



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MÉMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mlle YOUSFI Fatima Zohra

Sur le thème

Etude d'un Système Polyélectrolyte-Surfactant (effet de la température, effet des sels monovalent, bivalent et trivalent,...)

Soutenu publiquement le 25 juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} MANSRI Asma	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Présidente
M ^f MANSRI Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
M ^f TENNOUGA Lahcène	Professeur	ESSA- Tlemcen	Co-encadreur
M ^f BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examinateur

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

A mes beaux parents :

Je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Vos prières, vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. Puisse Dieu, le tout puissant vous préserver du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie

A ma sœur et mes frères

A tous qui sont chers pour moi

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, la santé et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bekr-Belkaid de Tlemcen.

Au terme de ce mémoire, je tiens à exprimer ma vive gratitude et toute ma reconnaissance à mon encadreur et directeur du laboratoire (LAEPO) le Professeur Ali MANSRI. La confiance et le soutien qu'il a accordé à ma personne m'a permis de développer une grande autonomie dans la bonne conduite de mes travaux. C'est un honneur de bénéficier de son savoir et ses connaissances. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

J'adresse également mes vifs et sincères remerciements à mon co-encadreur le Professeur d'ESSA- Tlemcen, monsieur Lahcène TENNOUGA pour m'avoir dirigé, et apporté un soutien permanent. Un merci tout particulier pour votre patience et un grand respect pour votre personne.

Je tiens également à remercier M^{me} Asma MANSRI, Maitre de conférences B à l'université de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury et pour le temps consacré à l'examen de ce mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Brahim BOURAS, Maitre de conférences A à l'université de Tlemcen pour sa permanente disponibilité, et pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance la plus sincère.

Je remercie chaleureusement mes enseignants de Master chacun par son nom : Mr Ali MANSRI, Mr Lahcène TENNOUGA, Mr Brahim BOURAS, Mr Ismat Kamel BENABADJI et Mr Kouider MEDJAHED.

Grand merci revient de droit à M^{me} Souhila ZIANI l'ingénieur du laboratoire (LAEPO) pour son encouragement, sa disponibilité et sa gentillesse.

Un autre grand merci aux doctorants du laboratoire (LAEPO) : B. Nousseiba, B. Wassila, M. Hanane, H. Tayeb, B. Ahmed et B. Zakaria pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

Ces deux années de Master ont été très enrichissantes en formation académique et surtout au niveau personnel. Un grand merci à mes amies et collègues de la promotion : Ali, Abdelia, Ferial, Fouzia, Hanane, Lila, Nadjoua, Salima, Sanaa et Zineb. Je garderai le souvenir des moments si forts joyeux et conviviaux que j'ai vécus avec vous.

Merci à mes parents, ma sœur et mes frères qui m'ont toujours encouragé et soutenu depuis mes premiers pas de mes études.

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde amitié.

Bref, un grand merci à tous...

YOUSFI Fatima Zohra

Listes des abréviations

PE	polyélectrolyte
PEC	polyélectrolyte complexe
τ	taux de fonction carboxylate ou taux d'hydrolyse
PAM43	polyacrylamide partiellement hydrolysé avec $\tau = 0,27$
PAM55	polyacrylamide partiellement hydrolysé avec $\tau = 0,33$
AS	acide sulfamique
AC	acide citrique
CTS	citrate trisodique
NaCl	chlorure de sodium
SDS	dodécylsulfate de sodium
PAM43/AS	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,27$) avec l'acide AS
PAM43/AC	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,27$) avec l'acide AC
PAM43/CTS	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,27$) avec le sel CTS
PAM43/NaCl	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,27$) avec le sel NaCl
PAM43/SDS	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,27$) avec le SDS
PAM55/AS	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,33$) avec l'acide AS
PAM55/AC	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,33$) avec l'acide AC
PAM55/CTS	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,33$) avec le sel CTS
PAM55/NaCl	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,33$) avec le sel NaCl
PAM55/SDS	mélange de polyacrylamide partiellement hydrolysé ($\tau = 0,33$) avec le SDS
PAM43/additif : 1-0,0	solution de PAM43 contenant 00,00% d'additif
PAM43/additif : 1-0,1	solution de PAM43 contenant 09,09 % d'additif
PAM43/additif : 1-0,2	solution de PAM43 contenant 16,66 % d'additif
PAM43/additif : 1-0,3	solution de PAM43 contenant 23,07 % d'additif
PAM43/additif : 1-0,4	solution de PAM43 contenant 28,57 % d'additif
PAM43/additif : 1-0,5	solution de PAM43 contenant 33,33 % d'additif
η	viscosité dynamique
f	taux de charge ou densité de charge de la chaîne
M_v	masse moyenne viscosimétrique
CMC	concentration micellaire critique
CAC	concentration d'agrégation critique
X_2	concentration de saturation en polymère
I	force ionique
l_B	longueur de Bjerrum
λ_D ou K^{-1}	longueur d'écran de Debye-Hückel
RMN ¹³ C	Résonance magnétique nucléaire du carbone ¹³ C

Sommaire

	Page
Introduction Générale	1
Références	3
<hr/>	
CHAPITRE I : Partie Bibliographique	
<hr/>	
I. Généralités sur les polyélectrolytes	4
I.1. Définition	4
I.2. Classification des polyélectrolytes	4
I.2.1. Classification selon leur origine	4
a- Les polyélectrolytes naturels	4
b- Les polyélectrolytes synthétiques	6
I.2.2. Classification selon leur nature de charge	7
I.2.3. Classification selon leur interaction avec le solvant	7
I.3. Propriétés des polyélectrolytes	8
I.4. Ecrantage et effet de sel sur le comportement des PEs	10
II. Les polyélectrolytes complexes	11
II.1. Différentes classes du complexes de polyélectrolytes	11
II.2. Les complexes polyélectrolytes-tensioactifs	12
II.2.1. Définition des tensioactifs	12
II.2.2. Classification des tensioactifs	12
II.2.3. Concentration micellaire critique et morphologie des tensioactifs	13
II.2.4. Types d'interaction entre les polyélectrolytes et les surfactants	14
II.2.5. Concentration d'agrégation critique (CAC)	14

Références	15
------------------	----

CHAPITRE II : Méthodes et Matériaux

I. Introduction	18
II. Techniques utilisées	18
II.1. Turbidimètre Hanna	18
II.2. Viscosimétrie	19
II.3. Rhéomètre Brookfield DV-III+	20
III. Matériaux et Produits Utilisés	21
III.1. Polyélectrolytes utilisés	21
III.1.1. Rappel sur les polyacrylamides partiellement hydrolysés	21
1.1. Synthèse	21
1.2. Propriétés	21
1.3. Applications	22
III.2. Les additifs utilisés	22
III.2.1. L'acide sulfamique (AS)	22
III.2.2. L'acide citrique (AC)	23
III.2.3. Le sel citrate trisodique (CTS)	23
III.2.4. Le sel chlorure de sodium (NaCl)	24
III.2.5. Le surfactant Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS)	24
IV. Etude Expérimentale	25
IV.1. Préparation des mélanges de PAM43/AS, PAM43/AC, PAM43/CTS, PAM43/NaCl et PAM43/SDS	25
IV.2. Préparation des mélanges de PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl	26
IV.3. Préparation des solutions de PAM43/AS, PAM43/AC, PAM43/CTS et PAM43/NaCl.....	26
IV.4. Préparation des solutions de PAM43/SDS : 1-0,1 de diverses concentrations	27

IV.5. Préparation des solutions de PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl de rapport 1-0,1	27
IV.6. Préparation des solutions de PAM55/SDS de rapport 1-0,1.....	28
IV.7. Préparation des solutions de PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl de rapport 1-0,3.....	28
Références.....	29

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

I. Etude de la turbidité.....	30
I.1. Effet des additifs sur la turbidité du polyélectrolytes PAM43.....	30
I.2. Test de solubilité des solutions PAM43/AS et PAM43/AC.....	33
I.3. Effet des additifs sur la turbidité du polyélectrolyte PAM55.....	34
II. Etude viscosimétrique.....	36
II.1. Mesure du temps d'écoulement des solutions de PAM43/AS	36
II.2. Mesure du temps d'écoulement des solutions PAM43/AC.....	38
III. Etude rhéologique.....	39
III.1. Effet des additifs sur le comportement rhéologique du polyélectrolyte PAM43.	40
III.1.1. Caractérisation rhéologique du polyélectrolytes PAM43 seul.....	40
III.1.2. L'effet d'acide sulfamique sur le comportement de PAM43.....	40
III.1.3. L'effet d'acide citrique sur le comportement de PAM43.....	42
III.1.4. L'effet du sel de citrate trisodique sur le comportement de PAM43.....	44
III.1.5. L'effet du sel de chlorure de sodium sur le comportement de PAM43.....	46
III.1.6. L'effet de surfactant SDS sur le comportement de PAM43.....	47
III.1.7. Effet de la concentration de la solution sur le comportement de PAM43/SDS :1-0,1.....	49
III.1.8. Comparaison entre l'effet des additifs : AS, AC, CTS, NaCl et SDS sur le comportement rhéologique du PAM43.....	50
III.2. Effet des additifs sur le comportement rhéologique du polyélectrolyte PAM55.	52
III.2.1. Caractérisation rhéologique du polyélectrolyte PAM55 seul.....	52

III.2.2. Caractérisation rhéologique des solutions de PAM55/AS.....	53
III.2.3. Caractérisation rhéologique des solutions de PAM55/AC.....	54
III.2.4. Caractérisation rhéologique des solutions de PAM55/CTS.....	55
III.2.5. Caractérisation rhéologique des solutions de PAM55/NaCl.....	56
III.2.6. Comparaison entre l'effet des additifs : AS, AC, CTS, NaCl et SDS sur le comportement rhéologique du PAM55.....	57
Les solutions PAM55/additif : 1-0,3.....	59
III.2.7. Effet de la concentration des solutions de PAM55/additif sur leur comportement rhéologique.....	59
III.3. Effet de la température sur le comportement rhéologique de la solution PAM43/AS : 1-0.5.....	63
Références.....	64
Conclusion Générale	65



Introduction
Générale

Introduction Générale

L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. On peut maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances, les polymères, ainsi expliquer et/ou prévoir certains comportements de ces polymères [1]. Effectivement, la compréhension et la maîtrise des propriétés physico-chimiques, aussi pointues soient-elles, seront toujours tributaires de la chimie qui nous impose ses règles [2].

