



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

**Mlles**

**LEKTOUTI Manal & DJEDIRI Nabila**

Sur le thème

---

## **Comportement d'un bio polymère modifié en solution aqueuse**

---

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr HOCINE Tayeb	Maitre de conférences B	Université de Tlemcen	Président
Mr TENNOUGA Lahcene	Professeur	ESSA Tlemcen	Encadrant
Mr BOURAS Brahim	Maitre de conférences A	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr BENABADJI K. Ismet	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur

*Année Universitaire : 2021 ~ 2022*

## **Dédicaces**

**A**vant tout, mes remerciements infinis sont adressé à « Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la santé pour achever ce travail.

**J**e tiens à saisir cette occasion et adresser mes profonds remerciements et mes profondes reconnaissances à mes très chers parents.

**C**eux qui ont tout sacrifié pour moi n'épargnant ni santé ni efforts. Je leur remercie pour leur soutien dans mes choix et leur attention sans faille, ainsi qu'à leurs encouragements et L'amour inconditionnel qui m'accompagnent depuis toujours. Mon père, ma mère, vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance, sans vous, je n'en serais pas.

**J**e dédie **ce** modeste travail.

Ma très chère **Sœur Sara** et Mon **Frère Mohammed El Ouassini**  
Ma belle famille, **Ma grand-mère**. mes petits cousins **Ayoub, Rayane, Ahmed Yahia**.

A ma sœur **Manal lektouti**, A Mes très chers amis **Amina, Nesrine ,Sabah, Djamila, Ines, Fatima, Fatna, Asma, Khadoudja, Sara, Soumia, Hadjer, Meriem, Imane, Ahlem, Wissal, Nihel ,Bilal, Boumedién, Dahmani, Karim, Oussama A , Oussama B** pour leur amitié, et tous mes collègues de ma promo, et Tous ceux qui me connaissent, et à ceux qui m'ont donné un coup de main.

**Et** à tous les enseignants et enseignantes qui ont contribué à ma formation.

**Nabila**

*A mes chers parents qui ont toujours cru en moi,  
que Dieu les protège,  
A mon époux **Salah**,  
A ma chère soeur **Wissal**,  
A mon frère **Youcef Seif Eddine** ,  
A mes très chers famille **LEKTOUTI , MAIFI ,BOUKAIS**,*

*A ma sœur **DJEDIRI Nabila** ,  
A mon professeur **TENNOUGA Lahcen***

*A mes très chères copines **BOUCHIKHI Amina**,  
**MERRAHI Sannaa**, **LATATI Chahinez** , **AMMEUR Hadjer** ,  
**MEKKAOUI Chahrazed** , **MEKKIDICH Bouchra**, **CHATER**  
**Chahida** , **BENHAMED Sara** , **BENAMMAR Hadjer** ,  
**KRIM Amina**, **LASRI Samiha** .*

*Et à tous les enseignants et enseignantes qui ont contribué à mes  
études du primaire jusqu'à l'université*

*A tous ceux qui me sont très chers,  
Egalement à toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser  
ce travail.*

*Manaf*

# Remerciements

En premier lieu, **Nous** tenons à remercier **le dieu** tout puissant qui nous donné la force et le courage d'aller au bout de mes études. Merci et mille fois merci, à nos très chers parents pour tout le soutien moral que vous nous avons apporté durant ces dernières années de formation.

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées essentiellement au laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (**LAEPO**) de l'université Abou-Bakr-Belkaid de Tlemcen.

En premier lieu, **Nous** tenons à remercier Monsieur le Professeur **K.MEDJAHED**, directeur du (LAEPO) pour la confiance qu'il nous accordée en nous accueillant au sein de son laboratoire.

**Nos** remerciements les plus vifs vont à notre encadreur Monsieur le Professeur **L.TENNOUGA** à ESSA-Tlemcen pour avoir d'abord proposé ce thème, pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, tout en me laissant suffisamment de latitude dans la conduite de notre travail.

**Nous** tenons à remercier Monsieur **T.HOUCINE**, maitre de conférences B l'université de Tlemcen Pour L'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury.

**Nous** voulons remercier également Professeur **K.I.BENABDJI** à l'université de Tlemcen et Monsieur **B .BOURAS**, maitre de conférences A pour l'honneur qui nous a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail. Pour avoir acceptés de participer aux membres de jury en tant qu'examineurs.

Un grand merci à Monsieur **Z.AMINE** et **A.BELAID** doctorant à l'université de Tlemcen pour son savoir et ses conseils.

**On** adresse également nos remerciements les plus sincères à tous les membres du Laboratoire (LAEPO) sans exception, nous citerons les doctorants en particulier et **Nousseiba** qui nous soutenez le long de ce travail.

**Nous** aussi à exprimer notre gratitude à madame **Souhila** ingénieure du laboratoire (LAEPO), pour sa gentillesse, sa disponibilité, son aide et son soutien.

**Nous** saisissons aussi, cette opportunité pour remercier nos amis de Master **nesrine, amina, Sabah, Amal, Chaima, .....**

**Un** grand merci à tout les collègues précisément les amis, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

**nos** pris toutes les personnes ayant collaboré de près ou de loin et aussi celles dont les noms ne figurent pas dans la présente de bien vouloir accepter nos remerciements les plus chaleureux et l'assurance de mon profonde gratitude.

**Enfin** nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce modeste travail.

# Liste des tableaux

**Tableau I.1:** Propriétés spécifiques des polymères biosourcés et les applications entendues

**Tableau I .2 :** Teneur en cellulose de différentes espèces végétales

**Tableau I.3 :** Les principales caractéristiques physiques de l'acrylamide

**Tableau II.1 :** Les différentes expressions de la viscosité

**Tableau III.1 :** Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la concentration des copolymères

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Cellulose.....	4
<b>Figure I.2</b> : Nitrocellulos.....	5
<b>Figure I.3</b> : Structure P4VP.....	5
<b>Figure I.4</b> : Polystyrène.....	5
<b>Figure I.5</b> : Cycle de vie de polymères biodégradables et biosourcé.....	6
<b>Figure I.6</b> : Polymère poreux perméable aux gaz.....	7
<b>Figure I.7</b> : Un bioplastique compostable.....	8
<b>Figure I.8</b> : Application médicales et alimentaire des biopolymères.....	9
<b>Figure I.9</b> : Formule générale d'un acide aminé.....	10
<b>Figure I.10</b> : 1,3-glucan.....	11
<b>Figure I.11</b> : $\beta$ -1,4-D-galactan.....	11
<b>Figure I.12</b> : Hémicellulose .....	12
<b>Figure I.13</b> : Structure chimique des deux polyélectrolytes synthétiques (a) Polys(tyrène sulfonate) de sodium PSS et (b) polyacide acrylique PAA.....	12
<b>Figure I.14</b> : Polyacrylamide partiellement hydrolysé.....	13
<b>Figure I.15</b> : Le poly(4-vinylpyridine) quaternisé .....	13
<b>Figure I.16</b> : Polyampholyte zwitterionique.....	13
<b>Figure I.17</b> : Représentation de la molécule de cellulose.....	15
<b>Figure I.18</b> : Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de Cellulose (Navi & Heger, 2005) .....	16
<b>Figure I.19</b> : Structure chimique de la carboxyméthylcellulose (cmc).....	16
<b>Figure I.20</b> : polymérisation de l'acrylamide.....	18
<b>Figure I.21</b> : Structure du P4VP.....	19
<b>Figure I.22</b> : Structure du vinylpyridine.....	19
<b>Figure I.23</b> : Structure chimique des poly(4-vinylpyridine) (s) en absence et en présence des protons H.....	20
<b>Figure II. 1</b> : Rhéomètre Brookfield DV-III+.....	22
<b>Figure II. 2</b> : Viscosimètre à capillaire type Ubbelohde.....	24

<b>Figure II. 3</b> : Schéma du tube capillaire type Ubbelohde.....	24
<b>Figure II.4</b> : Schéma d'une cellule électrolytique.....	25
<b>Figure II.5</b> : Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique.....	26
<b>Figure II.6</b> :H-mètre Denver Instruments Model 225.....	30
<b>Figure III.1</b> : Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse d'une solution CMC-AM-4VP dilué $C= 10^{-5}g/mL$ .....	33
<b>Figure III.2</b> : Variation de la viscosité réduite du copolymère CMC-AM-4VP en fonction de sa concentration à $T = 25^{\circ}C$ .....	34
<b>Figure III.3</b> : Courbe de titration potentiométrique des solutions du CMC-AM-4VP en fonction , par la solution de HCl du concentration $C= 10^{-3}g/mL$ à $T=289$ k.....	35
<b>Figure III.4</b> : Courbe de titration potentiométrique des solutions du CMC-AM-4VP en fonction , par la solution de HCl du concentration $C= 10^{-4}g/mL$ à $T=289$ k.....	35
<b>Figure III.5</b> : Courbe de titration potentiométrique des solutions du CMC-AM-4VP en fonction , par la solution de HCl du concentration $C= 10^{-5}g/mL$ à $T=289$ k.....	36
<b>Figure III.6</b> : Courbe de titration potentiométrique des solutions du CMC-AM-4VP en fonction $\alpha$ par la solution de HCl du concentration $C= 5.10^{-4}g/mL$ à $T=289$ k.....	36
<b>Figure III.7</b> : Variation du pKa en fonction de $\alpha$ pour la concentration $C= 10^{-3} g/ mL$ à différentes températures (K).....	37
<b>Figure III.8</b> : Variation du pKa en fonction de $\alpha$ pour la concentration $C= 10^{-4} g/ mL$ à différentes températures.....	38
<b>Figure III.9</b> : Variation du pKa en fonction de $\alpha$ pour la concentration $C= 5 . 10^{-5} g/ mL$ à différentes température.....	38
<b>Figure III.10</b> : Variation du pKa en fonction de $\alpha$ pour la concentration $C= 10^{-5} g/ mL$ à différentes températures.....	39
<b>Figure III.11</b> : Changement d'énergie $\Delta G$ en fonction de degré de neutralisation $\alpha$ du CMC-AM-4VP $C=10^{-3} g/mL$ à température différentes.....	40
<b>Figure III.12</b> : Changement d'énergie $\Delta G$ en fonction de degré de neutralisation $\alpha$ du CMC-AM-4VP $C=10^{-4} g/mL$ à température différentes.....	40
<b>Figure III.13</b> : Changement d'énergie $\Delta G$ en fonction de degré de neutralisation $\alpha$ du CMC-AM-4VP $C=5 . 10^{-5} g/mL$ à température différentes.....	41
<b>Figure III.14</b> : Changement d'énergie $\Delta G$ en fonction de degré de neutralisation $\alpha$ du CMC-AM-4VP $C=10^{-5} g/mL$ à température différentes.....	41
<b>Figure III .15</b> : Énergie intrinsèque libre $\Delta G^{\circ}$ en fonction de la température.....	43



# Liste des abréviations

CMC	Carboxyméthylcellulose
NaCMC	La carboxyméthylcellulose de sodium
PE	Polyélectrolyte
P4VP	Poly (4-vinylpyridine)
VP	Vinylpyridine
PAM	Polyacrylamide
PAA	Polyacide acrylique
PSS	Polystyrène sulfonate
DP	Degré de polymérisation
DS	Degré de substitution
$\Delta G_{\text{diss}}$	Energie libre de Gibbs de dissociation
pka	Constante d'acidité
p $k_b$	Constante de basicité
p $K_0$	Constante de dissociation intrinsèque
$\Delta H^\circ$	Variation de l'Enthalpie
$\Delta S^\circ$	Variation de l'Entropie
$C$	Concentration critique de recouvrement
$\mu_i$	Potentiel chimique du groupe i

$K_b$	Constante de boltzman
$k_b$	Constante d'équilibre.
$T$	Température
$\eta_{rel}$	Viscosité relative
$\eta_{sp}$	Viscosité spécifique
$\eta_{red}$	Viscosité réduite
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
$\eta_{inh}$	Viscosité inhérente
$\eta_{ciné}$	La viscosité cinématique
$\eta$	Viscosité dynamique
$\rho$	La densité de solvant
$K$	Une constante du capillaire
$t$	Temps d'écoulement de la solution
$C$	Concentration du polymère
$M_V$	Masse viscosimétrique
$F$	La force tangentielle appliquée
$S$	L'aire de la section tangentielle à la force
$\gamma$	La déformation
$\dot{\epsilon}$	Vitesse de cisaillement

R	Résistance
$\sigma$	Conductivité
G	Conductance
$\sigma$	Conductivité spécifique
$\lambda_i$	Conductivité molaire
AM	Acrylamide
NaCl	Chlorure de sodium

