir de laquelle la viscosité est accrue notablement. En dessous de ce seuil, la viscosité diminue dans un tel milieu. Nous pensons que ce seuil est de même nature que celui invoqué en milieu salin non-acide. Il se situe entre 1 % et 1,2 % en xanthane. Dans tous les cas cependant, les viscosités diminuent au cours du temps selon des lois de puissance.

Par ailleurs, dans le cas de solutions de xanthane à 2 %, un palier en viscosité est observable en début de cinétique. Il peut être interprété comme un effet compétitif associé à l'apparition de nouvelles jonctions ou enchevêtrements créés par les simples brins, qui compenserait l'hydrolyse acide. Par ailleurs, la substitution de HNO_3 par HBF_4 augmente fortement l'étendue du palier et en fait même apparaître un dans le cas de la solution à 1 %. La différence observée entre les deux acides pourrait provenir d'une spécificité de l'acide mais cette perspective reste à explorer, en précisant les cinétiques aux temps courts. Des mesures de masse moléculaire par diffusion de lumière statique auraient sans doute contribué à éclairer cette situation.

En présence d'ions tétravalents, la complexation entre les cations et les groupements chargés ou polaires du polymère accroît significativement la viscosité de la solution. En l'absence d'acide, cette complexation induit une démixtion pour une forte concentration en Ce^{4+} ou en Sn^{4+} (1 mol/kg). En présence d'acide (2 mol/kg) par contre, un gel très visqueux se forme à la fois dans le cas de Ce^{4+} et de Sn^{4+} . La séparation de phase ne se produit plus à pH très acide car le mécanisme de complexation ne peut impliquer que des groupements polaires, non-ionisés du polymère dans les sphères de coordination des cations tétravalents. L'intensité de ces interactions ion-dipôle est plus faible que celle des interactions électrostatiques établies entre deux charges de signe opposé. La structure formée, plus hydrophile, reste alors soluble et confère à la solution une viscosité accrue.

Le caractère oxydant du Ce^{4+} provoque une diminution linéaire de la viscosité de la solution en fonction du temps. La variation en loi de puissance caractéristique de l'hydrolyse acide du xanthane est masquée totalement par un mécanisme d'oxydoréduction prépondérant. La dégradation est par ailleurs plus rapide pour les solutions plus concentrées en polymère.

La substitution de Ce^{4+} par Sn^{4+} a permis de montrer que le gain en viscosité est issu d'un mécanisme de complexation impliquant les entités tétravalentes seulement. La loi de puissance associée à l'hydrolyse acide réapparaît dès lors qu'aucun élément fortement oxydant ne se trouve en solution.

Le dosage potentiométrique de solutions semi-diluées de xanthane a été réalisé mais n'a pas permis de séparer les contributions des deux acides du motif, même à forte salinité. La contribution de chaque acide a été déduite toutefois en complétant les résultats potentiométriques par une analyse RMN d'un gel de xanthane. Les degrés de substitution obtenus sont les suivants :

$$\text{-Acétate : } DS_{Ac} = 0,33 \pm 0,03$$

$$\text{-Pyruvate : } DS_{Pyr} = 0,36 \pm 0,03$$

$$\text{-Glucuronique : } DS_{Gluc} = 0,68 \pm 0,08$$

La présence d'une troisième espèce acide dosée elle aussi lors de nos expériences explique vraisemblablement les difficultés rencontrées pour appliquer les modèles théoriques décrivant les courbes de pK_a en fonction du degré de dissociation α . L'analyse potentiométrique du xanthane impose de retirer toutes les impuretés acétates de la solution (par dialyse par exemple) et de ne pas se placer à un pH supérieur à 10 pour éviter une hydrolyse non-négligeable des fonctions acétate liées au motif du polymère.

Enfin, le choix du xanthane pour constituer la matrice du gel oxydant s'est fondé essentiellement sur des considérations de solubilité et de propriétés rhéologiques. Nous avons signalé qu'un acide polyacrylique de haut poids moléculaire ou même réticulé chimiquement parvenait aussi à gélifier la solution acide et oxydante de façon adéquate, à condition d'augmenter la concentration en polymère (entre 2 % et 3 %). Moins favorable en termes de quantité de matière organique, l'acide polyacrylique pourrait cependant s'avérer mieux adapté à la dégradation par ozonolyse en milieu acide et cérique. Nous n'avons pas vérifié en effet que la limitation du processus d'ozonolyse dans un tel milieu (taux de minéralisation d'environ 40 %) soit spécifique du xanthane.

Résumé

Un gel fortement acide et oxydant, à matrice purement organique, a été formulé dans l'objectif de l'appliquer sur des parois métalliques contaminées par des radioéléments. Les propriétés rhéologiques pertinentes au regard de l'application envisagée (caractère rhéofluidifiant, thixotropie, seuil d'écoulement...) ont été analysées dans différents milieux : purement aqueux, acide (HNO_3 2 mol/kg), acide et cérique ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 1 mol/kg). La matrice organique utilisée, le xanthane, présente pour de faibles concentrations massiques (1 à 2 %) des caractéristiques exceptionnelles dans de tels milieux, même si sa résistance à l'oxydation est limitée à quelques heures. La complexation des sites polaires du polymère par les espèces cériques nous a ensuite amené à explorer les propriétés acido-basiques du xanthane par potentiométrie et RMN du proton. Enfin, un dispositif d'ozonolyse a été mis en œuvre afin d'éliminer la matière organique résiduelle contenue dans les effluents issus du traitement décontaminant. Cette technique s'est révélée efficace en milieu acide mais limitée en milieu acide et cérique. Ce dernier aspect mérite d'être approfondi en vue d'une utilisation dans l'industrie nucléaire.

Mots clés : xanthane, acide nitrique, cérium, rhéologie, titration potentiométrique, RMN, complexation, ozonolyse, décontamination nucléaire, démantèlement.

Abstract

An acidic and oxidising gel was formulated with a purely organic matrix, xanthan gum, at low concentrations (1 to 2 wt %). This polymer gel was investigated in various media (aqueous, acidic and ceric) by means of rheology : shear thinning behaviour, thixotropy, yield stress... Evidences of unexpected rheological properties in highly concentrated media show that xanthan is quite convenient for industrial projection of this type of gel on metallic walls in nuclear plants, notwithstanding its time-limited resistance to oxidation (about a few hours). Complexation mechanisms between ceric species and polar sites of the polymer led us to characterise acidic properties of our xanthan sample by potentiometric titration and ^1H NMR techniques. The matrix was finally treated by ozonolysis to suppress organic residues, as required to handle nuclear wastes. In acidic medium, ozonolysis of the gel was achieved successfully while in acidic and ceric medium this process showed limited efficiency, needing further investigation to be clarified.

Keywords : xanthan, nitric acid, cerium, rheology, potentiometric titration, NMR, complexation, ozonolysis, nuclear decontamination, decommissioning.