L'existence de charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques fortes et de longue portée qui s'ajoutent aux interactions à moyenne et courte portée, ce qui confère aux polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables. En solution aqueuse, les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants. Ainsi, depuis les dernières décennies, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour les polyélectrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application : médecine, fabrication de papier, peintures, industrie agro - alimentaire, cosmétiques, pharmacie, traitement de l'eau.... Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces [3].

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont utilisés dans les procédés de récupération secondaire du pétrole comme agent épaississant, pour abaisser la mobilité de la phase aqueuse par rapport à la phase huileuse. On peut ainsi augmenter la production d'un puits en récupérant une partie de l'huile inaccessible par les procédés classiques [4]. Ils sont aussi utilisés dans différents autres procédés industriels tels que la floculation, etc... L'étude de leurs propriétés a fait l'objet de nombreux travaux [5] d'autant qu'ils constituent des modèles intéressants de polyélectrolytes flexibles à densité de charge variable [7, 8].

Les mélanges polyélectrolytes-tensioactifs ioniques ont été étudiés intensivement pour ces dernières décennies dues à de nombreuses applications de ces systèmes dans les formulations pharmaceutiques, le soin personnel et les produits alimentaires, et dans d'autres secteurs industriels. En outre, la motivation de ces études vient certainement de l'intérêt fondamental des interactions intermoléculaire et des phénomènes d'auto association [6].

Plusieurs techniques physico-chimiques ont été réalisées afin de caractériser l'interaction de ces systèmes.

L'objectif du présent travail est d'étudier les interactions en solution aqueuse entre le tensioactif anionique dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le polyacrylamide de différents taux d'hydrolyse nommés PAM43 et PAM55. De même, l'effet des sels et des acides sur le comportement physico-chimique des polyacrylamides a été quantifié, afin de comprendre la structure physico-chimique des systèmes (effet de chaque constituant).

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une recherche bibliographique sur les polyélectrolytes, les tensioactifs et l'interaction polyélectrolyte-tensioactif.

Dans le deuxième chapitre les méthodes de caractérisation et les matériaux utilisés sont clairement décrits.

Les résultats expérimentaux de la caractérisation physicochimique des systèmes ont fait l'objet du dernier chapitre.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

Références

- [1] G. Odian, La polymérisation principe et application, Juhn Wiley & Sons, Inc, (1994).
- [2] T. Hamaide, M. Bartholin, Exercices et problèmes de chimie macromoléculaire, Technique & Documentation, (1999).
- [3] C. Onesippe, Thèse de doctorat université Montpellier II, France, (2005).
- [4] D. N. Truong, Thèse de doctorat université de Strasbourg, France, (1984).
- [5] Y. Li, J. C. T. Kwak, Langmuir. 20, 4859 (2004).
- [6] L. Picullel, B. Lindman, G. Karlström, Polymer–surfactant systems, Surfactant Science Series Marcel Dekker; Chapter 3 (1998).
- [7] L. Tennouga, A. Mansri, R. Bentrar, B. Grassl, Macromol. Symp. 339, 134 (2014).
- [8] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, European Polymer Journal. 43, 540 (2007).

CHAPITRE I

Partie

Bibliographique

I. Généralités sur les Polyélectrolytes

I.1. Définition

Un polyélectrolyte (PE) est un polymère chargé possédant un nombre important de groupes ionisables. Une fois dissous dans un solvant polaire tel que l'eau, il se dissocie, et apparaissent des charges sur son squelette en formant un polyanion (polyanion ou polycation).

Ce procédé d'ionisation s'accompagne de la libération des contre-ions plus petits, de charge opposées, qui se déplacent plus ou moins librement dans la solution et qui tendent à préserver l'électro-neutralité du système [1].

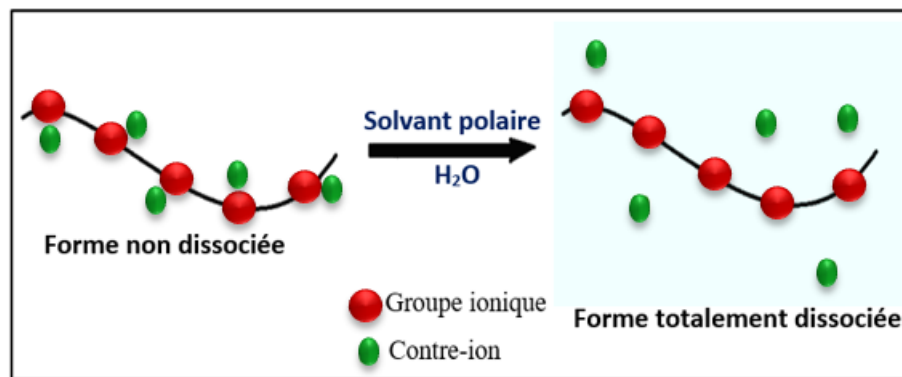


Figure 01 : Représentation schématique de la dissociation d'un polyélectrolyte

I.2. Classification des polyélectrolytes

La classification des polyélectrolytes est établie selon :

- Leur origine
- Leur nature de charge
- Leur interaction avec le solvant

I.2.1. Classification selon leur origine

a- Les polyélectrolytes naturels

Les polyélectrolytes naturels sont des polyélectrolytes qui proviennent de la nature ; les réactions chimiques pour parvenir à ces polymères ont lieu seuls sans que l'homme n'interfère.

Ils se caractérisent par une biocompatibilité et biodégradabilité excellentes ce qui explique leur utilisation dans plusieurs applications médicales [2].

Chimiquement, leur structure est souvent très complexe et peu régulière (polydispersité, ramification). En plus, leur extraction demande de grands efforts de purification [3].

Exemples des polyélectrolytes naturels [2]

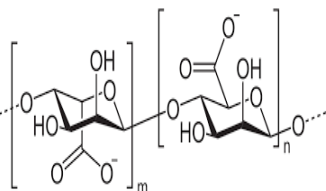
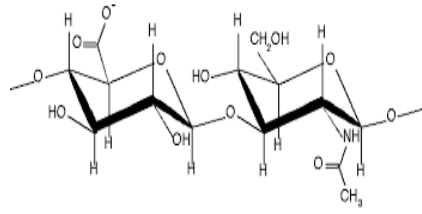

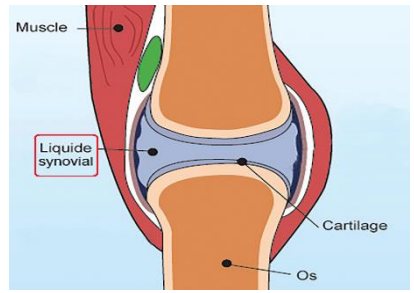
- *Les polysaccharides :*

Les polysaccharides sont des macromolécules formées par l’union de plusieurs oses (monomère des glucides) liées entre eux par des liaisons osidiques.

En général, les unités monosaccharides (oses) d’un polysaccharide sont tous les mêmes à l’exception de quelque cas qui sont hétéropolysaccharides.

Deux polysaccharides considérés comme polyélectrolytes anioniques qui portent des charges négatives par un groupement carboxylate sont très connus : l’alginate qui est utilisé couramment dans l’industrie alimentaire et l’hyaluronate qui est un promoteur de l’activité cellulaire.

Tableau 01 : Quelques exemples des polysaccharides naturels

Les polysaccharides	Les alginates	L’acide hyaluronique ou hyaluronate
Formule chimique		 <p>Glucuronic acid N-acetyl-glucosamine</p>
La source	 <p>Les algues brunes</p>	 <p>Le liquide synovial des articulations</p>

- *Les polypeptides et les protéines :*

Dans la nature, il existe 20 acides aminés sous forme des ions dipolaires (zwitterions) qui se diffèrent par la nature du groupement R, six d’entre eux peuvent porter une charge en fonction du pH de la solution.

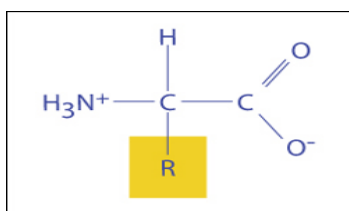


Figure 02 : Structure générale des acides aminés

Lorsque 10 à 100 de ces acides se relient entre eux par des liaisons peptidiques, on parle de polypeptidique. Au-dessus de 100 acides on parle généralement de protéine.

Tableau 02 : Liste des six acides aminés naturels qui ont un caractère acido-basique. Pour chacun, on donne les abréviations en 3 lettres puis 1 lettre et la particularité chimique du groupe -R.

Nom de l'acide aminé	Symbole		Nomenclature chimique de R	Nature de R	Nature de l'homopolypeptide
Acide aspartique	Asp	D	2-amino-butanedioïque	Acide	Polyélectrolyte hydrophile Anionique à pH > pKa
Acide glutamique	Glu	E	2-amino-pentanedioïque	Acide	
Cystéine	Cys	C	3-thiol-2-amino-propanoïque	Polaire non chargé	
Arginine	Arg	R	5-guanido-2-amino-pentanoïque	Basique	Polyélectrolyte hydrophile Cationique à pH < pKa
Histidine	His	H	3-imidazole-2-amino-propanoïque	Basique	
Lysine	Lys	K	2,6-diamino-hexanoïque	Basique	

b- Les polyélectrolytes synthétiques [4]

La plupart des polyélectrolytes utilisés sont des polymères synthétiques. Ils peuvent être fabriqués en grande quantité et haute pureté par polymérisation d'un monomère ionisable ou par ionisation d'un polymère déjà formé.

Ce type de PE se caractérise par un enchaînement des monomères très régulier.