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.Polymère.....	4
I.1. Définition.....	4
a.Selon leur origine.....	4
- Les polymères naturels.....	4
- Les polymères artificiels.....	4
- Les polymères synthétiques.....	5
II.Les biopolymères.....	5
II.1.Définitio.....	5
II.2.Propriétés des biopolymères.....	6
a.La biodégradabilité.....	6
b.Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	6
c.Propriété de perméabilité aux gaz.....	7
d.Compostabilité.....	7
e.Propriétés chimiques.....	8
II.3.Utilisation des biopolymères.....	8
III.Polyélectrolytes.....	9
III.1.Définition.....	9
III.2 Classification des polyélectrolytes.....	10
a.Selon leurs origine.....	10
- Polyélectrolytes naturels.....	10
• Les polypeptides et les protéines.....	10

• Les polysaccharides.....	11
-Polyélectrolytes synthétiques.....	11
b.Selon la nature des charges.....	11
-Les polyélectrolytes anioniques (-).....	12
-Les polyélectrolytes cationiques (+).....	13
-Les polyampholytes.....	13
III.3. Propriétés des polyélectrolytes en solution aqueuse.....	14
IV.Polyélectrolyte utilisé.....	14
IV.1. Cellulose.....	14
a.Définition.....	14
b.Généralité et structure.....	14
c.Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose.....	15
IV.2. La carboxyméthylcellulose.....	16
a.Définition.....	16
b.Applications.....	17
IV.3.L'acrylamide.....	17
a.Définition.....	17
b.Applications.....	18
IV.4. Le poly (4-vinylpyridine).....	19
a.Application.....	20
Références.....	21

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

I. Rhéologie.....	22
-------------------	----

I.1. Définition.....	22
I.2. Appareillage.....	22
II. Viscosimétrie.....	22
II.1. Définition .....	22
II.2. Les différentes expressions de viscosité.....	23
II.3. Appareillage.....	24
III. Conductimétrie.....	25
III.1. Définition.....	25
III.2. fonctionnement d'un conductimètre.....	25
III.3. Conductance et résistance.....	25
III.4. Appareillage.....	27
IV. Potentiométrie.....	26
IV.1. Rappel théorique.....	27
IV.2. Appareillage.....	29
Références.....	31

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

I. Mode opératoire.....	32
I.1 Synthèse CMC-AM-4VP.....	32
I.2. Préparation des solutions du copolymère.....	32
I.3. Préparation de la solution salée.....	32

I.4. Préparation de la solution acide.....	32
II. Etude de comportement de CMC-AM-4VP .....	33
II.1 Etude rhéologique et viscosimétrique.....	33
a.Partie 1 .....	33
b.Partie 2.....	33
II.2 Etude potentiométrique et thermodynamique.....	34
a.Titrage à température stable.....	35
b.Titrage à température différente.....	37
Références.....	44
Conclusion générale.....	45

# Introduction Générale



Les polymères sont très importants dans notre environnement quotidien Parce que ce sont les matériaux les plus couramment utilisés. En raison de leur liaison à faible densité liée propriétés thermomécaniques de plus en plus complexes, ils sont très spécifiques (dans le cas des polymères fonctionnels) et leurs possibilités de recyclage, ils ont Concurrence les matériaux traditionnels, les métaux, les matériaux minéraux et organiques [1].

Les polyélectrolytes sont des polymères avec des groupes qui se dissocient lorsqu'ils sont placés dans une solution aqueuse et atteignent une charge nette qui est neutralisée par les contre-ions libérés [2]. Ce sont des polymères très solubles par rapport aux polymères neutres. Ils sont employés dans un éventail d'applications techniques afin de modifier les propriétés interfaciales des particules solides et des fibres, pour stabiliser ou flocculer les dispersions et les émulsions colloïdales, et pour d'autres applications biochimiques et médicales [3].

Poly(4-vinylpyridine) et ses dérivés dus à Un grand nombre d'applications [4]. Le P4VP est un très bon polymère complexant dont les propriétés basiques lui permettent de subir diverses réactions, ouvrant un large champ de modification [5]. Telles que l'industrie alimentaire, le domaine biologique, etc...[5].

Les polyacrylamides ont également de très bonnes qualités techniques et (en rapport avec l'école et l'apprentissage), leur plus grande utilisation industrielle est due à leur (capacité à être dissous dans quelque chose) dans l'eau. L'utilisation la plus importante de ces polymères est en tant que flocculants minéraux, papier (choses ajoutées à la nourriture, ou autre), épaississants pour le traitement des eaux usées et la récupération améliorée du pétrole [6].

La thermodynamique est une théorie physique qui permet d'établir des relations entre des grandeurs physiques qui caractérisent un système physique que l'on se propose d'analyser. Ces grandeurs correspondent à des propriétés macroscopiques observées. La nécessité de construire une phénoménologie conduit à recourir à cette approche lorsque les processus microscopiques ne sont pas maîtrisés ou sont trop complexes.

La thermodynamique est toujours dans l'approche de l'ingénieur ceux qui conçoivent ou utilisent des installations pour l'énergie et l'environnement.

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement d'un bio polymère CMC-AM-4VP en solutions aqueuses c'est un copolymère formé à partir avec le poly(4-vinylpyridine).

Dans le 1er chapitre, on va présenter une synthèse bibliographique sur les polyélectrolytes et les bio polymères.

Dans le 2ème chapitre , on va donner un rappel sur les techniques expérimentales étudiés .

Et dans le 3ème chapitre , on va donner Synthèse CMC-AM-4VP et discuter les résultats obtenus à partir une étude rhéologique , potentiométrique et thermodynamique de notre copolymère .

## *Références*

- [1] W. Bensalah. Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, 2019.
- [2] É.Guyon, J.Hulin, L.Petit, “Hydrodynamique physique,”3<sup>e</sup> éd, 2012.
- [3] C.GHEZOUALI, “Mémoire de magistère , université de TLEMEN,” 2010.
- [4] M. Torchi. Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, 2020.
- [5] N.BOUCIKHI, “Mémoire de magistère université de Tlemcen ,” 2010.
- [6] B. Brahim, “Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie,” 2013.

# **Synthèse**

# **Bibliographique**

## I. Polymères

### I.1. Définition

Les polymères sont des composés de haut poids moléculaire obtenus par l'union répétée de molécules simples comme exemples: Amidon, cellulose, polyéthylène, nylon 6,6...etc [1].

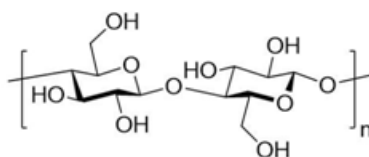
Le mot polymères est dérivé de deux mots grecs : « polus » signifie plusieurs, et « meros » signifie unité ou partie [2]. Le terme polymère est défini comme très grosses molécules ayant une masse moléculaire élevée. Celles-ci sont également appelées macromolécules, qui sont formées par l'union d'unités structurales répétitives à grande échelle. Les unités structurales répétitives sont liées les unes aux autres par des liaisons covalentes. Ce processus de formation de polymères à partir de monomères respectifs est appelé polymérisation [3].

### I.2. Classification des polymères

#### a. Selon leur origine

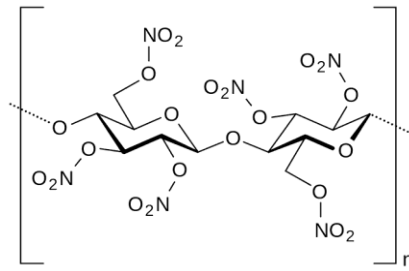
On peut les classer en trois catégories :

- **Les polymères naturels** : Sont issus des règnes végétal ou animal. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, polynucléotides (ADN et ARN) ....etc [4].



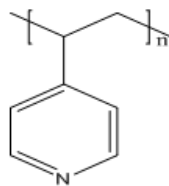
**Figure I.1 :** Cellulose

- **Les polymères artificiels** : Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique [4].

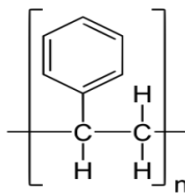


**Figure I.2 :** Nitrocellulose

- **Les polymères synthétiques :** Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de monomères [4].



**Figure I.3 :** Structure P4VP

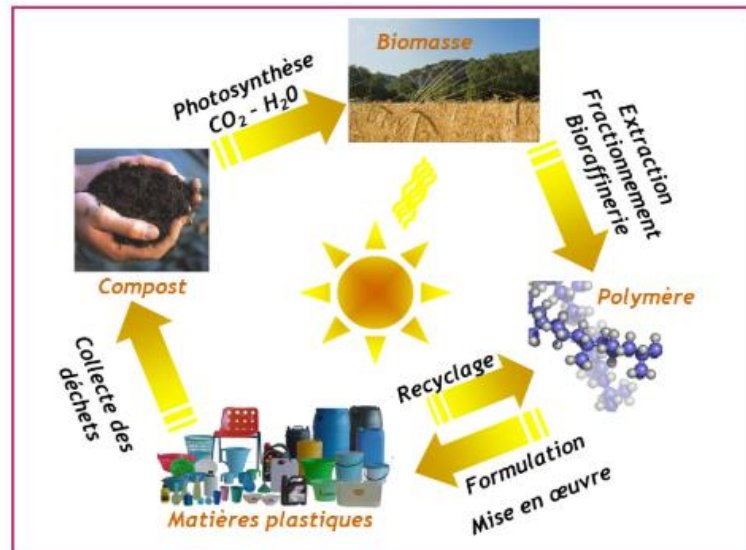


**Figure I.4 :** Polystyrène

## II. les bio polymères

### II.1. Définition

Un bio polymère est un composé ou issu en partie ou complément de la biomasse [5] comme : les protéines, les acides nucléiques et les polysaccharides.. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles [5].



**Figure I.5 :** Cycle de vie de polymères biodégradables et biosourcés [6]

## II.2 . Propriétés des biopolymères

### a. La biodégradabilité

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement [5]. Mais qu'en-tend-on exactement par biodégradabilité ? Selon le Larousse, « biodégradable se dit d'un produit industriel qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou autres agents biologiques ». En paraphrasant cette définition, on pourrait dire qu'un matériau biodégradable se prend en charge lui-même pour sa propre élimination. Toutefois, cette définition est trop générale. Plusieurs autres acceptions existent, variables en fonction des auteurs, des méthodes de mesure de la biodégradabilité ou selon que la dégradation s'effectue dans le sol, l'eau, en milieu de compostage ou en décharge. Néanmoins, un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement : un matériau est dit biodégradable s'il est dégradé par des microorganismes (bactéries, champignons), le résultat étant la formation d'eau et de CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>) et, éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement [7] .

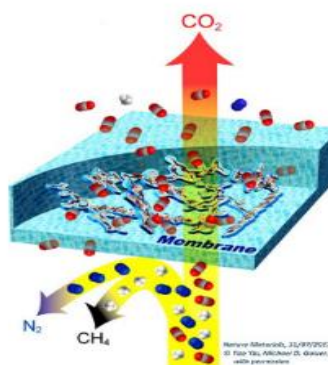
### b. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Les matériaux biocompatibles sont des matériaux qui Capable d'effectuer un travail avec une réponse approprié et sans effets nocifs sur l'environnement biologique dans lequel il a été appelé à fonctionner [5].

La biorésorbabilité, c'est la capacité à se dégrader naturellement, les polymères biosourcés ont capable se dégradant par hydrolyse enzymatique [5].

### c. Propriété de perméabilité aux gaz

Dans les emballages alimentaires, des produits aux propriétés contrôlées en termes de barrières aux gaz, principalement l'eau et l'oxygène, sont nécessaires pour remplacer les capacités de barrière plus élevées. La plupart des biopolymères (amidon, cellulose, protéines) sont hydrophiles et possèdent des propriétés naturelles de perméabilité à la vapeur d'eau. [5].



**Figure I.6 :** Polymère poreux perméable aux gaz

### d. Compostabilité

Le compostage est un procédé biologique simple et naturel par lequel la matière organique (résidus verts ou résidus de cuisine et restes de table) se décompose sous l'action des micro-organismes.[8]

Dans des conditions adéquates d'aération, d'humidité et de température, le compostage, des déchets d'origine agricole équilibrés en carbone et en azote, permet d'obtenir un amendement organique riche en composés fertilisants. Ce compost est un terreau utilisable en jardinage ou en agriculture en lieu et place des engrais issus de la pétrochimie [8].

L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme ASTM, un matériau compostable doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost [5].





**Figure I.7:** Un bioplastique compostable

#### e. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur confère des propriétés spécifiques et facilite l'interaction avec d'autres molécules. Sa réactivité est due à la présence de fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur position nucléophile et électrophile.[5]

### II.3. Utilisation des biopolymères

En vue d'une utilisation optimale des biopolymères, ceux-ci doivent présenter des propriétés égales, voire supérieures, aux plastiques traditionnels tout en étant compétitifs. Certaines propriétés sont loin d'être idéales tout comme le prix de revient qui est parfois peu attrayant. C'est pourquoi il semble intéressant de combiner certains de ces bio- polymères au sein de mélanges ou de composites, tout en continuant à développer la recherche d'autres biopolymères [7]. Les applications des polymères biosourcés sont résumées dans les trois tableaux suivants :

**Tableau I.1:** Propriétés spécifiques des polymères biosourcés et les applications entendues

Polymères biosourcés	Propriétés particulières	Application ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques Comestibles,	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativité	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide l'actique	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation



**Figure I.8 :** Application médicales et alimentaire des biopolymères

### III. Polyélectrolytes

#### III.1 Définition

Les polyélectrolytes PES sont généralement définis comme des macromolécules qui, lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau, se dissocient pour donner des polymères hautement

chargée [9], comme autre définition, les PES sont des polymères portant des groupes ionisables chargés soit positivement, soit négativement. Ces groupes se dissocient dans des conditions appropriées et laissent des ions sur les chaînes et des contre-ions dans la solution [9].

Les polyélectrolytes sont des polymères dont les monomères possèdent des groupes ionisables ou ioniques. Ces groupes peuvent être des acides carboxyliques. Dans ce cas, le polymère est appelé « polyélectrolyte faible » car la fonction carboxylique n'est que partiellement ionisée dans l'eau, et son  $K_a$  est d'environ 4 à 5 [10].

Le taux d'ionisation  $\alpha$  est définie comme le rapport en nombre entre les monomères ionisés et l'ensemble des monomères pour assurer la neutralité de la solution de polymère, la charge du squelette du polymère est équilibrée par des ions libres dans la solution [10].

Le degré  $\alpha$  est contrôlé par certains paramètres tels que le pH de la solution et la température. Les PES faibles se dissocient plus ou moins en fonction du pH tandis que les PES fortes se dissocient totalement indépendamment du pH de la solution [9].

Dans le cas de PE suffisamment chargés, une partie des contre-ions reste proche du squelette polymère pour réduire sa charge effective. Ce phénomène est appelé condensation de Manning [10].

La conformation d'une chaîne polyélectrolyte est étirée par rapport à celle d'un bio polymère neutre. Ceci est dû aux répulsions électrostatiques entre les monomères chargés. Dans une solution diluée de polyélectrolyte sans sel, la distance quadratique moyenne bout à bout de la chaîne est proportionnelle au nombre de monomères  $N$ . Dans une solution semi-diluée, la chaîne est une marche aléatoire [10].

### III.2 Classification des polyélectrolytes

On peut classer les polyélectrolytes selon leur origine (synthétique ou naturelle) [9].

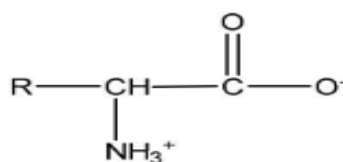
#### a. Selon leur origine

##### - Polyélectrolytes naturels

Les polyélectrolytes naturels ont des propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité. Parmi les polymères naturels on distingue : [11].

##### • Les polypeptides et les protéines

Il existe 20 acides aminés dans la nature. Les acides aminés sont des ions dipolaires (zwitterions) dans leur état naturel.



**Figure I.9 :** Formule générale d'un acide aminé

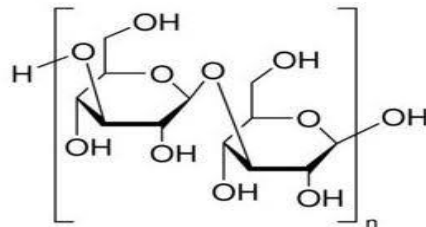
Les peptides sont des polymères d'acides aminés à chaînes courtes ou moyennes. Les peptides résultent d'une condensation entre acides aminés: le départ d'eau entre le groupement carboxylique (-COOH) d'un premier acide aminé et le groupement amine (-NH<sub>2</sub>) d'un deuxième acide aminé conduit à une liaison amide (-CO-NH-) particulière appelée liaison peptidique. [12].

- **Les polysaccharides**

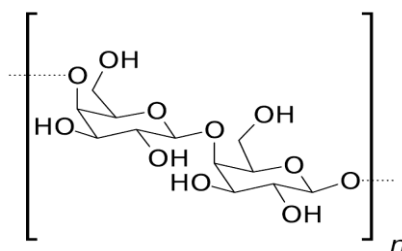
Les polysaccharides sont les biomacromolécules les plus abondantes dans la biosphère. Ces glucides complexes constitués de liaisons glycosidiques sont l'un des principaux éléments structurels des plantes et animaux exosquelettes (cellulose, carraghénane, chitine...) [6].

On distingue deux catégories de polysaccharides [12]:

- les homopolysaccharides sont constitués du même monosaccharide: fructanes, glucanes, galactanes, mannanes...etc.

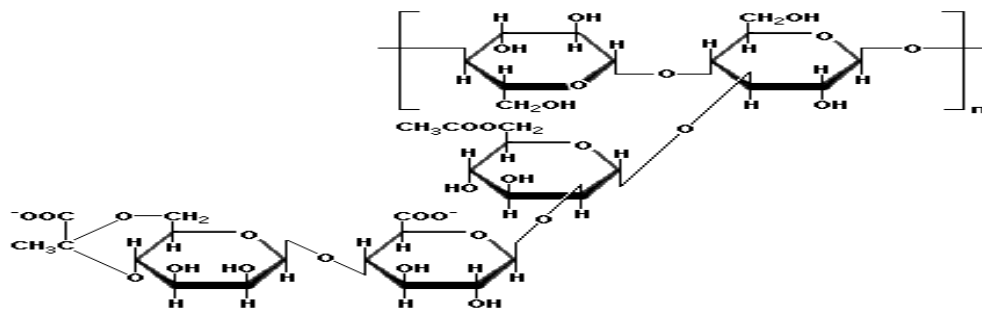


**Figure I.10 :** 1,3-glucan



**Figure I.11 :**  $\beta$  - 1,4 - D - galactan

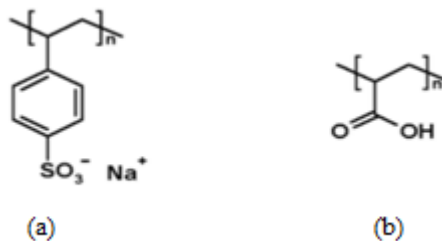
- les hétéropolysaccharides (ou hétéroglycanes) formés de différents monosaccharides: hémicelluloses.



**Figure I.12 :** Hémicellulose

- **Polyélectrolytes synthétiques**

Les polyélectrolytes synthétiques sont obtenus à partir de monomères ionisables ou modifiables pour introduire une charge après polymérisation. Ils offrent une grande variété de propriétés car il est possible de synthétiser des structures linéaires, greffées, à blocs ou en étoile [13].



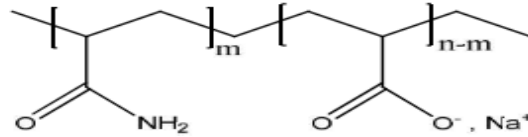
**Figure I.13:** Structure chimique des deux polyélectrolytes synthétiques :

(a) Poly (styrène sulfonate) de sodium PSS et (b) polyacide acrylique PAA

## b. Selon la nature des charges

- **Les polyélectrolytes anioniques (-)**

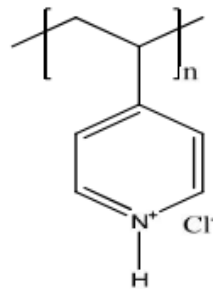
Le poly(acide acrylique), le polyacrylamide partiellement hydrolysé, pectines et alginates. Un polyanion peut être un polyacide, selon la terminologie des polymères. Les principaux groupes acides sont: -COOH, -SO<sub>3</sub>H et -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> [12].



**Figure I.14:** Polyacrylamide partiellement hydrolysé

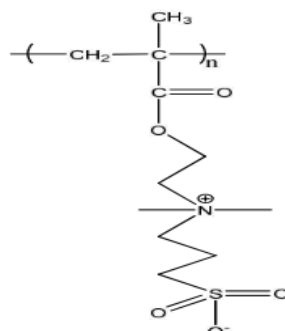
- **Les polyélectrolytes cationiques (+)**

Un polycation peut être une polybase, selon la terminologie des polymères . Les principaux groupes basiques sont les groupes amines tels que : le polyéthylèneimine, le polyvinyleamine et le P4VP poly(4-vinylpyridine) quaternisé [12].



**Figure I.15 :** Le poly(4-vinylpyridine) quaternisé

- **Les polyampholytes :** qui contiennent à la fois des charges positives (+) et négatives (-). Parmi les polyampholytes les plus connus on peut citer les polybétaines: se sont des polymères zwitterioniques (des charges positives et des charges négatives) [12].



**Figure I.16:** Polyampholyte zwitterionique**III.3. Propriétés des polyélectrolytes en solution aqueuse**

Les PES contiennent des groupements chargés, donc ils présentent un comportement particulier en solution.

En absence du sel, les répulsions électrostatiques entre les charges portées par les chaînes leur fait adopter une conformation étirée en solution. Cette conformation implique un grand volume hydrodynamique et par conséquent une viscosité importante en solution et ainsi un large champ d'applications en formulations liquides [13].

L'ajout de sel à une solution de polyélectrolyte bloque les interactions électrostatiques [14]. Lorsqu'il y a un tamisage complet des interactions électrostatiques, le comportement du polyélectrolyte se rattache donc à celui du polymère neutre [14].

**IV. Polyélectrolyte utilisée****IV.1 La Cellulose****a. Définition**

La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre. Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. Sa production annuelle est estimée entre 1011 et 1012 tonnes [15].

La macromolécule de cellulose est présente dans toutes les espèces végétales sous la forme de fibrilles avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillus) contient entre 40 et 50 % en masse sèche de cellulose alors que les fibres de coton entre 85 et 95 % [15].

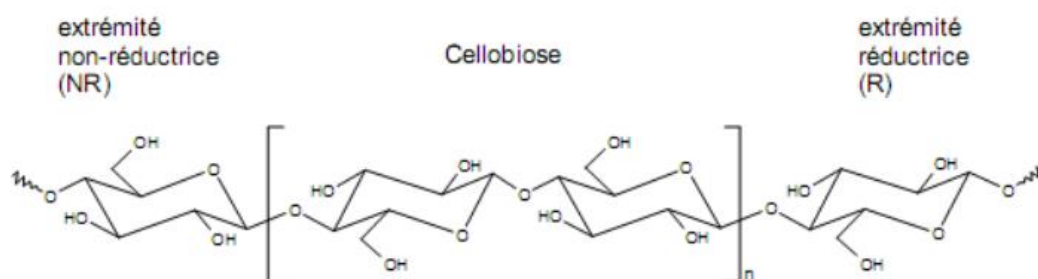
**Tableau I.2 :** Teneur en cellulose de différentes espèces végétales [15]

Espèces végétales	Teneur en cellulose (%)
Bois	40-50
Coton	95-99
Paille	50-60
Son de maïs	17-20

### a. Généralité et structure

La cellulose est un polysaccharide de la série des  $\beta$ -D glucanes (Figure 1. 1). Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux  $\beta$ -D glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise et liés par une liaison glycosidique  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) ce qui lui confère une structure linéaire contrairement à celle de l'amidon (les monomères glucoses de l'amidon sont liés par des liaisons  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) et  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6))

L'extrémité réductrice (R) du polymère correspond à l'unité AGU dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique. Il existe donc un équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice (NR) car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). De ce fait, il ne peut pas y avoir d'équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde. Certaines réactions de dégradation commencent par l'extrémité réductrice [15].



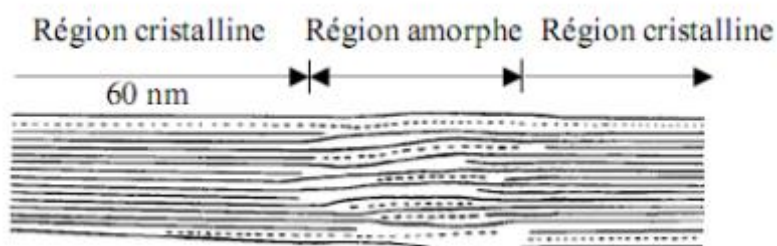
**Figure I.17 :** Représentation de la molécule de cellulose.



La masse molaire de la chaîne cellulosique varie beaucoup (entre  $1,5 \cdot 10^4$  et  $2,5 \cdot 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) en fonction de l'origine du végétal et du traitement d'extraction utilisé [15].

### b. Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose

La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus nombreuses dans la première. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et supérieur à 70% pour certaines algues marines [15].