I.2.2. Classification selon leur nature de charge

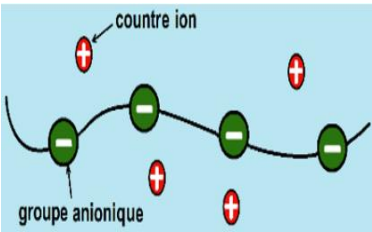
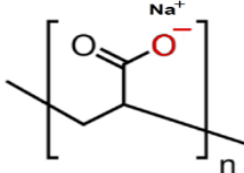
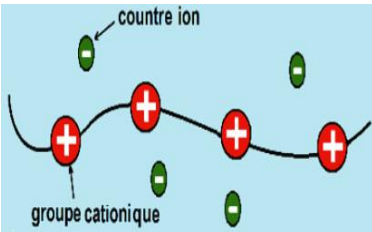
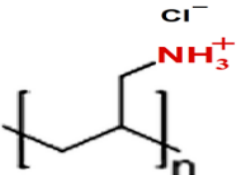
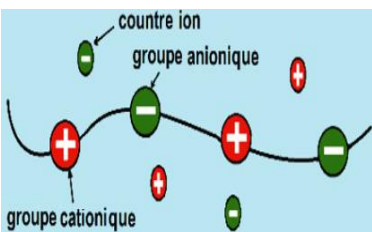
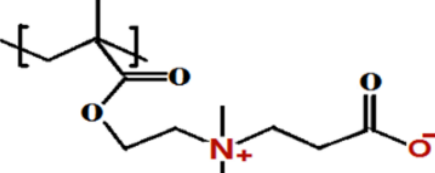
Les polyélectrolytes sont classés en trois catégories :

PEs anioniques : Ils possèdent des groupes chargés négativement le long de leur chaîne. Ces polyélectrolytes se dissocient pour former des polyanions (polyacides) et des contre-ions de charges négatives.

PEs cationiques : ils se dissocient pour former des polycations (polybases) et des contre-ions de charges négatives.

Les polyampholytes : Ils contiennent à la fois des groupes qui possèdent des charges positives et négatives (groupes acides et basiques).

Tableau 03 : Classification des PEs selon leur nature de charge

Type du polyélectrolyte	Forme totalement dissociée	Exemple
PE anionique		Sodium polyacrylate 
PE cationique		Polyallylamine hydrochloride (PAH) 
Polyampholyte		poly(carboxybetaine) 

I.2.3. Classification selon leur interaction avec le solvant [5, 6]

L'eau est le solvant le plus courant des polyélectrolytes. Selon la situation de la chaîne de polyélectrolyte dans le solvant on peut distinguer :

Les polyélectrolytes hydrophiles : les squelettes de ces PE sont en situation de bon solvant dans l'eau éventuellement en solvant θ , c'est l'exemple de la plupart des protéines solubles dans l'eau.

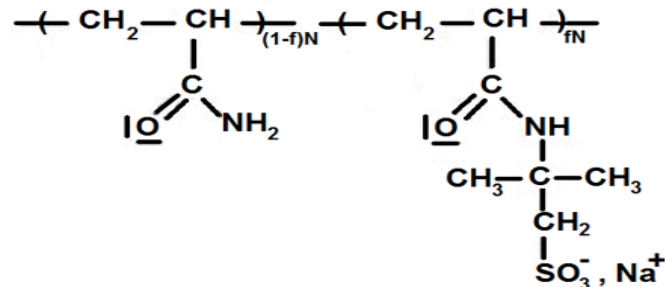


Figure 03 : Structure chimique de PE hydrophile : l'acrylamidopropanesulfonate de sodium

Les polyélectrolytes hydrophobes : les squelettes de ces PE sont en situation de mauvais solvant dans l'eau. C'est le cas du polystyrène sulfonate de sodium partiellement sulfoné (PSSNa).

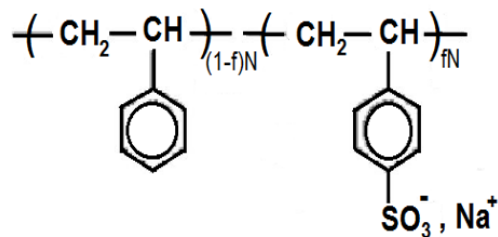


Figure 04 : Structure chimique de PE hydrophobe : le polystyrène sulfonate de sodium partiellement sulfoné (PSSNa)

Les polyélectrolytes amphiphiles : généralement, ces types de PE sont constitués de deux sous unités distinctes : une ou plusieurs portions PE associées à des portions neutres hydrophobes. Ces deux unités peuvent s'enchaîner sous forme de bloc, dans ce cas on parle de copolymères à blocs. Si les chaînes hydrophobes sont greffées sur le squelette de polyélectrolyte on parle de PE modifié hydrophobe.

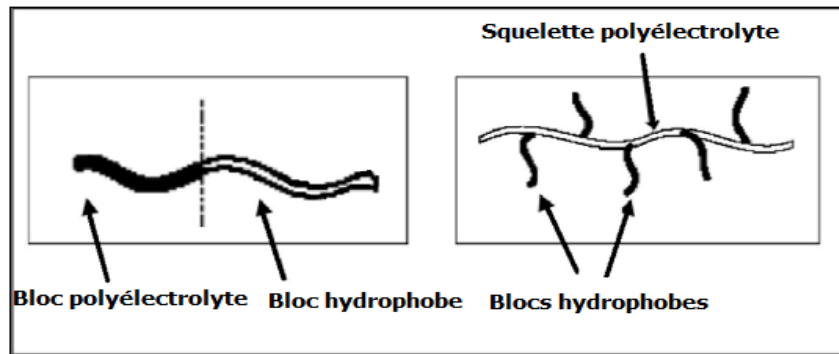


Figure 05 : Représentation schématique des deux types de PEs amphiphiles : copolymère à bloc et PE modifié hydrophobe

I.3. Propriétés des polyélectrolytes [5]

Plusieurs paramètres spécifiques caractérisent les PEs :

Le taux de charge f (pourcentage de monomère chargé dans le PE) : c'est le rapport entre la taille d'un monomère a et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne b .

$$f = \frac{a}{b} \quad (1)$$

Où : $0 \leq f \leq 1$

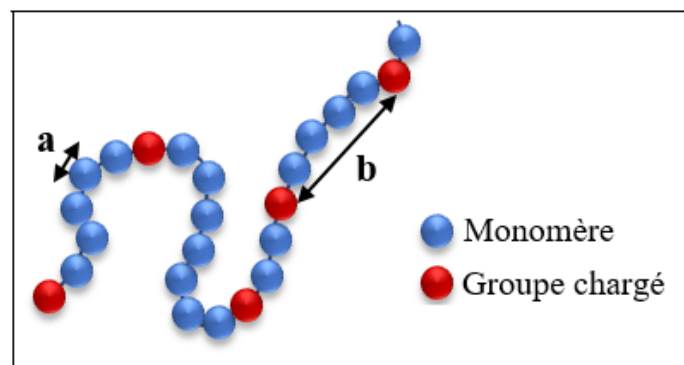


Figure 06 : Représentation schématique d'une chaîne du polyélectrolyte

Lorsque f est faible on parle d'un PE faiblement chargé, les forces de Vander Walls et électrostatique dans ce cas sont en compétition. Par contre, si f est suffisamment important les forces d'origine électrostatiques soient prépondérantes et le PE sera nommé PE fortement chargé [7].

La force ionique I : c'est l'ensemble des ions libres de la solution. Elle dépend de la concentration en contre-ions dissociés et de sel ajouté C_s . Elle est calculée par la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (2)$$

Avec : C_i est la concentration en ions présent en solution et z_i la charge des ions.

La longueur de Bjerrum l_B : c'est la distance dans laquelle l'énergie électrostatique entre deux charges élémentaires et l'énergie cinétique d'agitation thermique ($K_B T$) sont égaux.

$$l_B = e^2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T) \quad (3)$$

Où : e est la charge de l'électron ($e = 1.6 \times 10^{-19} C$) ; ϵ_r la constante diélectrique relative du solvant ($8.85 \times 10^{-12} J^{-1} C^2 m^{-1}$) ; ϵ_0 la constante diélectrique du vide ($8.85 \times 10^{-12} J^{-1} C^2 m^{-1}$) ; k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$) et T la température absolue (K).

La longueur d'écran de Debye-Hückel $\lambda_D = K^{-1}$: c'est la distance dans laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées.

$$\lambda_D^{-2} = K^2 = 4\pi \sum_{ions i} z_i^2 e^2 c_i = 8\pi l_B I \quad (4)$$

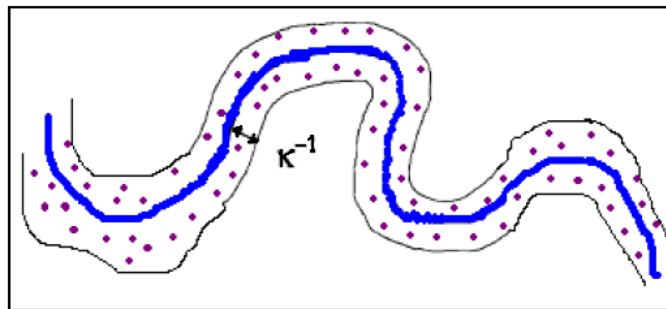


Figure 07 : représentation schématique de la longueur d'écran de Debye-Hückel

Plusieurs interactions peuvent exister dans les systèmes du PEs. En effet, l'existence des groupements chargés le long de la chaîne du PE fait intervenir des interactions électrostatiques considérées fortes qui peuvent être soit répulsives ou attractives selon le signe de la charge [8]. Les chaînes peuvent aussi relier soit par des ponts d'hydrogène [9] imposés par un atome d'hydrogène et un autre atome assez électronégatif, ou par des interactions hydrophobes entre les chaînes aliphatiques [10, 11].

I.4. Ecrantage et effet de sel sur le comportement des PEs

Les sels sont des produits formés lorsqu'un (ou plusieurs) ion hydrogène d'un acide est remplacé par un ion cationique provenant d'un métal, un alcali, un carbonate ou une base. Dans une solution aqueuse, ils se dissocient pour former des anions et des cations. Selon la valence de ces ions le sel est nommé : sel monovalent, bivalent, trivalent ...etc.

Il est bien connu que l'introduction des charges ponctuelles attire des charges de signe opposées. Ainsi, si les contre-ions sont situés près des chaînes ou si du sel est ajouté dans la solution de PE, le champ dû à ces charges se superpose à celui de la charge de départ avec une direction opposée. Par conséquent, le champ total diminue ce qui induit la perte de rigidité de la chaîne qui pourra prendre une conformation de polymère neutre, ce phénomène est appelé écrantage [12, 13].