**Figure I.18:** Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de Cellulose (Navi & Heger, 2005)

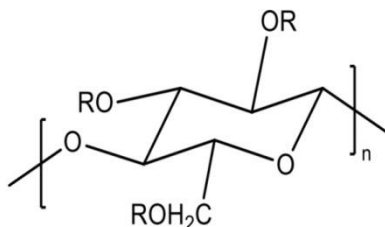
## IV.2. La carboxyméthylcellulose

### a. Définition

La carboxyméthylcellulose ou CMC est un gel d'origine synthétique. C'est un éther de cellulose très hygroscopique. Il est anionique, linéaire, hydrosoluble, nous utilisons par exemple la carboxyméthylcellulose (CMC, gomme de cellulose, carmellose), qui est un dérivé de l'acide monochloroacétique. Le CMC présente généralement sous forme de sel de sodium qui est une poudre libre blanche, granuleuse inodore et insipide [14].

La CMC est un sel de sodium partiel d'un éther carboxyméthyle d'une macromolécule à longue chaîne est connu dans le commerce à plusieurs noms différents, y incluant la gomme de cellulose, le glycolate de cellulose de sodium, le carboxyméthocel et le collocal. Les deux premiers sont utilisés comme appellation commerciale générale ; les deux autres sont des dénominations commerciales pour des types particuliers vendus par des agriculteurs individuels [14].

Sa structure est représentée sur la figure suivante, où R représente -H ou -



CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na [14].

**Figure I.19 :** Structure chimique de la carboxyméthylcellulose (cmc).

Les propriétés physiques de la CMC dépendent largement du :

- Degré de polymérisation (DP).
- Degré de substitution (DS), qui est défini comme le nombre moyen de groupe CH<sub>2</sub>COONa par monomère. Le degré de substitution maximal de la cellulose est de 3. Cette approximation est valide si le degré de polymérisation de la cellulose est élevé.
- La substitution molaire (MS), qui est le nombre de moles de substituants dans l'unité monomère ainsi que le long du polymère[14]

### **b. Applications**

La carboxyméthylcellulose est un polyélectrolyte anionique soluble ou dispersible dans l'eau ou des solutions alcalines pour former des solutions très visqueuses avec de larges applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, papetières et autres. , comme film formateur dans les traitements textiles et pour empêcher la redéposition des salissures éliminées par les détergents lors du lavage des tissus . En tant qu'épaississant, il est également utilisé comme résine échangeuse de cations dans la chromatographie échangeuse d'ions pour la purification des protéines[14].

## **IV.3. L'acrylamide**

### **a. Définition**

L'acrylamide est le monomère du polyacrylamide, c'est le C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO ou le 2-propènamide, amide acrylique, carboxamide d'éthylène. Possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, estérification, déshydratation, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction de polymérisation, d'addition et de copolymérisation) L'acrylamide peut également réagir dangereusement avec les agents oxydants ou réducteurs, les acides ou les bases [16].

Il se présente sous la forme de cristaux blancs, inodores, qui se subliment lentement à la température ambiante. Il est très soluble dans l'eau (215.5 g/L à 30 °C et soluble dans de nombreux solvants organiques (155.5 g/L dans le méthanol, 862 g/L dans l'éthanol.))[16] .

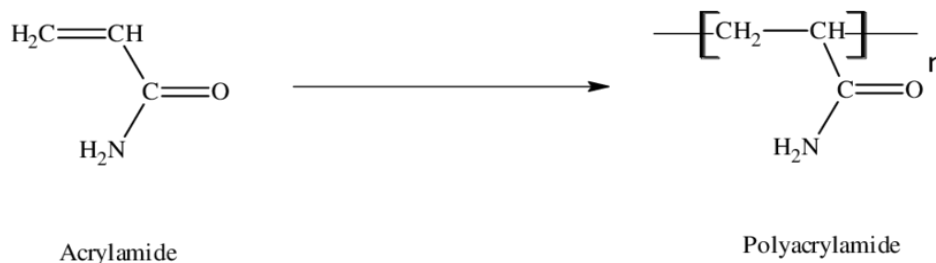
D'autre part, il se décompose au-dessus de 175°C donnant naissance à l'oxyde et dioxyde de carbone, de l'ammoniac et/ou des oxydes d'azote . C'est une molécule cancérigène et reprotoxique, il est considéré par l'OMS comme présentant un risque pour la santé humaine . Il se forme notamment lors de la cuisson (friture, rôtiage..) à haute température

Masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition	Densité	Point d'éclair
71,08 g/mol	84,5°C	125°C sous 3,33 kPa	1,122	138°C

d'aliments riches en hydrate de carbone (amidon, sucres) et en protéines [16]

**Tableau I.5 :** Les principales caractéristiques physiques de l'acrylamide

L'acrylamide peut se polymériser par deux voies anioniques et radicalaires. Cette polymérisation peut se faire en masse, en solution, en suspension, en émulsion inversée et par précipitation [16].



**Figure I.20:** Polymérisation de l'acrylamide

### b. Applications

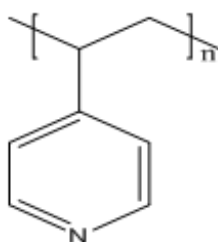
L'acrylamide est principalement utilisé pour la fabrication de polyacrylamides, homopolymères ou copolymères de hauts poids moléculaires dont les applications industrielles sont nombreuses, à leur solubilité dans l'eau . Les usages les plus importants du PAM sont : [14]

- agent flocculant dans le traitement de l'eau et dans celui des minéraux ;
- adjuvant dans l'industrie du papier

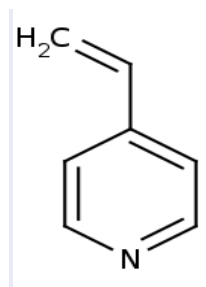
- Agents épaississants.
- Utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole.

#### IV.4. Le poly (4-vinylpyridine)

La poly(4-vinylpyridine) (P4VP) appartient à la famille des polymères vinyliques. Il possède des propriétés chimiques importantes grâce à l'atome d'azote du cycle aromatique [14].

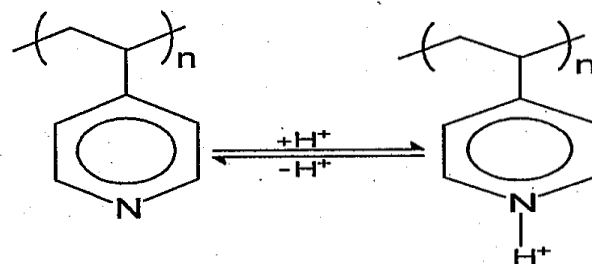


**Figure I.21 :** Structure du P4VP



**Figure I.22 :** Structure du vinylpyridine

Ce polymère peut être obtenu par polymérisation radicalaire de vinylpyridines. Leurs applications sont multiples : revêtements non polluants utilisant l'eau comme solvant, dans l'agroalimentaire et dans le domaine biologique, etc.... La poly(4-vinylpyridine) est neutre en l'absence de protons H<sup>\*</sup> et insoluble dans l'eau. En présence de protons, il devient chargé et soluble dans l'eau (figure I.23) [14].



**Figure I.23 :** Structure chimique des poly(4-vinylpyridine) (s) en absence et en présence des protons H

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes :

- L'amorçage : formation de radicaux libres et leur réaction avec le premier monomère.
- Propagation : à mesure que des monomères sont ajoutés, les radicaux libres se développent, Consiste à créer de nouveaux radicaux de même nature mais de tailles différentes .
- Terminaison : Les radicaux libres disparaissent par couplage ou dismutation. . La poly(4-vinylpyridine) est un polymère neutre, insoluble dans l'eau à  $\text{pH} \geq 7$ . présence de protons, il devient chargé et soluble dans l'eau [14] .

### c. Applications

Les poly (vinylpyridine) (s) sont utilisés comme polymères porteurs dans les réactions catalytiques d'oxydation et de réduction, nous pouvons également fabriquer des membranes à base de P4VP [14].

Des P4VP réticulés par du 1,4 dibromobutane ont été greffés sur du noir de carbone et utilisés comme humidité les adsorbants sont également utilisés dans la rétention des métaux lourds.

Les polyélectrolytes à base d'émulsifiants VP sont utilisés comme flocculants, Échangeurs d'ions ou émulsifiants[14] .

Les P4VP ont une très bonne conductivité électrique et une excellente résistance à la chaleur (décomposition thermique entre 270 et 350°C ainsi qu'une très bonne conductivité [14].

## Références

- [1] J. A. Banday, “Study Material for B. Tech. 1st. Semester Engineering Chemistry,” 2020.
- [2] E. Division, E. Session, M. Science, “Introduction to polymers 1.,” pp 1-13, 2002.
- [3] B. Concepts, “Polymers , Degree of polemerization (DP).,” basic concepts.
- [4] M. Fontanille, Y. Gnanou, and J.-L. Six, “Chimie et physico-chimie des polymères,” vol. Dunod 4e é. 2021
- [5] A.Zedadra,R.Raggab, “Thèse de mémoire de l'univrsité de Guelma” 2021.
- [6] A.Luc, “,Les polymères biodégradables et biosourcés Des matériaux pour un futur durable pp 83-90, 2013.
- [7] D. Rutot P. Dubois, Chimie Nouvelle., volume. 86, pp 66-75 . no. Chimie des matière renouvelable, 2004.
- [8] I. Les, “La Biomasse,” la grenelle envirenement, pp 1-6 , 2009.
- [9] P.M.Visakh, O. Bayraktar, G. A. Picó, Polyelectrolytes Thermodynamics and Rheology, 2014..
- [10] P.Valois, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marine de Curie , 2015.
- [11] L. Mehiaoui. Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, 2018.
- [12] R.Bentrar , Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [13] M. Haddou, Thèse de doctorat de l'université Bordeaux , 2020.
- [14] C. Benouis, Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, 2020.
- [15] T.Hocine, Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [16] N. Benzamra, Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, 2013.

# Techniques expérimentales

## I. Rhéologie

### I.1. Définition

La rhéologie est la science qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes [1]. La déformation du matériau se produit par glissement relatif de différentes couches sans aucun transfert de matière d'une couche à l'autre. Mouvement de cisaillement laminaire généré à l'aide d'un rhéomètre. C'est d'un tel mouvement les paramètres rhéologiques du fluide peuvent être déterminés [1].

### I.2. Appareillage

#### a) Rhéomètre Brookfield DV-III+

Les viscosimètres Brookfield sont également utilisés pour mesurer les propriétés rhéologiques des fluides. Le viscosimètre se compose d'un rotor ou "mobile" et un stator, qui peut consister en un récipient contenant du fluide (Fig. II.1).



**Figure II. 1:** Rhéomètre Brookfield DV-III+

## II. Viscosimétrie

### II. 1. Définition

La viscosimétrie est une méthode empirique employée pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. C'est la technique la plus utilisée à cause de leur rapidité et simplicité de sa mise en œuvre et la performance de ces expérimentations. Il existe deux types de viscosimètres couramment utilisés [2-4]:



- Viscosimètre capillaire de type Ubbelohde.
- Viscosimètre cylindrique coaxial.

## II.2. Les différentes expressions de viscosité

On désigne par  $\eta$  la viscosité de la solution (viscosité absolue ou dynamique). Son unité est le poise « dyn. sec / cm<sup>2</sup> ou g/ sec. cm ».

Les viscosités  $\eta$  et  $\eta_0$  (du solvant pur) sont calculées à partir de la viscosité cinématique  $\eta_{ciné}$  qui découle de la loi de poiseuille.

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = K \cdot t \quad (\text{II. 1})$$

Où,  $\rho$ : est la densité du solvant, K est une constante du capillaire et t le temps d'écoulement de la solution. L'unité de la viscosité cinématique ( $\eta_{ciné}$ ) est le stockes.

D'autres expressions de la viscosité sont récapitulées dans le tableau ci-dessous où C est la concentration du polymère en g/dL ou en g/mL.

**Tableau II.1** : Les différentes expressions de la viscosité

Type de viscosité	Expression correspondante	L'unité
Viscosité relative $\eta_{rel}$	$\frac{\eta}{\eta_0}$	Sans
Viscosité spécifique $\eta_{sp}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$	Sans
Viscosité réduite $\eta_{red}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{\eta_{sp}}{C}$	dL/g ou mL/g
Viscosité inhérente $\eta_{inh}$	$\frac{1}{C} \ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$	dL/g ou mL/g
Viscosité intrinsèque $[\eta]$	$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)$	dL/g ou mL/g

### II.3. Appareillage

#### a) Viscosimètre capillaire de type Ubbelohde

Le viscosimètre capillaire utilisé dans notre travail est de type Ubbelohde (Fig. II.2). L'écoulement est de type poiseuille, le liquide s'écoule entre 2 traits fixes. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat à  $(25 \pm 0.1)$  °C. Le principe de mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement du fluide.

Le viscosimètre capillaire de type Ubbelohde est représenté ci- dessous (Figure II.1) [2-4].



**Figure II. 2** : Viscosimètre à capillaire type Ubbelohde



**Figure II. 3** : Schéma du tube capillaire type Ubbelohde

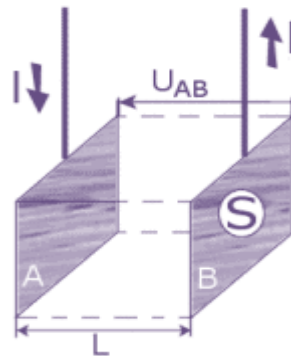
### III. Conductimétrie

#### III.1. Définition

La conductimétrie est une méthode d'analyse basée sur la puissance de conducteur d'électrolyte. La solution ionique traverse porteurs de charge (ions). Les cations se déplacent dans le sens du courant électrique, tandis que les anions se déplacent dans la direction opposée.

#### III.2. Fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un appareil qui mesure la résistance  $R$  d'une solution piégée dans l'unité de mesure. Cette dernière est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface ( $S$ ), séparées par une longueur ( $L$ ). Les plaques sont des électrodes de platine [3, 5] .



**Figure II.4 :** Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel aux électrodes, le courant traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique résultant, les cations migrent vers la cathode et les anions migrent vers l'anode. Il y a accumulation de charges négative autour de l'anode et charge positive autour de la cathode, cela produira un champ électrique antagoniste opposé au mouvement initial des ions [6].

#### III.3. Conductance et Résistance

La résistance d'une solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre est donnée par l'équation suivante :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\text{II. 2})$$

L'unité de R est l'ohm ( $\Omega$ ), le rapport  $\frac{L}{S}$  est appelé constante de cellule K ( $m^{-1}$  ou  $cm^{-1}$ ) et  $\rho$  : la résistivité de la solution ( $\Omega.m$ ).

La conductivité spécifique notée ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$  ou  $S.cm^{-1}$ ) est l'inverse de la résistivité, tandis que la conductance G est l'inverse de la résistance. L'équation suivante reliant ces termes est la suivante :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1}) \quad (II.3)$$

Où,

R : résistance de la solution

K : constante de cellule

$\sigma$ : conductivité de la solution

#### III.4. Appareillage

Dans notre travail les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiomètre, MeterLab, CDM 210. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, caractérisée par une constante  $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$ . La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité soit celle de la conductivité de la solution.



**Figure II.5** : Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

## IV. Potentiométrie

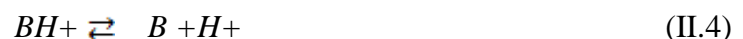
### IV.1. Rappel théorique

Il existe de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromolécules affectent la dissociation de chaque fonction. Le résultat de cette action est l'impact de l'emplacement immédiat, en considérant la fonction et la charge la plus éloignée. Les phénomènes d'ionisation impliquant la mesure des polyacides et des bases. L'expérimentation est relativement facile. L'interprétation de la courbe obtenue dépend de la taille et la forme des polymères étudiés.

De nombreuses études expérimentales et théoriques sont consacrées à la variation du pKa avec le taux d'ionisation  $\alpha$  pour les polyacides et les bases polybasiques. Les changements de conformations ont été observés avec l'augmentation de coefficient  $\alpha$ , sont interprétés comme des interactions à courtes et longues portée qui modifient la longueur de persistance des chaînes et leur gonflement [3,5].

Lorsque le pH d'une solution polybase diminue, on observe généralement que la pKa a diminué. Le dernier paramètre a tendance à se stabiliser lorsque le paramètre de charge dépasse la valeur critique de condensation ionique définie par Manning  $\xi C^*$  [7].

La diminution du pH permet le passage de sphères compactes à des sphères expansées. En ajoutant de l'acide, le groupe basique externe est préférentiellement ionisé. Lorsque le nombre de charges créées à l'intérieur de la chaîne atteint une certaine valeur critique, la structure s'ouvre [8]. L'état de dissociation est en équilibre thermodynamique avec les solvants, et les ions peuvent se dissocier ou se recombinaire librement [9-11].



L'équilibre est déterminé par la constante  $K_b$  définie par les différences de potentiels chimiques [9].

$$pk_b = -\log(K_b) = \frac{1}{K_B T} (\mu_b + \mu_{M^+} - \mu_{BH^+}) \quad (\text{II.5})$$

Où,

$\mu_i$ : potentiel chimique du groupe  $i$ ,  $K_B$  : constante de Boltzmann,  $T$  : température et  $K_b$  : constante d'équilibre.

La dissociation de la base et la fraction de charge moyenne sur la chaîne sont liées au pH de la solution par la relation :

$$pH = \frac{\mu_{H^+}}{k_B T} = -\log([H^+]) \quad (\text{II.6})$$

Si l'effet des interactions électrostatiques est négligeable, il n'y a pas de différence fondamentale entre polybase et monobase. Les méthodes classiques de mesure des constantes d'équilibre comprennent le polymère est titré avec une solution acide de concentration connue [3,5, 12].

Les polyacides et les polybases ont été largement étudiés par des techniques telles que le titrage viscosimétrique. Ils sont en phase d'effondrement avec une phase étirée avec un faible degré d'ionisation et une charge significativement élevée [3, 5,12, 13].

L'enthalpie libre  $\Delta G$  due à l'ionisation des sites est donnée par la relation ci-dessous (II.7). En effet, le  $\Delta G$  est la somme de l'enthalpie d'ionisation libre  $\Delta G^\circ$  et de l'énergie de la chaîne monomérique  $\Delta G_{el}$  électrostatique nécessaire pour insérer des protons dans le champ polyionique [3,5, 12].

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G_{el}^\circ \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (\text{II.8})$$

Où  $K_0$  : est la constante de dissociation intrinsèque correspondant à un site isolé.

$$\Delta G = -RT \ln K_b \quad (\text{II.9})$$

Où  $K_b$  : constante de dissociation du polymère.

$$-RT \ln K_b = -RT \ln K_{b_0} + \Delta G_{el}^\circ \quad (\text{II.10})$$

$$pK_0 = pK_{b_0} + 0.434 \frac{\Delta G_{el}^\circ}{RT} \quad (\text{II.11})$$

$$pK_a = pK_0 - 0.434 \frac{\Delta G_{el}^\circ}{RT} \quad (\text{II.12})$$

Les effets de la conformation sur la dissociation et l'accessibilité des sites fonctionnels est loin d'être négligeable au cours du titrage. Ceci est également vérifié dans le cas des molécules flexibles. Dans le cas polybases, le terme d'interaction est appelé ( $-\Delta pK_a$ ):

$$-\Delta pK_a = 0.434 \frac{\Delta G^{\circ el}}{RT} \quad (\text{II. 13})$$

Les monobases sont caractérisées par la constante de dissociation  $K_a$  indépendante du degré d'ionisation  $\alpha$ . Par contre dans le cas des polybases, Overbeek [14] a montré que le  $K_a$  augmente avec  $\alpha$ , et que ce phénomène est attribué au potentiel électrostatique [14].

La neutralisation conduit à une augmentation de la densité de charge en générant un potentiel électrostatique. Le  $pK_a$  s'exprime en termes d'énergie libre électrostatique ( $\Delta G^{\circ el}$ ), ainsi, on sait que la formation de la charge positive ou négative de la macromolécule entraîne une modification du  $pK_a$ ,

$$pK_a = pH + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 - \frac{\Delta G}{2.3 RT} \quad (\text{II. 14})$$

Où,  $\alpha$  : fraction d'amine quaternisée.

$K_a$  : constante interne de dissociation de l'acide cationique conjugué et  $G^{\circ el}$  : enthalpie libre électrostatique.

Les titrages potentiométriques permettent de suivre la variation de l'énergie électrostatique et d'obtenir des informations sur la conformation locale du polyion.

#### IV.2. Appareillage utilisé

Les études potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Denver Instruments Model 225 en utilisant une électrode de verre combine.



**Figure II.6:** pH-mètre Denver Instruments Model 225



## Références

- [1] L. Mehiaoui. Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, 2018.
- [2] B. Bouras. Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [3] W. Bensalah. Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, 2019.
- [4] L. Tennouga. Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, 2007.
- [5] S. Belkaid. Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [6] K. Benmansour. Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, 2004.
- [7] G. S. Manning, *J. Chem. Phys.*, 51(3), 924-933, 1969.
- [8] S.F. Sun, *Physical chemistry of macromolecules: Basic principles and issues*. John Wiley & Sons, 2004.
- [9] E.V. Anufrieva, T.M. Birshtein, T.N. Nekrasova, O.B. Ptitsyn, T.V. Sheveleva, *In Journal of Polymer Science Part C: polymer symposia*, 16(6), 3519-3531, 1967.
- [10] M. Hara, (Ed.). *Polyelectrolytes: science and technology*. CRC Press, 1992.
- [11] D.R. Brooks, E.O. Wiley. *Evolution as entropy*. Chicago: University of Chicago Press, 1988.
- [12] M. Torchi. Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, 2020.
- [13] J. Wittmer, A. Johner, J.F. Joanny, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 86, 85-89, 1994.
- [14] J.T.G. Overbeek, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 57(4-6), 252-261, 1948.

**Résultats  
Et  
discussions**

## I Mode opératoire

### I.1 Synthèse CMC-AM-4VP

Les copolymères CMC-AM et CMC-AM-4VP ont été obtenus par modification de la carboxyméthylcellulose (CMC) par des monomères d'acrylamide (AM) et/ou de 4-vinyl pyridine (4VP) selon la procédure suivante. Dans un flacon, une quantité de CMC a été totalement dissoute dans l'eau bi-distillée. Chauffer la solution sous agitation pendant 30 minutes. Dans un bécher, dissoudre une quantité de monomère d'acrylamide (AM) et/ou de 4-vinyl pyridine (4VP) dans 25 mL d'eau bi-distillée. Mélanger les deux solutions dans un flacon et agité avec un agitateur magnétique. En outre, nous préparons une solution aqueuse de persulfate d'ammonium (APS) dans un tube à hémolyse comme initiateur, puis la solution d'APS a été ajoutée au mélange sous azote pur. Après 20 min, on porte le mélange sous reflux jusqu'à obtention d'un gel. Précipiter le produit résultant dans un volume correspondant d'éthanol. Le produit obtenu a été filtré et séché à 70 °C pendant 24 heures.

### I.2. Préparation des solutions du copolymère

Pour obtenir une solution mère du copolymère de concentration ( $10^{-3}$  g/mL), une quantité de 1 g de ce polymère est introduite dans un ballon de 1000 mL. Compléter avec de l'eau distillée et agiter avec une barre magnétique pendant 48h. L'eau distillée est utilisée comme solvant, son pH est d'environ 6.

Les concentrations filles ont été obtenues par dilution de la solution mère. Dans le cas de faibles concentrations, il est nécessaire de préparer d'autres solutions mères de faible concentration pour minimiser les incertitudes.

### I.3. Préparation de la solution salée

On prépare la solution salée de concentration 1M. Pour cela une masse de 1.46 g de chlorure de sodium NaCl est introduite dans une fiole de 25 mL d'eau distillée, une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique a été appliquée pendant 30 minutes.

### I.4. Préparation de la solution acide

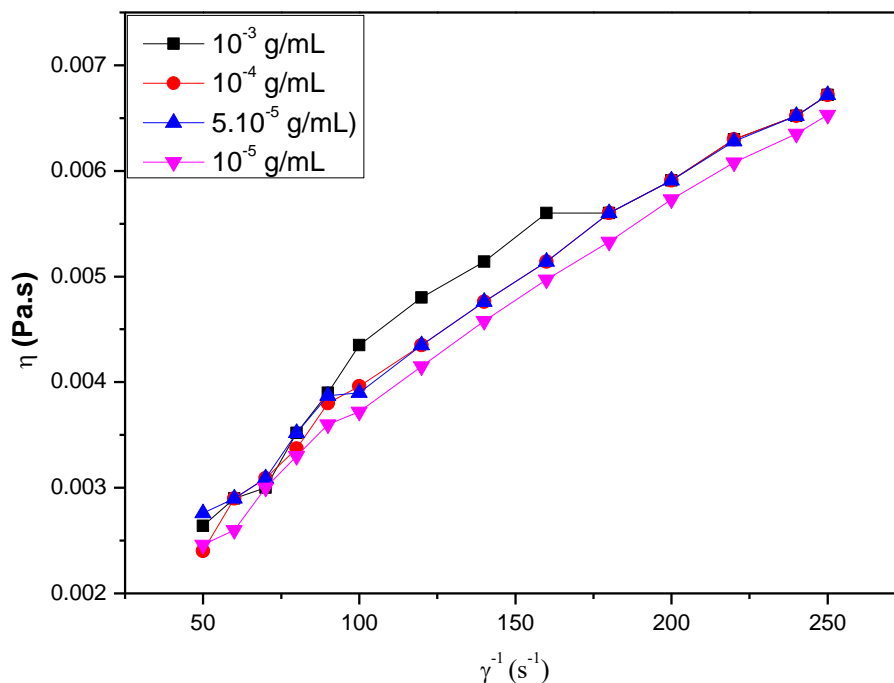
Dans une fiole de 250 mL, on dissous 2,05 mL de HCl. Compléter en suite par l'eau distillé pour obtenir une solution de concentration  $10^{-1}$ M. L'autre solution de faible concentration  $10^{-4}$  M a été préparée par dilution a partir de la solution mère.