II. Les polyélectrolytes complexes (PECs)

Les polyélectrolytes ont tendance à former des complexes avec des polyélectrolytes de charges opposées. La formation, les propriétés et les applications de tels complexes de polyélectrolytes ont été décrites en un grand nombre de livres et des revues [14, 15].

II.1. Différentes classes du complexe de polyélectrolytes

Il existe quatre types de complexes de polyélectrolytes qui peuvent être classés selon la nature de leur constituant polymère :

- ❖ Les acides polymériques peuvent former des complexes par un transfert de protons aux polymères basiques complémentaires résultant en une paire polycation-polyanion (cas des complexes de polycarboxylates synthétiques-le polyéthylène imine) [16].
- ❖ Les sels d'acides polymériques et les polyélectrolytes de charges opposées (polyanion et polycation) peuvent s'associer par des interactions électrostatiques (polystyrène sulfonate de sodium avec le chlorure de polyvinyltriméthyl ammonium) [8, 17].
- ❖ En plus des complexes interpolymères, les complexes intrapolymères de, polyampholytes ont également été largement étudiés. Dans ces systèmes, les complexes peuvent être formés entre les constituants de charges opposées sur la même chaîne de polymère ou encore sur la même unité monomère [18].
- ❖ Finalement, les polyélectrolytes en solution peuvent être liés entre eux par des ions multivalents pour former des gels [19].

Plusieurs paramètres influent sur la formation de ces complexes [19], on peut citer :

- La structure des polymères : les polymères linéaires se complexent mieux que les polymères ramifiés.
- La composition chimique des polymères : masse macromoléculaire, densité de charge ... ainsi les concentrations en polymères avant de se mélanger et leur rapport du mélange.
- Le pH : dans le cas du PAA par exemple, les liaisons hydrogènes ne peuvent avoir lieu qu'à faible pH quand les groupes carboxyles sont protonés.
- La température.

II.2. Les complexes polyélectrolyte-tensioactifs

II.2.1. Définition des tensioactifs

Un tensioactif ou agent de surface est une molécule amphiphile. Elle présente deux groupes d'affinité différente. Une tête polaire hydrophile (miscible dans l'eau) qui comporte des hétéroatomes d'oxygène, de soufre, d'azote...ces atomes produisent une forte interaction avec les solvants polaires tel que l'eau. Tandis que le groupe apolaire lipophile (queue) qui retient les matières grasses, contient une chaîne hydrocarbonée ancrée directement sur le groupe polaire ou par l'intermédiaire d'un noyau aromatique [20, 22].

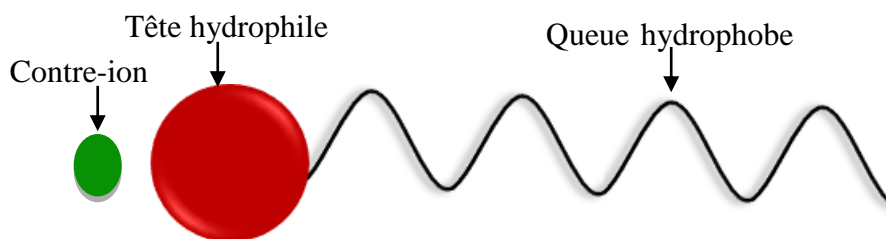


Figure 08 : Représentation schématique d'un tensioactif

II.2.2. Classification des tensioactifs

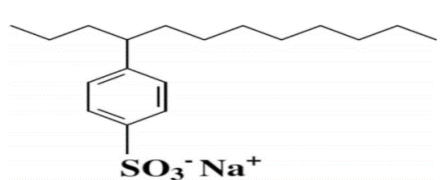
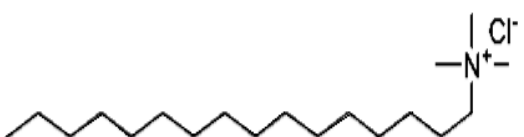
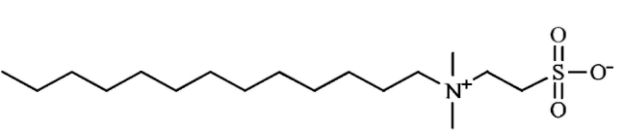
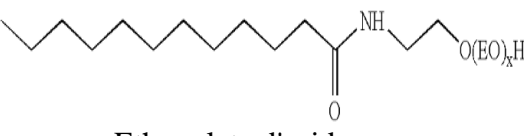
Il existe plusieurs classifications des agents de surfaces.

Selon leur origine : les tensioactifs peuvent être obtenus directement à partir d'une source naturelle végétale ou animale par une procédure de séparation comme l'extraction, la précipitation ou la distillation sans implication des synthèses organiques. Le Lécithine, obtenue à partir de soja ou de jaune d'œuf est le meilleur exemple d'un surfactant vraiment naturel [23].

Dans la plupart des cas, les surfactants sont synthétiques plutôt que naturels. Les tensioactifs synthétiques peuvent être produits à partir de matières premières dérivées du pétrole ou de matières premières naturelles (huiles et graisses végétales) par un ou plusieurs procédés de conversion chimique. Le meilleur exemple est le savon (Cossons, 1987) [24].

Selon la nature de leur tête polaire : les quatre catégories des tensioactifs sont regroupées dans le tableau 04.

Tableau 04 : Classification des tensioactifs selon la nature de leur tête polaire

Types de surfactant	Exemples
Anionique	 <p>Alkyl benzène sulfonate</p>
Cationique	 <p>Chlorure de cetyltriméthylammonium</p>
Zwitterionique	 <p>SB3-14</p>
Non ionique	 <p>Ethoxylate d'acide gras</p>

Selon la longueur de la partie hydrophobe les tensioactifs peuvent être des agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22) [25].

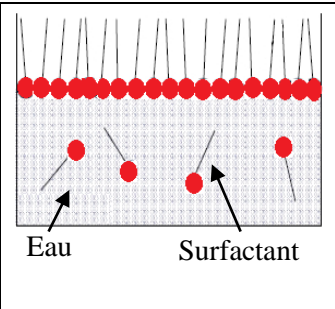
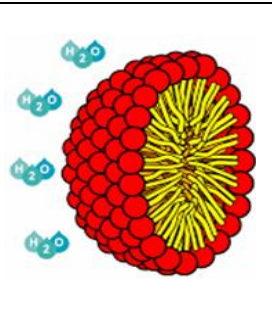
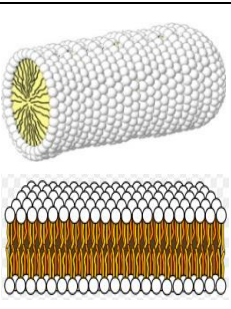
II.2.3. Concentration micellaire critique et morphologie des tensioactifs (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle un surfactant s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse [26]. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Ces différentes phases ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes [25].

La valeur de la CMC dépend de la nature chimique du tensioactif (nature de la tête polaire, longueur de la queue), la température et la concentration en électrolyte [27].

Les propriétés d'auto-organisation des tensioactifs dans l'eau peuvent conduire à des agrégats de tailles et de morphologies très différentes. Des phases hexagonales, lamellaires ou bicontinues peuvent se former en fonction de la concentration et de la température offrant ainsi une vaste diversité topologique. Ces structures sont dynamiques et donc réversibles par dilution ou par modification des paramètres du milieu [28].

Tableau 05 : morphologie du surfactant en fonction de leur concentration.

Structure des tensioactifs			
Concentration des tensioactifs	$C < CMC$	$C = CMC$	$C > CMC$

II.2.4. Types d'interactions entre les polyélectrolytes et les surfactants [19, 29]

Les interactions mises en jeu entre les PEs et les tensioactifs dépendent de la nature de chacun entre eux. Les liaisons peuvent être :

Electrostatique : Soit les tensioactifs et les espèces inorganiques sont sous forme ionique et de charges opposées. Soit, les tensioactifs et les espèces inorganiques sont sous leurs formes ioniques et de même charge et l'interaction se fait par l'intercalation d'un contre-ion.

Hydrogènes : Les agents structurants sont non-ioniques et les précurseurs inorganiques sont sous leurs formes hydroxylés ou faiblement chargés.

Liaisons covalentes : Le précurseur inorganique contient une chaîne alkyle hydrophobe s'apparentant à celle d'un tensioactif. Le précurseur joue ainsi le rôle du tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique.

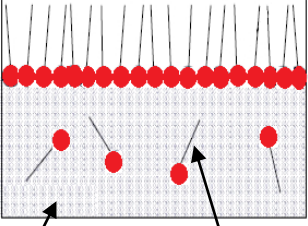
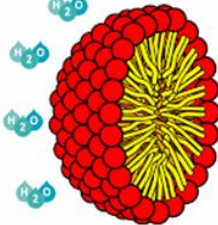
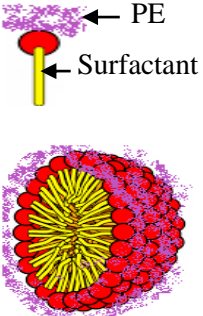
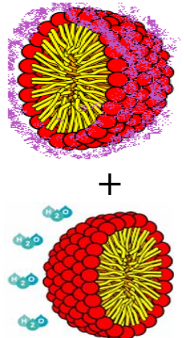
II.2.5. Concentration d'agrégation critique (CAC)

La CAC est la concentration à laquelle le tensioactif commence à se lier à la molécule de polyélectrolyte [30]. L'agrégation a ici le sens de formation d'agrégats de tensioactifs, c'est-à-dire de micelles liées au polymère. La CAC est toujours plus faible que la CMC [31].

II.2.6. Concentration de saturation (X₂)

C'est la concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé de tensioactifs est parfois désignée par T₂, elle indique aussi le début de formation de micelles libres non liées au polymère [4].