## II Etude de comportement de CMC-AM-4VP

### II.1 Etude rhéologique et viscosimétrique

La mesure de la viscosité est la méthode de caractérisation la plus utilisée en physique macromoléculaire, pour vérifier les polymères neutres et les polyélectrolytes à faible force ionique. L'objectif principal de cette partie du travail est d'étudier le comportement viscosimétrique de ce copolymère (CMC-AM-4VP) ainsi que les paramètres qui influent les lois de comportement de ces polymères en solutions [1].

#### a. Partie 1



**Figure III.1 :** Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse des solutions de CMC-AM-4VP à différentes concentrations et à T=25°C

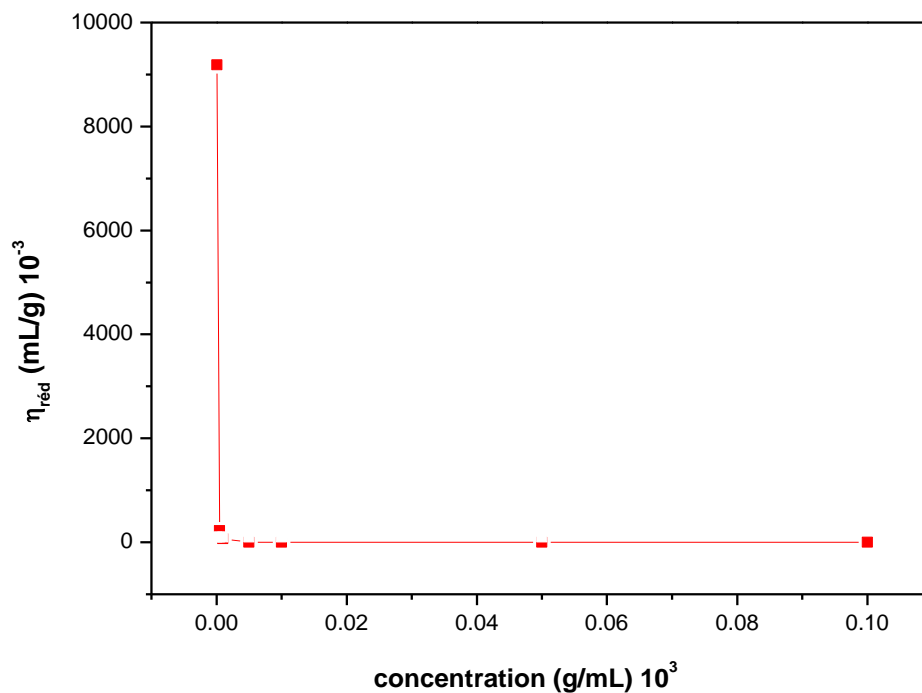
La figure présente la variation de la viscosité dynamique de la solution CMC-AM-4VP en fonction de la vitesse de cisaillement en absence de NaCl à T=25°C.

Un comportement rhéoépaississant est observé pour toutes les solutions à différentes concentrations. Lorsque la concentration augmente, la viscosité augmente aussi, elle donne toujours des faibles valeurs et ne dépasse pas les 70 mPa.s.

**a. Partie 2**

Dans un tube à essai on met 20mL de solution du copolymère, on dispose les tubes progressivement par ordre de concentration dans un support en bois, on verse une par une dans le tube capillaire et on détermine le temps d'écoulement.

La figure III.2 montre la variation de la viscosité réduite du copolymère CMC-AM-4VP en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel à une température fixe ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).



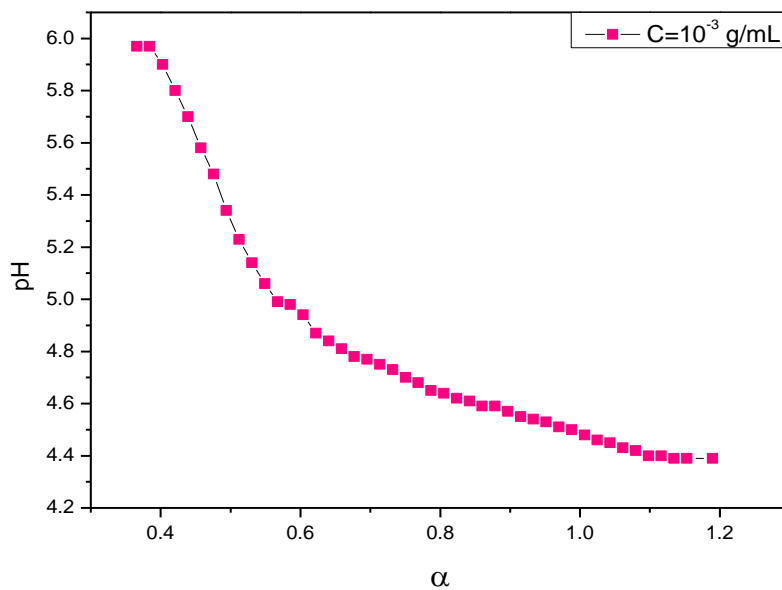
**Figure III.2 :** Variation de la viscosité réduite du copolymère CMC-AM-4VP en fonction de sa concentration à  $T = 25^{\circ}\text{C}$

La courbe présente une chute. Cette diminution de la viscosité réduite avec l'augmentation de concentration du copolymère est due à la diminution des répulsions des charges ce qui cause la contraction des chaînes. On peut dire que notre copolymère a un effet de polyélectrolyte (c'est un copolymère chargé).

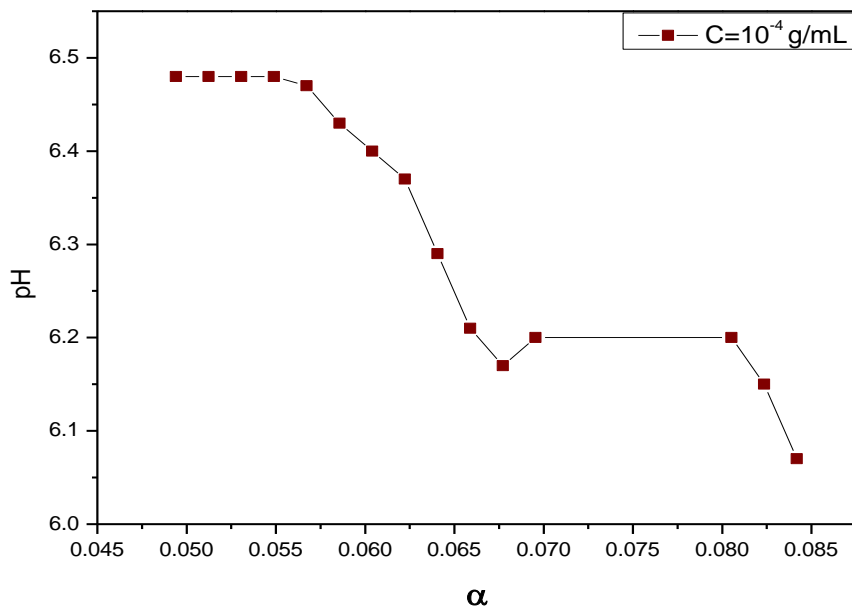
## II.2 Etude potentiométrique et thermodynamique

### a. Titrage à température stable

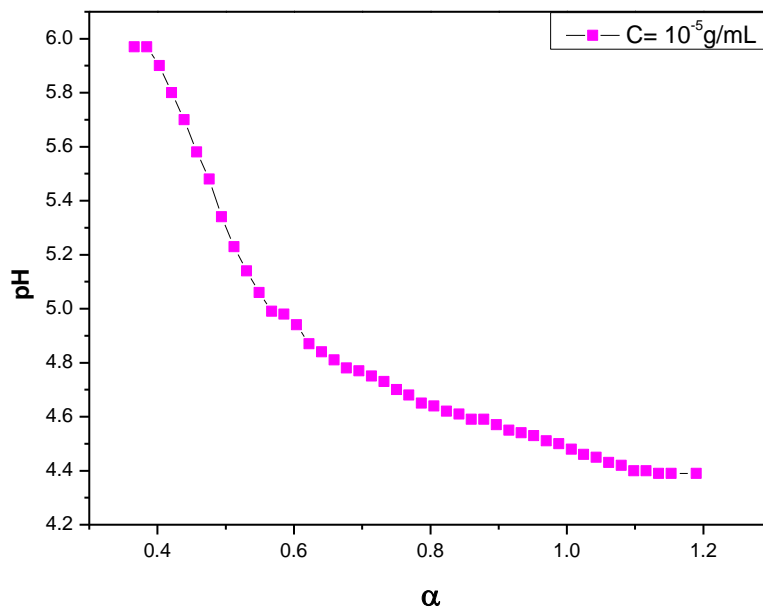
On prend 20mL des solutions de CMC-AM-4VP de différentes concentration :  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5.10^{-5}$  et  $10^{-5}$ g/mL on les mis dans un bécher, chaque solution séparément, à  $25^{\circ}\text{C}$ , puis on le titré. Le titrage ce fait par l'acide chlorhydrique de concentration  $C = 10^{-1}$ g/mL, masse molaire  $M=36.46$  g/mol, masse volumique  $d=1.19$  et de pureté 37% .



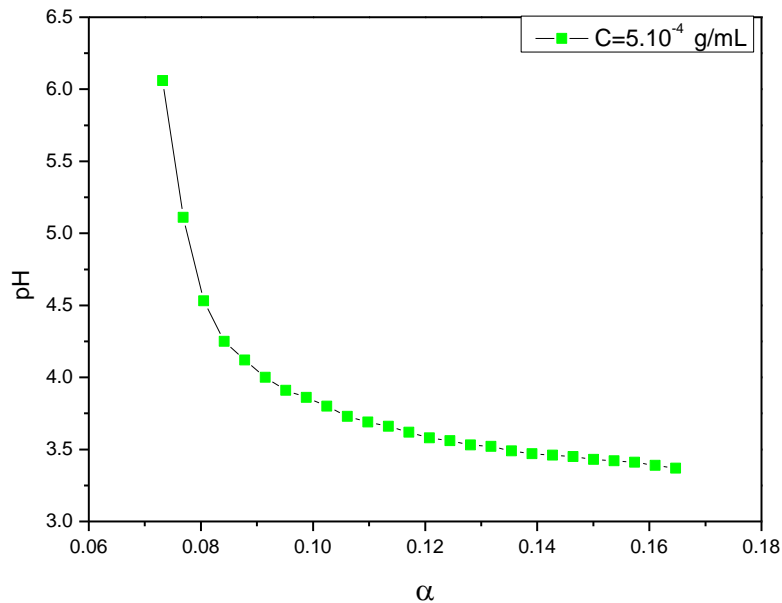
**Figure III.3 :** Courbe de titration potentiométrique des solutions de CMC-AM-4VP en fonction de  $\alpha$ , par la solution de HCl de concentration  $C= 10^{-3}$ g/mL à  $T=289$  k



**Figure III.4 :** Courbe de titration potentiométrique des solutions de CMC-AM-4VP en fonction de  $\alpha$ , par la solution de HCl de concentration  $C = 10^{-4}$  g/mL à  $T = 289$  K



**Figure III.5 :** Courbe de titration potentiométrique des solutions de CMC-AM-4VP en fonction de  $\alpha$ , par la solution de HCl de concentration  $C = 10^{-5}$  g/mL à  $T = 289$  K



**Figure III.6 :** Courbe de titration potentiométrique des solutions de CMC-AM-4VP

en fonction de  $\alpha$ , par la solution de HCl de concentration  $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g/mL}$  à  $T = 289 \text{ K}$

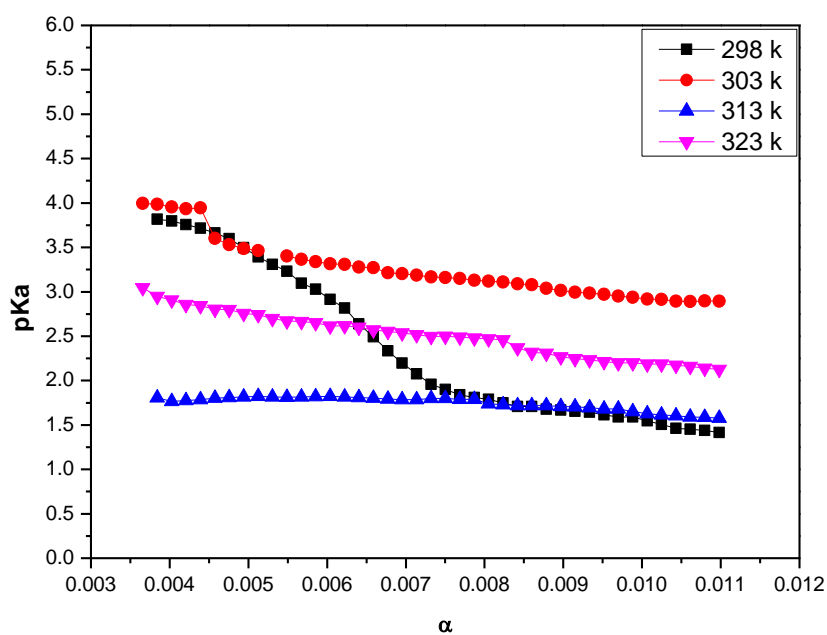
Le pH de la solution de CMC-AM-4VP se réduit en fonction de l'ajout de HCl, jusqu'à se stabiliser, ce qui confirme la présence de ponts hydrogène entre les polyélectrolytes.