Tableau 06 : Comparaison entre CAC, CMC et X₂

			
<p>C < CMC</p>	<p>C = CMC</p>	<p>C = CAC</p>	<p>C = X₂</p>

Références

- [1] A. Katchalsky, Solutions of polyelectrolytes and mechanochemical systems, *Journal of Polymer Science*, 7(4) :393-412, (1951).
- [2] D. Baigl, Thèse de doctorat université de Pierre et Marie Curie-Paris VI, France (2003).
- [3] D. W. Fawcett, (1994): Male reproductive system. Bloom and Fawcett, A text book of histology, 12th. Chapman and Hall. New York. London, pp. 768 - 815.
- [4] H. Ayad, Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [5] A. Benchadli, Mémoire de magister université de Tlemcen, Algérie, (2012).
- [6] M. R. Tant, K.A. Mauritz, Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications. Chapman and Hall, London, (1997), pp. 270-275.
- [7] C. Onesippe, Thèse de doctorat université Montpellier II, France, (2005).
- [8] V. A. Kabanov, A. B. Zezin, *Pure Appl. Chem.* 56, 343 (1984).
- [9] B. Folmer, B. Kronberg, *Langmuir*. 16, 14 (2000).
- [10] K. Abe, E. Tsuchida, *Macromol. Chem.* 176, 803 (1975).
- [11] A. Negadi, Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, (2000).
- [12] R. Taillet, L. Villain, P. Febvre, dictionnaire physique 2e édition, Group De Boeck, 181, (2009).
- [13] J. Gummel, Thèse de doctorat université d'Orsay (Paris-sud 11), France, (2006).
- [14] E. Tsuchida, K. Abe, *Developments in ionic polymers-2*, Eds. A. Wilson and S. Prosser, (1986).
- [15] M. J. Lysaght, *Ionic Polymers*, Applied Science Publishers, London, (1975).
- [16] K. Abe, E. Tsuchida, *Macromol. Chem.* 176, 803 (1975).
- [17] A. S. Michaels, L. Mir, N.S. Schneider, *J. Phys. Chem.* 69, 1447 (1965).
- [18] C. Ghezouali, Mémoire de magister université de Tlemcen, Algérie, (2010).
- [19] R. Bentrar, Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [20] C. Rondel, Thèse de doctorat université de Toulouse, France, (2009).
- [21] N. Guettaf, Mémoire de magister université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Algérie, (2011).
- [22] R. Anton-Salager, Thèse de doctorat université de Pau et des pays de l'Adour, France, (1992).
- [23] K. Holmberg, *Current Opinion in Colloïde & Interface Science.* 6, 350 (2001).
- [24] J. H. Clint, *Surfactant aggregation*, Blackie & Son Ltd. 76, 742 (1992).

- [25] A. Hadj Mohammed, Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [26] C. Larpent, Techniques de l'Ingénieur Doc. K 342, 1995.
- [27] K. Holmoberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman, John Wiley et Sons Ltd, (2003).
- [28] B. Romain, Thèse de doctorat université de Toulouse, France, (2007).
- [29] J. Warnant, Thèse de doctorat université de Liège, Belgique, (2010).
- [30] B. Le neindre, P. Cancouët. Formation des polymères synthétiques en cosmétique, (2011).
- [31] J. C. T. Kwak, editor. Polymer-surfactant systems, Surfactant Science Series 77, Marcel Dekker, (1998).

CHAPITRE II

Méthodes et Matériaux

I. Introduction

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés physico-chimiques de plusieurs systèmes de polyélectrolyte en utilisant la turbidimétrie, la viscosimétrie et la rhéologie.

Le comportement physico-chimique des polyacrylamides partiellement hydrolysés PAM43 et PAM55 a été étudié en présence de différents types d'additif tels que : les acides, les sels et les surfactants à une température fixe $T=25^{\circ}\text{C}$.

II. Techniques Utilisées

II.1. Turbidimètre Hanna

La turbidimétrie est une méthode qui fait partie de la photométrie qui sert à mesurer la turbidité des fluides. Cet indice désigne la teneur d'une solution en matière en suspension, non dissoute mais finement dispersée [1].

Dans ce travail on mesure la turbidité par un turbidimètre HANNA. C'est un instrument portable à microprocesseur qui mesure l'intensité de la lumière dispersée par les matières en suspension à un angle de 90° par rapport au faisceau de la lumière incidente. Cette diffusion dépend de la taille, la forme et l'indice de réfraction des particules en suspension. L'unité de la turbidité est la NTU (Nephelometric Turbidity Unit).



Figure 01 : Turbidimètre HANNA instruments

II.2. Viscosimétrie

Pour estimer qualitativement en comparant la viscosité apparente des solutions étudiées et savoir si leur écoulement sera rapide ou lent, un dispositif analogue à un viscosimètre a été créé.

L'instrument est composé d'une plaque rectangulaire en verre maintenue inclinée de 45° par rapport à l'horizontale.

Lors de l'utilisation, la solution est injectée par une seringue en haut de la plaque, puis on la laisse s'écouler vers le bas sous l'effet de gravité. Le temps nécessaire pour que le liquide traverse les deux points marqués sur la plaque est mesuré.

On admet que la vitesse, la pression atmosphérique, la température et les frottements avec l'air sont constants pour toutes les mesures.

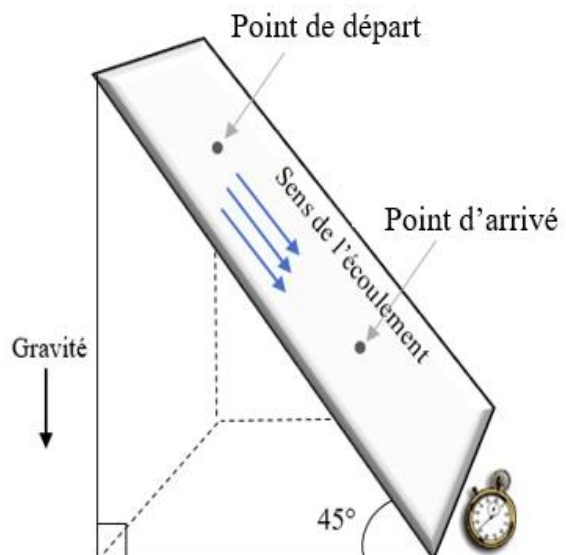


Figure 02 : Principe du dispositif analogue à un viscosimètre

II.3. Rhéomètre Brookfield DV-III +

Le rhéomètre Brookfield DV-III+ est un appareil qui sert à étudier les propriétés rhéologiques des solutions visqueuses. Il détermine quantitativement leur viscosité à des vitesses de cisaillements données [2, 3].

Ce viscosimètre est composé d'un cylindre constitué par un cavalier fixe qui trempe dans le bécher contenant la solution à étudier. Un rotor (Spindle) qui plonge dans la solution est relié au moteur. Il doit être immergé avec précaution pour éviter la formation des bulles d'air. Une sonde de température est placée dans la solution.

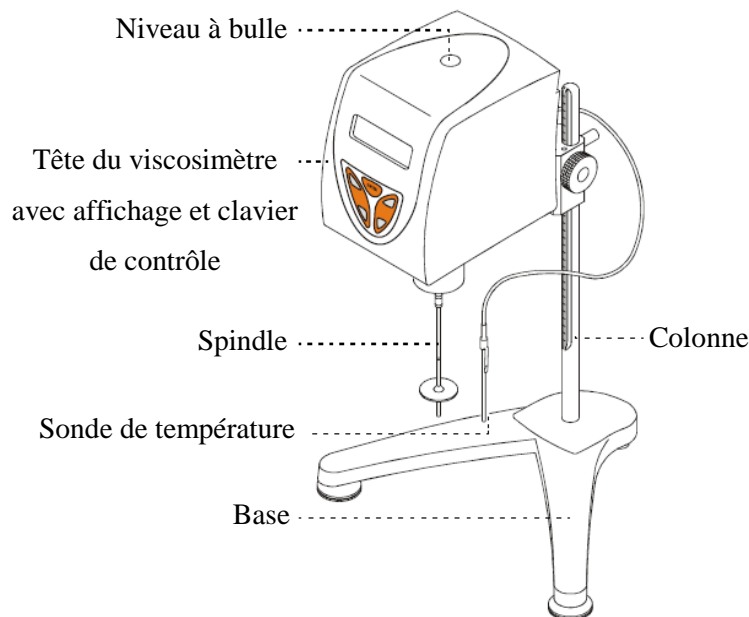


Figure 03 : Rhéomètre Brookfield DV-III +

III. Matériaux et Produits Utilisés

III.1. Polyélectrolytes utilisés

Deux polyacrylamides partiellement hydrolysés PAM43 et PAM55 qui se différencient par leurs taux d'hydrolyse ($\tau = 0,27$ et $0,33$) sont utilisés dans ce travail.

1. Rappel sur les polyacrylamides partiellement hydrolysés

1.1. Synthèse

Le polyacrylamide partiellement hydrolysé est un polyélectrolyte linéaire anionique. Il peut être obtenu par deux méthodes : la première consiste à hydrolyser le polyacrylamide par une solution de soude, la deuxième est une copolymérisation de l'acrylamide et l'acide acrylique. Ces deux types de réactions conduisent à des polymères dont la répartition des unités monomères et des charges le long de la chaîne est différente, de même les propriétés de stabilité et de conformation qui en découlent [4, 5].

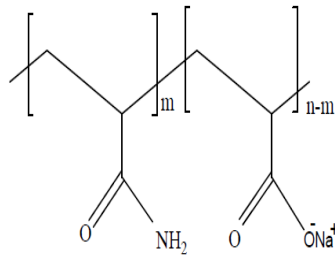


Figure 04 : Structure du polyacrylamide partiellement hydrolysé

1.2. Propriétés

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés se caractérisent par un taux d'hydrolyse ou taux de fonction carboxylate qui peut être calculé par la formule suivante :

$$\tau = \frac{n - m}{n} \quad (1)$$

Où :

m : représente le nombre de motif de l'acrylamide

n : le nombre de motif total du copolymère

n-m : le nombre de motif de l'acide acrylique

On peut citer des polyacrylamides partiellement hydrolysés nommés : AD10, AD17, AD27, AD60.... qui ont des taux d'hydrolyse égaux respectivement à 0,015 ; 0,7 ; 0,17 ; 0,35 [6].

1.3. Application

Le domaine d'application des polyacrylamides partiellement hydrolysés est très large. Ils sont utilisés dans le domaine de traitement des eaux usées [7], dans la fabrication du papier [8], ainsi que dans le domaine pétrolier comme agent viscosifiant [9].

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés utilisés dans ce travail ont été fournis par la société Rhône-Poulenc (France) sont :

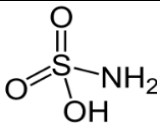
- PAM43 : son taux d'hydrolyse est $\tau = 0,27$ déterminé par potentiométrie et RMN¹³C. Sa masse macromoléculaire moyenne est $M_v = 2,8 \cdot 10^6$ g/mole, estimée par viscosimétrie technique.
- PAM55 : son taux d'hydrolyse est $\tau = 0,33$ déterminé par potentiométrie et RMN¹³C. Sa masse macromoléculaire moyenne est $M_v = 4 \cdot 10^4$ g/mole, estimée par viscosimétrie technique.

III.2. Les additifs utilisés

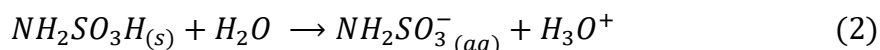
1. L'acide sulfamique (AS) [10]

L'acide sulfamique, appelé aussi acide sulfamidique, est un solide cristallin très stable jusqu'à son point de fusion. Il est soluble dans l'eau et certains solvants organiques tels que la pyridine, le méthanol ...

Tableau 01 : Propriétés physico-chimiques de l'acide sulfamique (AS)

Formule chimique	Structure moléculaire	Masse molaire	Point de fusion	T _{décomposition}
NH ₂ SO ₃ H		97,09 g/mole	205 °C	209 °C

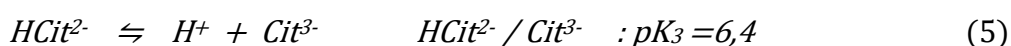
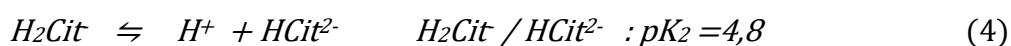
C'est un acide fort dont ces solutions aqueuses sont relativement stables à température ambiante. La dissolution de cet acide est totale, donnée par la réaction suivante (2) :



2. L'acide citrique (AC) [11]

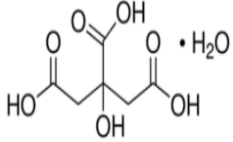
L'acide citrique, appelé aussi acide 2-hydroxy propane-1, 2,3-tri carboxylique, est un acide tricarboxylique α -hydroxylé présent en grandes quantités dans le jus de citron. Il existe sous deux formes anhydres ou monohydraté, dans ce travail on utilise l'AC monohydraté. Il est soluble dans l'eau, l'éthanol ...

Il s'agit d'un triacide faible qui se dissocie partiellement dans l'eau en trois étapes. Sa dissociation successive est présentée par les réactions suivantes :



Avec : H_3Cit est l'acide citrique dans sa forme non dissociée, H_2Cit^- , $HCit^{2-}$ et Cit^{3-} : les anions citrates mono, bi et tri-ionisables.

Tableau 02 : Propriétés physico-chimique de l'acide citrique (AC)

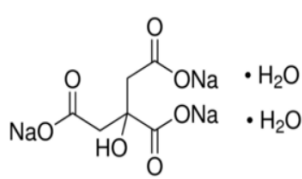
Formule chimique	Structure moléculaire	Masse molaire	Point de fusion	Tdécomposition
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (H_3 -Cit)		210 g/mole	153 °C	175 °C

3. Le sel citrate trisodique (CTS) [12]

Le CTS est une poudre cristalline qui possède légèrement une saveur acide. Il est obtenu par mélange d'acide citrique avec la soude d'où il porte le nom citrate de sodium. Ce sel peut donc être référer comme l'un des trois sels de sodium de l'acide citrique. Il est soluble dans l'eau et non soluble dans l'éthanol. Sa forme hydratée disponible comprend le dihydrate et le pentahémihydrate [13], dans ce travail on utilise le CTS dihydrate. Il est utilisé dans les produits anti-âges et les boissons gazeuses...etc.

La dissolution du CTS dans l'eau conduit à la formation des ions de sodium et des anions de citrate de sodium.

Tableau 03 : Propriétés physico-chimique du citrate trisodique (CST)

Formule chimique	Structure moléculaire	Masse molaire	T _{décomposition}
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		294 g/mole	150 °C

4. Le sel chlorure de sodium [14]

Le chlorure de sodium est un cristal blanc constitué par un assemblage bien régulier des ions de sodium et de chlore qui gardent une position bien déterminée et ordonnée. Il est très soluble dans l'eau mais lorsqu'on ajoute progressivement ce sel dans l'eau on remarque qu'au-delà d'une certaine concentration, le sel ne se dissocie pas mais on aura une formation d'un précipité, dans ce cas on dit que la solution est saturée. C'est une matière première de base dans l'industrie, il est utilisé comme additif pour solubiliser les protéines, et dans plusieurs autres applications.

Tableau 04 : Propriétés physico-chimique du chlorure de sodium (NaCl)

Formule chimique	Masse molaire	Point de fusion	T _{ébullition}
NaCl	58 g/mole	801 °C	1413 °C

5. Le surfactant Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) [15]

Le dodécyl sulfate de sodium (fourni par la société Aldrich) est un tensioactif anionique composé d'une queue sous forme d'une chaîne hydrocarbonée de 12 atomes de carbones attachée à une tête anionique formé d'un groupement sulfate ce qui lui confère les propriétés amphiphiles. Il se dissocie dans l'eau en libérant des contre-ions Na^+ dans la solution (Figure 05).

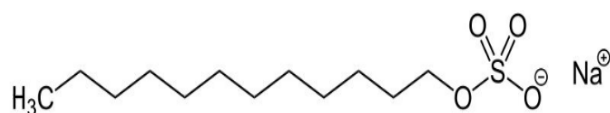


Figure 05 : Structure chimique du SDS

Il s'agit d'un agent nettoyant et moussant. Grâce à son effet épaississant et sa capacité de mouiller les surfaces corporelles, il est utilisé dans plusieurs produits industriels tels que les shampooings, les dentifrices et les dégraisseurs de moteurs...etc.

Le SDS est parfaitement connu et largement utilisé dans la biochimie analytique des acides nucléiques en raison de sa capacité à libérer des acides nucléiques [16]. Dans la technologie de l'ADN recombinant, il sert à solubiliser la membrane de façon que tous les composants de l'ADN soient en solution [15].

Tableau 05 : Propriétés physico-chimiques du SDS

Masse molaire	Concentration micellaire critique (CMC) à 25 °C	Température de Krafft dans l'eau
288 g/mol	$7,8 \cdot 10^{-3}$ - $8,3 \cdot 10^{-3}$ mole/l [17,18]	8-9 °C [17-19]

IV. Etude Expérimentale

1. Préparation des mélanges de PAM43/AS, PAM43/AC, PAM43/CTS, PAM43/NaCl et PAM43/SDS

Pour étudier l'effet de l'acide sulfamique (AS) sur le comportement de PAM43, plusieurs mélanges de différents pourcentages d'AS sont préparés en pesant avec une balance analytique les masses indiquées dans le tableau suivant :

Tableau 06 : Masses du polyélectrolyte PAM43 et de l'acide sulfamique (AS) utilisées dans chaque mélange

Mélanges	Masse PAM43	Masse AS	% d'AS dans le mélange
$M_{PAM43/AS : 1-0.0}$	13.3	0.0	00.00
$M_{PAM43/AS : 1-0.1}$	12	1.2	09.09
$M_{PAM43/AS : 1-0.3}$	10.6	3.2	23.07
$M_{PAM43/AS : 1-0.5}$	9.3	4.6	33.33

- Peser les mêmes masses pour préparer les mélanges : PAM43/AC, PAM43/CTS et PAM43/NaCl.

A l'aide d'un mortier broyer bien chaque mélange de façon à obtenir une poudre fine afin de créer des interactions physiques entre le polyélectrolyte et l'additif désiré.

- Calcul du pourcentage de l'acide sulfamique (AS) dans le mélange :

$$\% d'AS = \frac{m_0}{m_T} 100 \quad (6)$$

Où : m_0 est la masse d'acide sulfamique et m_T : la masse totale du mélange tel que :

$$m_T = m_{PAM43} + m_0 \quad (7)$$

2. Préparation des mélanges de PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl

06 g du polyélectrolyte PAM55 est mélangée avec 0,6 g d'additif désiré pour préparer un mélange de rapport 1-0,1. Dans le cas des rapports 1-0,3, on a mélangé 6,5 g du polyélectrolyte PAM55 avec 1,95 g d'additif. Les mélanges obtenus sont ensuite broyés avec un mortier.

3. Préparation des solutions de PAM43/AS, PAM43/AC, PAM43/CTS et PAM43/NaCl

Toutes les solutions à base de PAM43 sont étudiées à des concentrations de $C=5.10^{-2}$ g/ml.

Dans l'étude de la solubilité de PAM43 en présence de divers additifs, la masse 0,1 g du mélange est introduite dans un tube à essai. A l'aide d'une éprouvette, on ajoute 02 ml

d'eau distillée dans le tube en agitant légèrement puis on note le temps de transparence qui commence dès la rencontre entre la première goutte d'eau avec la poudre du mélange et s'arrête à l'obtention d'une solution transparente. Cette étude est faite pour tous les mélanges contenant l'AS et l'AC.

Dans l'étape de caractérisation viscosimétrique des solutions PAM43/AS et PAM43/AC, on a préparé diverses solutions par dissolution de 0,6 g du mélange préparé précédemment dans 12 ml d'eau distillée. Les solutions sont mises sous agitation modérée pendant 48h en appliquant un léger chauffage au début de l'agitation. Pour filtrer la solution obtenue, on met un peu de coton dans une seringue puis on injecte 02 ml sur le viscosimètre. On note le temps t_1 , t_2 et t_3 nécessaire pour que la solution traverse 10 cm, 20 cm et 30 cm successivement.

Pour la caractérisation rhéologique des solutions PAM43/additif, une quantité de 10 g de chaque mélange broyé est introduite dans une fiole jaugée de 200 ml puis ajouter l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. 48h d'agitation magnétique a été réalisée avec un léger chauffage au début de l'agitation afin de mieux simuler l'hydro solubilité du polymère. Les solutions obtenues sont très visqueuses et elles doivent être filtrées avec un tissu (organza) pour éliminer les particules en suspension.