#### a. Titrage à différentes températures

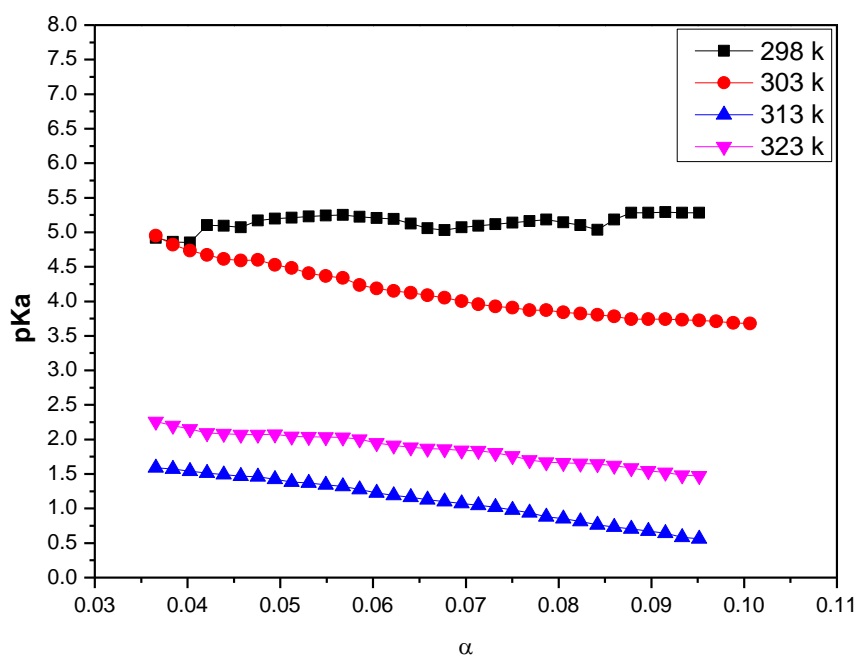
L'objectif de cette partie est d'étudier le copolymère CMC-AM-4VP par titrage potentiométrique. On prendra en considération les paramètres thermodynamiques. On refait la même manipulation de la partie a et on joue sur la température.

Les figures suivantes montrent les courbes de la variation du pKa en fonction de  $\alpha$  à différentes concentrations de CMC-AM-4VP.

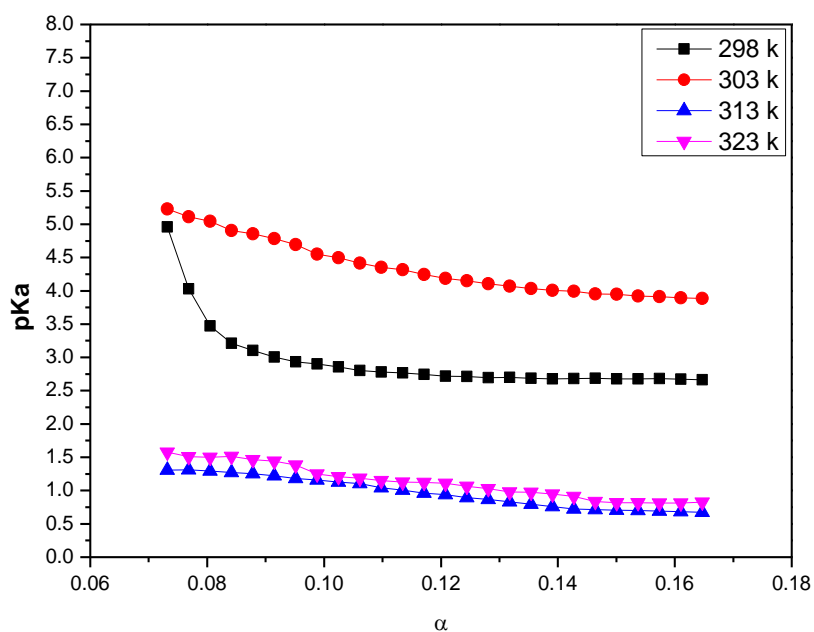




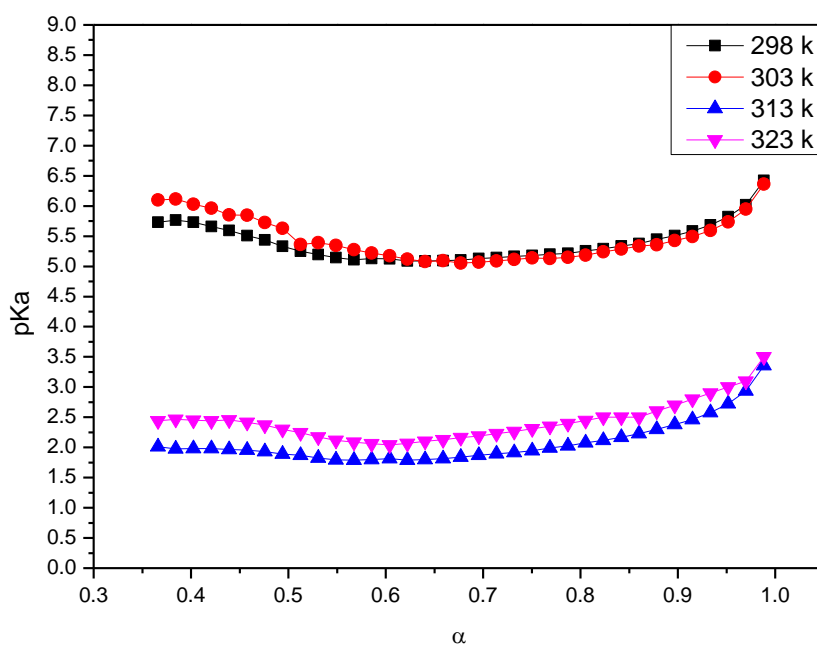
**Figure III.7 :** Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour la concentration  $C = 10^{-3}$  g/ mL à différentes températures



**Figure III.8 :** Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour la concentration  $C = 10^{-4}$  g/ mL à différentes températures



**Figure III.9 :** Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour la concentration  $C = 5 \cdot 10^{-5}$  g/ mL à différentes températures

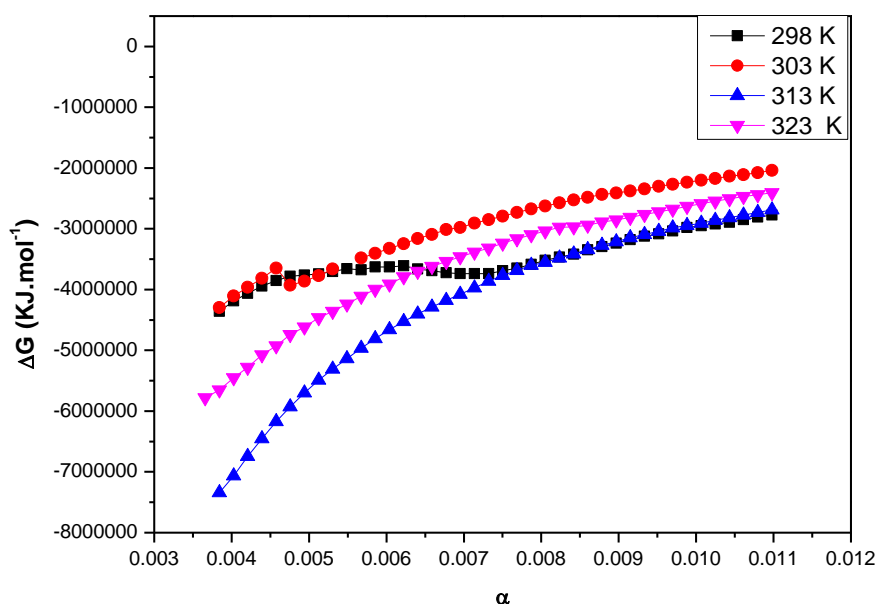


**Figure III.10 :** Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour la concentration  $C = 10^{-5}$  g/ mL à différentes températures

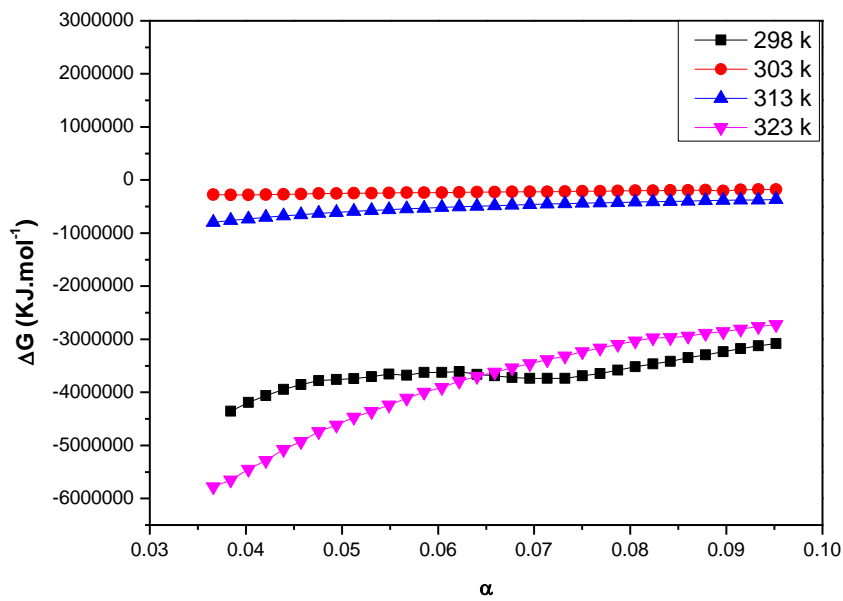
Dans les figures III.7, III.8 et III.9, on observe que pKa diminue avec l'augmentation des concentrations.

La figure III.10, au-dessus de  $\alpha=0,6$ , le pKa diminue avec l'augmentation des concentrations, et augmente pour  $\alpha > 0,6$ . Le pKa diminue avec le degré d'ionisation. Les interactions électrostatiques ont réduit les atomes d'azote, ce qui a entraîné la disparition de la transition de conformation dans le copolymère. Ce dernier correspond à un maximum d'atomes d'azote actifs chargés en  $N^+$  avec une énergie minimale [1].

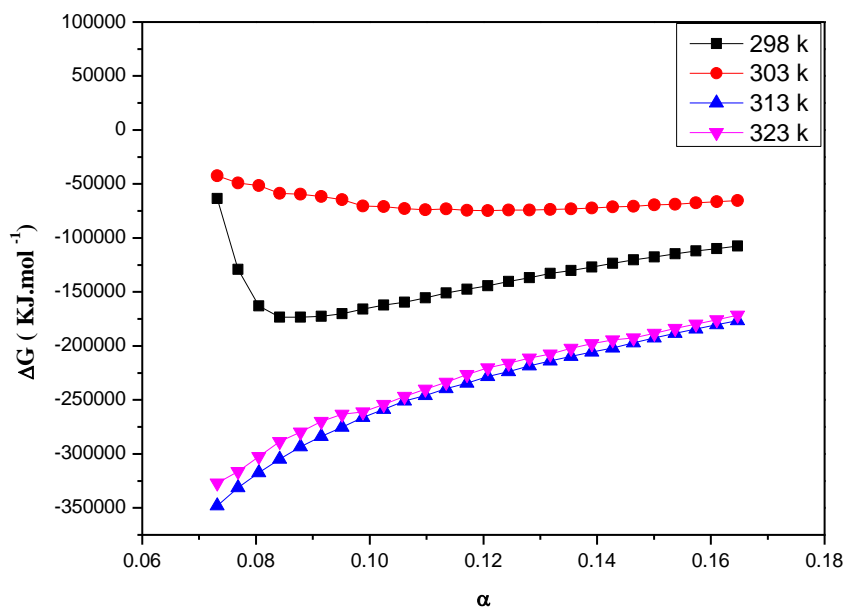
Les résultats obtenus pour les différentes concentrations sont présentés dans les figures suivantes. Ils représentent l'enthalpie de Gibbs  $\Delta G$  en fonction du degré de neutralisation  $\alpha$  de CMC-AM-4VP à plusieurs températures.