4. Préparation des solutions de PAM43/SDS : 1-0.1 de diverses concentrations

Par dilutions désirées de la solution mère de concentration $C=5.10^{-2}$ g/ml préparée précédemment, diverses concentrations ont été préparées en utilisant des éprouvettes. Filtrer les solutions obtenues par un tissu (organza) puis les mettre dans un bain marie pendant 48h pour éliminer les bulles d'air.

- Calcul :

La quantité de la matière pendant la dilution est toujours conservée, on a donc :

$$n_1 = n_2 \rightarrow C_1V_1 = C_2V_2 \quad (8)$$

Avec :

C_1 : est la concentration initiale

C_2 : concentration finale

V_1 : volume initiale

V_2 : volume finale

5. Préparation des solutions de PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl de rapport 1-0,1

Dans une fiole jaugée de 250 ml introduire 6.25 g du mélange désiré. Compléter à l'eau distillée pour obtenir des solutions de concentration $2,5 \cdot 10^{-2}$ g/ml. L'agitation est tout de suite mise en marche à température ambiante.

Les solutions obtenues sont très visqueuses ce qui nous oblige de les faire une dilution afin de les caractériser par le rhéomètre. Pour cela, verser les solutions mères dans un bécher puis ajouter 250 ml d'eau distillée en appliquant une agitation pendant 24h.

Les solutions de concentration $1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml sont filtrées par un tissu (organza) avant chaque caractérisation.

6. Préparation des solutions de PAM55/SDS de rapport 1-0.1

A l'aide d'une balance de précision peser 0.3 g du SDS et 3 g du PAM55. Ces deux produits sont mélangés et broyés avec un mortier.

Une solution de concentration $1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml a été préparée en dissolvant 3,125 g du mélange préparé dans l'eau distillée sous agitation magnétique. Les autres concentrations sont obtenues par dilution désirée.

7. Préparation des solutions de PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl de rapport 1-0,3

Pour préparer des solutions de PAM55/additif de rapport 1-0,3 de concentration $C = 3 \cdot 10^{-2}$ g/ml, broyer bien le mélange de 6,5 g de PAM55 avec 1,95 g d'additif désiré puis dissoudre 7,5 g du mélange obtenu dans l'eau distillée en utilisant une fiole jaugée de 250 ml. Une agitation modérée pendant 24h avec un léger chauffage au début de l'agitation.

Les solutions obtenues sont très visqueuses de façon que le rhéomètre n'a pas pu les caractériser. Pour cela, plusieurs solutions filles ont été préparées par dilutions des solutions mères.

Références

- [1] A. Blum, O. Rouzeau, A. Guiraud, Suivi de la turbidité des eaux de Guyane. Etat des lieux et recommandations. Approche par télédétection. Rapport BRGM/RP-61632-FR. (2014).
- [2] Doc, Viscosimètre Rotatif, Instructions d'utilisation, TMA-0377-01, Edition 03.
- [3] Brookfield Engineering Laboratories, INC. 11 Commerce Boulevard, Middleboro, MA 02346-1031 USA.
- [4] C. Ghezouali, Mémoire de magister université de Tlemcen, Algérie, (2010).
- [5] R. Nagarajan, K. M. Shah, S. Hammond, Colloid and Surface. 4, 147 (1982).
- [6] N. Truong Dinh, Thèse de doctorat université de Strasbourg, France, (1984).
- [7] S. Wei, D.R. Ma, R. Wang, Shanghai Environ. Sci. 1, 37 (1982).
- [8] L. H. Allen, R. H. Pelton, Colloid Polym. Sci. 261, 485 (1983).
- [9] A. Dupas, Thèse de doctorat université de Bretagne Occidentale, (2012).
- [10] Doc, Fiche Toxicologique, Acide Sulfamique, FT 209, Edition (2007).
- [11] A. Apelblat, Citrique acid, Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London, (2014).
- [12] S. Haghparast, H. Kashiri, B. Shabanpour, M.H. Pahlavani, Iranian J. of Fisheries Sciences. (2010).
- [13] Doc, Trisodium Citrate, NMRS 55B (1976), FNP 52 (1992).
- [14] S. Kenneth, J and Pitzer, P. Christopher, Journal of Physical and Chemical Reference Data. 13,1, (2009).
- [15] A. A. Warra, Research & Reviews: Journal of Microbiology and Biotechnology, (2012).
- [16] H. Noll, E. Stutz, Nature. 215, 360 (1967).
- [17] N. M. Van Os, J. R. Haak, L. A. M. Rupert, Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Ed. Elsevier, p.41, (1993).
- [18] B. Cabane, R. Duplessix, T. Zemb, J. Physique. 46, 2161 (1985).
- [19] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson, B. Grassl, Res. Chem. Intermed. 41, 5839 (2014).

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

I. Etude de la turbidité

I.1. Effet des additifs sur la turbidité du polyélectrolyte PAM43

Les résultats de la turbidité sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau 01 : La turbidité des solutions de PAM43/AC, PAM43/AS, PAM43/CTS et PAM43/NaCl de concentration $C = 5.10^{-2}$ g/ml après filtration

Rapports : Polymère/additif	Pourcentage de l'acide dans le mélange	Turbidité (NTU)			
		PAM43/AS	PAM43/AC	PAM43/CTS	PAM43/NaCl
1-0.0	00.00	80.00			
1-0.1	09.09	50.00	61.0 0	54.00	94.00
1-0.3	23.07	47.35	47.44	43.44	48.18
1-0.5	33.33	60.00	39.51	40.81	55.00

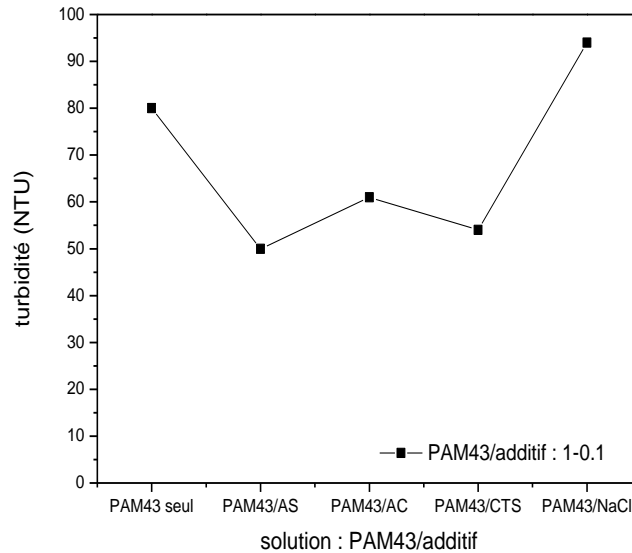


Figure 01.a : Variation de la turbidité des différentes solutions contenant le PAM43 et 9,09 % d'additif à une concentration $C = 5.10^{-2}$ g/ml après filtration

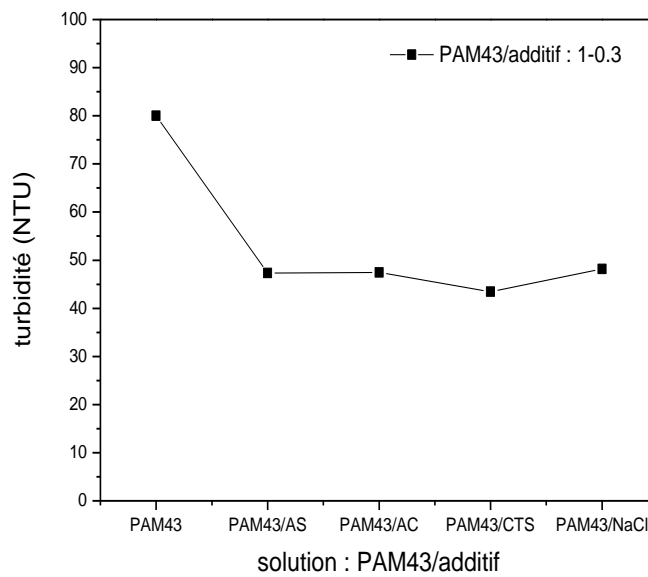


Figure 01.b : Variation de la turbidité des différentes solutions contenant le PAM43 et 23,07% d’additif à une concentration $C = 5.10^{-2}$ g/ml après filtration

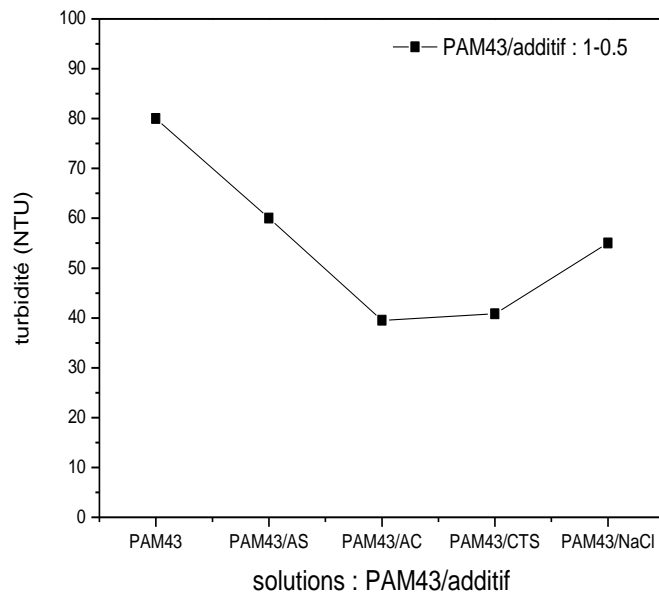


Figure 01.c : Variation de la turbidité des différentes solutions contenant le PAM43 et 33,33% d’additif à une concentration $C = 5.10^{-2}$ g/ml après filtration