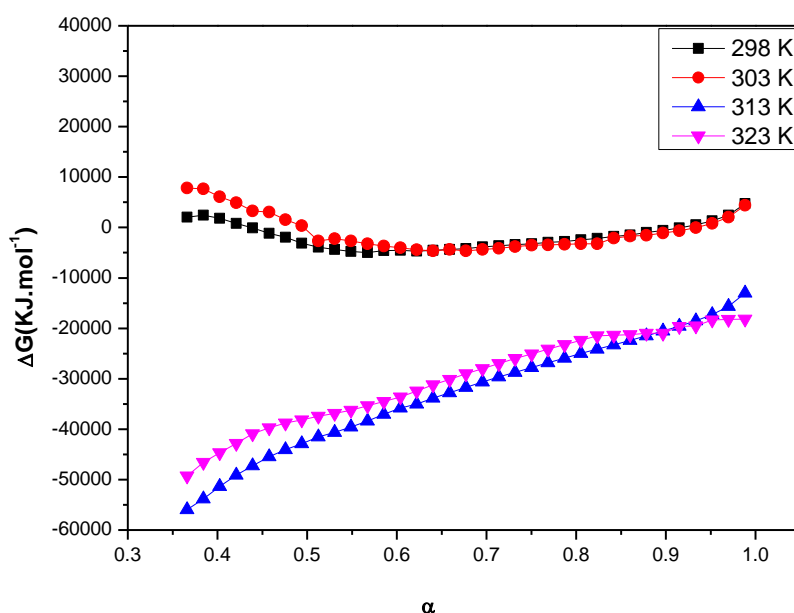
**Figure III.11:** Changement d'énergie  $\Delta G$  en fonction de degré de neutralisation  $\alpha$  du CMC-AM-4VP  $C=10^{-3}$  g/mL à différentes températures



**Figure III.12:** Changement d'énergie  $\Delta G$  en fonction du degré de neutralisation  $\alpha$  du CMC-AM-4VP  $C=10^{-4}$  g/mL à différentes températures



**Figure III.13 :** Changement d'énergie  $\Delta G$  en fonction du degré de neutralisation  $\alpha$  du CMC-AM-4VP  $C=5.10^{-5}$  g/mL à différentes températures



**Figure III.14:** Changement d'énergie  $\Delta G$  en fonction du degré de neutralisation  $\alpha$  du CMC-AM-4VP  $C=10^{-5}$  g/mL à différentes températures

On observe que les allures ont le même comportement, ce qui peut être expliqué comme suit :

- **Pour  $10^{-3}$  g/mL :** figure III.11, on note qu'il y a une augmentation de l'enthalpie  $\Delta G_{\text{diss}} < 0$  pour toutes les concentrations dans un intervalle de température (298-323) k
- **Pour  $10^{-4}$  g/mL :** figure III.12, on observe une stabilité accompagnée d'un léger changement (augmentation) pour les températures 298 k et 303 k, et une augmentation de  $\Delta G_{\text{diss}}$  avec l'augmentation de température.
- **Pour  $5 \cdot 10^{-5}$  g/mL et  $10^{-5}$  g/mL :** figures III.13 et III.14, on observe un changement de l'énergie libre (diminution puis augmentation) pour les températures 298 k et 303 k, ensuite une augmentation quand la température augmente est enregistrée. Ce résultat peut être interprété par la dissociation partielle du copolymère dans l'eau. Par conséquent, cette dissociation partielle est inférieure ou égale à zéro: ( $\Delta G \leq 0$ ).

L'énergie de Gibbs a montré une contribution non électrostatique importante à la solubilité [2] et les variations négatives de la capacité thermiques de tous les systèmes sont liés aux forces hydrophobes [3] .

Le groupe pyridinium non chargé se charge avec  $H^+$  qui pénètre à l'intérieur de cette structure. Ce phénomène provoque une transition de conformation des copolymères. L'effet

stérique entre les chaînes alkyles réduit l'atome d'azote N non chargé. Ce phénomène de réduction accompagné par l'effet de contre-ions, provoque la neutralisation du copolymère. De même, ce phénomène réduit les interactions électrostatiques entre les motifs chargés de polyélectrolyte dans l'eau [1].

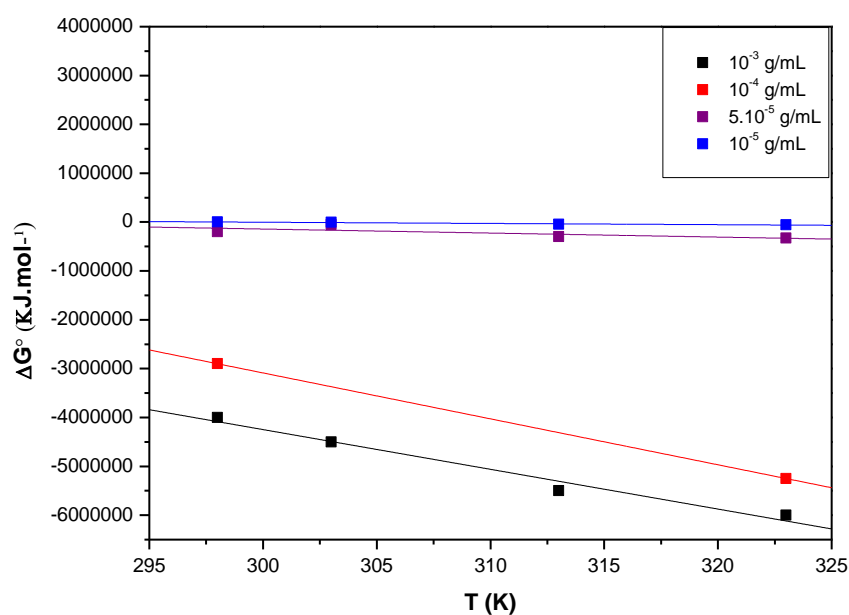
### Calcul de l'enthalpie et l'entropie

Le changement de l'énergie de Gibbs d'une réaction est déterminé par l'équation thermodynamique suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{diss} - T\Delta S^\circ_{diss} \quad (\text{III.1})$$

Cette équation est l'interférence de la transition de conformation avec l'association intermoléculaire de CMC-AM-4VP avec HCl.

Pour un système isothermique, l'enthalpie et l'entropie influencent sur la valeur de  $\Delta G^\circ$ .



**Figure III .15 :** Énergie intrinsèque libre  $\Delta G^\circ$  en fonction de la température (k)

L'extrapolation linéaire est la méthode la plus utilisée parmi les méthodes d'analyse thermodynamique développées. Elle est basée sur l'observation expérimentale.

Le développement théorique de la thermodynamique a prouvé l'utilisation d'extrapolation linéaire ou l'interception de l'énergie libre en utilisant l'équation (III.1). On résume les valeurs  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  pour le copolymère dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 :** Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la concentration des copolymères

Concentration (g/mL)	$\Delta H^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )
10 <sup>-3</sup>	-2,02.10 <sup>7</sup>	81355,93
10 <sup>-4</sup>	-2,51.10 <sup>7</sup>	94000
5.10 <sup>-5</sup>	-2,3.10 <sup>6</sup>	8220,33
10 <sup>-5</sup>	-7,5.10 <sup>5</sup>	2517,12

## *Références*

- [1] W.Bensallah, “Thèse de doctorat université de tlemcen,” 2019.
- [2] L.Tennouga, A.Mansri, K.Medjahed, A.Chetouani, & I.Warad,. Journal of Materials and Environmental Science, 6(10), 2711- 2716. 2015.
- [3] D.Bhowmik, F.Buzzetti, G. Fiorillo, L.Franchini, T. M.Syeda, , P.Lombardi, & G. S.Kumar,. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 118(1), 461-473. 2014.



# Conclusion générale

## *Conclusion générale*

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le comportement de copolymère CMC-AM-4VP en solution aqueuse. Cette étude a été divisée en deux parties, la première a été consacrée à l'étude physico-chimique par rhéologie et viscosimétrie, et la deuxième partie consiste à déterminer les paramètres thermodynamiques en combinaison avec une étude potentiométrique et conductimétrique.

Les résultats obtenus par la méthode rhéologique montrent que le copolymère a un comportement rhéoépaississant. En addition, le copolymère CMC-AM-4VP montre un comportement de polyélectrolyte en solution aqueuse, plus la concentration en copolymère augmente plus sa viscosité réduite diminue. Ce comportement a été aussi vérifié par conductimétrie.

Nous avons déterminé par la suite les paramètres thermodynamiques. Cette étude montre que : les valeurs de l'enthalpie  $\Delta G_{\text{diss}}$  sont toujours négatives pour toutes les concentrations dans un intervalle de température (298-323) K, la réaction est spontanée, plus la concentration augmente plus la spontanéité devient importante, et plus la concentration diminue plus le degré d'ionisation  $\alpha$  augmente.

A la fin, par la méthode d'extrapolation linéaire, nous notons que la réaction est exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ), et son désordre ( $\Delta S^\circ > 0$ ).

## ملخص

في هذا العمل ، تم تقسيم دراسة سلوك البوليمر المشترك CMC-AM-4VP إلى جزئين ، دراسة فيزيائية-كيميائية ودراسة ديناميكية حرارية . أظهرت دراسة قياس اللزوجة أن البوليمر المشترك له سلوك متعدد الإلكتروليت ، بالإضافة إلى أنه يتميز بسلوك القص التمدد ، (وقد تم الإبلاغ عن السلوك الديناميكي الحراري المرتبط بالمعايرة الجهدية للبوليمرات المشتركة في نطاق درجة الحرارة 298-323 كلفن)، واعتمادا على التركيزات  $10^{-3}$  غرام / مل -  $10^{-5}$  غرام / مل). (يظهر التباين  $\Delta G_{diss}$  كدالة لدرجة التعادل القيمة السالبة بسبب التأثيرات الساكنة والكهرباء الساكنة . أكدت القيم السالبة لـ  $\Delta H$  العفوية وأن التفاعل عبارة عن قيم موجبة طاردة للحرارة لاضطراب مؤكد للتفاعل  $\Delta S$  .

الكلمات المفتاحية : متعدد الإلكتروليت ؛ الريولوجيا؛ قياس اللزوجة ؛ مقياس فرق الجهد ؛

CMC-AM-4VP

Abstract: In this work, the study of the behavior of the CMC-AM-4VP copolymer was divided into two parts, a physico-chemical study and a thermodynamic study. The viscometric study shows that the copolymer has a polyelectrolyte behavior, in addition it has a shear-thickening (expanding) behavior. The thermodynamic behavior associated with the potentiometric titration of the copolymers, has been reported in the temperature range (298-323 K) and depending on the concentrations ( $10^{-3}$  g/mL –  $10^{-5}$  g/mL). The variation  $\Delta G_{diss}$  with the degree of neutralization shows the negative value due to steric and electrostatic effects. The negative values of  $\Delta H$  confirmed the spontaneity and that the reaction is exothermic the positive values of  $\Delta S$  confirmed the disorder of the reaction.

Key-words : polyelectrolyte; CMC-AM-4VP; rheology; potentiometric viscometry, thermodynamics.

Résumé : Dans ce travail , l'étude de comportement du copolymère CMC - AM - 4VP était divisé en deux parties , une étude physico - chimique et une étude thermodynamique . L'étude viscosimétrique montre que le copolymère a un comportement polyélectrolyte , en addition il a un comportement rhéoépaississant ( dilatant ) .Le comportement thermodynamique associé avec le titrage potentiométrique des copolymères , a été rapporté dans la plage de température ( 298-323 K ) et en fonction des concentrations (  $10^{-3}$  g / mL –  $10^{-5}$  g / mL ) . La variation  $\Delta G_{diss}$  en fonction du degré de neutralisation montre la valeur négative due aux effets stérique et électrostatique. Les valeurs négatives de  $\Delta H$  a confirmé la spontanéité et que la réaction est exothermique les valeurs positives de  $\Delta S$  a confirmé le désordre de la réaction.

Mots - clés : polyélectrolyte , CMC - AM - 4VP , rhéologie , viscosimètre , potentiométrie , thermodynamique .