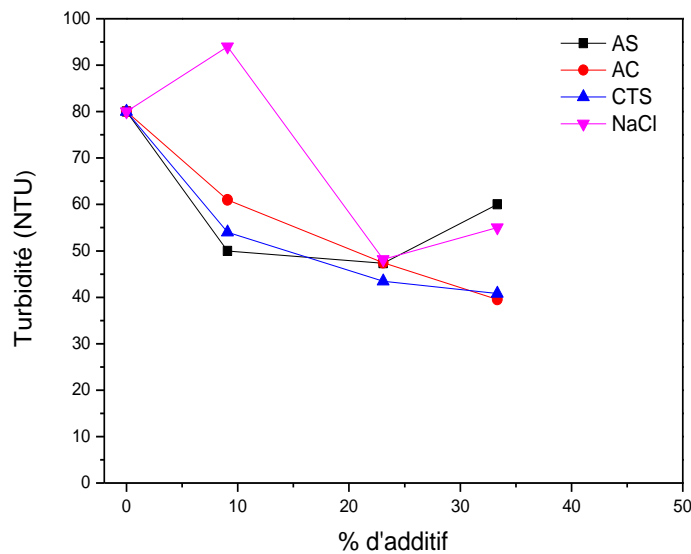


Figure 01.d : Variation de la turbidité des solutions : PAM43/AC, PAM43/AS, PAM/CTS et PAM43/NaCl de concentration $C = 5.10^{-2}$ g/ml en fonction de pourcentage d'additif dans la solution après filtration

Les figures 01.a, b, c et d, illustrent la variation de la turbidité des solutions de PAM43 en fonction de la nature et de pourcentage de l'additif ajouté. Pour la solution de PAM43 seul on a remarqué que sa turbidité est très élevée (80 NTU) cela est dû à la concentration élevée de la solution ($C=5.10^{-2}$ g/ml) qui dépasse la limite de la solubilité de PAM43 ($C_{\text{solution}} > C^*$) et donc la présence des particules non solubles en suspension dans la solution. Autrement dit, à cette concentration élevée les chaînes sont enchevêtrées, l'eau ne peut pas pénétrer à l'intérieur des chaînes, il pourra seulement devenir en contact avec les particules qui se situent à la surface de soluté (PAM43) et donc le polyélectrolyte se solubilise partiellement.

On remarque aussi que les allures des courbes changent d'un additif à un autre avec des pourcentages qui font augmenter la turbidité de PAM43, d'autre la diminuer, ce qui rend le polyélectrolyte plus soluble dans l'eau.

- Pour l'AS : on observe que l'ajout de cet additif influe sur la valeur de la turbidité de PAM43. Au début, elle décroît pour atteindre un minimum de l'ordre de 50 NTU à un pourcentage d'AS de 9,09 %. Cette chute est suivie par une augmentation de la turbidité en fonction de l'augmentation de la quantité d'acide ajoutée.

- Pour l'AC et le CTS : l'augmentation de la quantité ajoutée de ces deux additifs fait diminuer la turbidité et par conséquent la solubilité de PAM43 augmente. On note que le PAM43 est plus soluble dans la présence de CTS que dans l'AC.
- Pour le NaCl : le pourcentage optimal pour atteindre un minimum de la turbidité est d'environ 23%. Au-delà de cette quantité, la turbidité de la solution PAM43/NaCl augmente. On note que l'ajout d'une petite quantité de NaCl ne solubilise pas le PAM43, c'est pour cette raison on a observé une augmentation remarquable de la turbidité de PAM43 dans le cas de 9,09 % de NaCl ajouté (saturation de la solution).

I.2. Test de solubilité des solutions PAM43/AS et PAM43/AC

Le temps de transparence commence dès la rencontre de la première goutte d'eau avec la poudre du mélange étudié et il s'arrête jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. Les mesures sont prises à l'œil nu.

Les résultats des mesures de $t_{\text{transparence}}$ des solutions de PAM43/AS et PAM43/AC en fonction d'additif ajouté dans chaque solution sont montrés dans les figures suivantes :

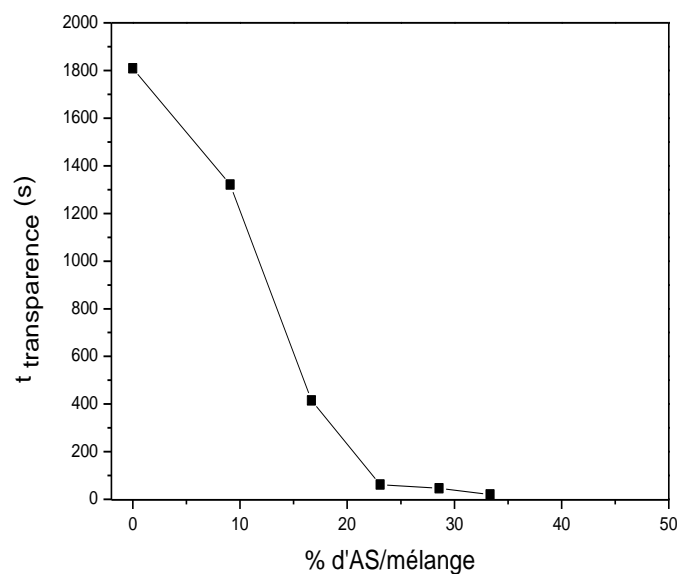


Figure 02.a : Variation du temps de transparence des solutions PAM43/AS en fonction de pourcentage de l'acide sulfamique dans la solution

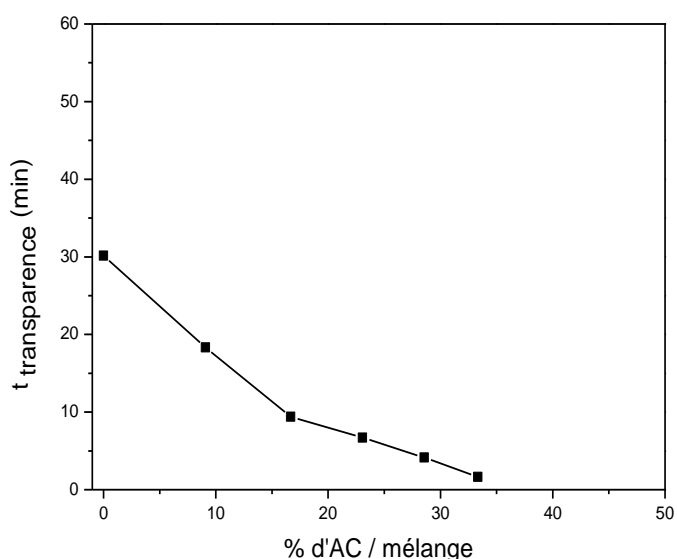


Figure 02.b : Variation du temps de transparence du mélange PAM43/AC en fonction de pourcentage de l'acide citrique dans le mélange

Les résultats montrent une diminution du $t_{\text{transparence}}$ des solutions de PAM43/AS et de PAM43/AC avec l'augmentation de la quantité d'additif ajouté (l'AS et l'AC) dans la solution. Cela signifie que la solubilité de PAM43/AS et PAM43/AC dépend de la quantité de l'acide ajouté. En effet, plus la quantité d'additif est grande, les solutions PAM43/AS et PAM43/AC deviennent plus solubles dans l'eau.

I.3. Effet des additifs sur la turbidité du polyélectrolyte PAM55

Les résultats de la turbidité sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau 02 : La turbidité des solutions de PAM55/AC, PAM55/AS, PAM55/CTS et PAM55/NaCl : 1-0.1 et 1-0.3 de concentration $C = 1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml après filtration

<i>Rapports : Polymère/ additif</i>	<i>Pourcentage de l'additif dans le mélange</i>	<i>Turbidité (NTU)</i>			
		<i>PAM55/AS</i>	<i>PAM55/AC</i>	<i>PAM55/CTS</i>	<i>PAM55/NaCl</i>
1-0.0	00.00	8,07			
1-0.1	09.09	7,90	4,17	4,63	6,39
1-0.3	23.07	15,50	9,60	6,17	10,93

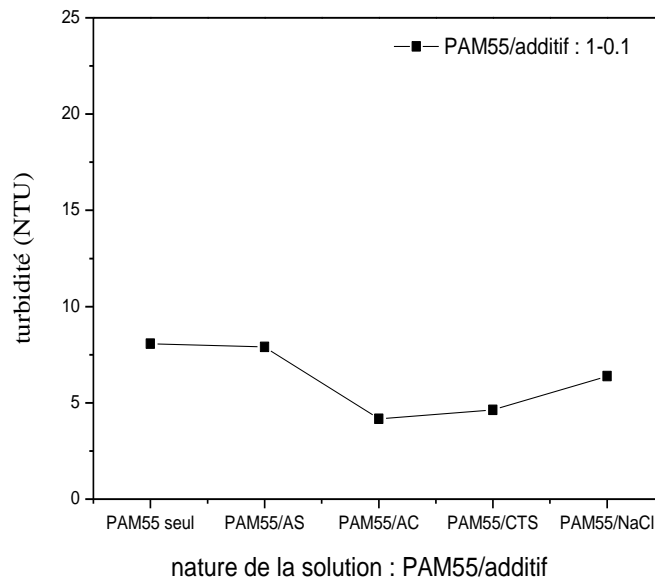


Figure 03.a : Variation de la turbidité des différentes solutions contenant le PAM55 et 9,09 % d’additif à une concentration $C = 1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml après filtration

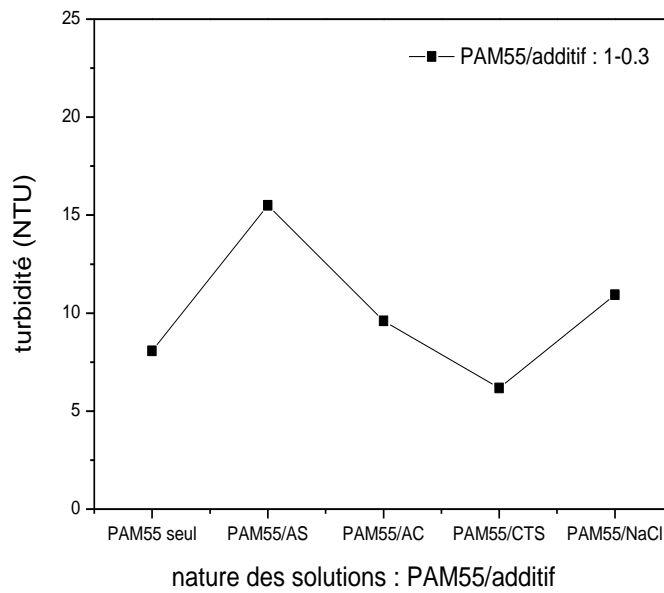


Figure 03.b : Variation de la turbidité des différentes solutions contenant le PAM55 et 23,07 % d’additif à une concentration $C = 1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml après filtration

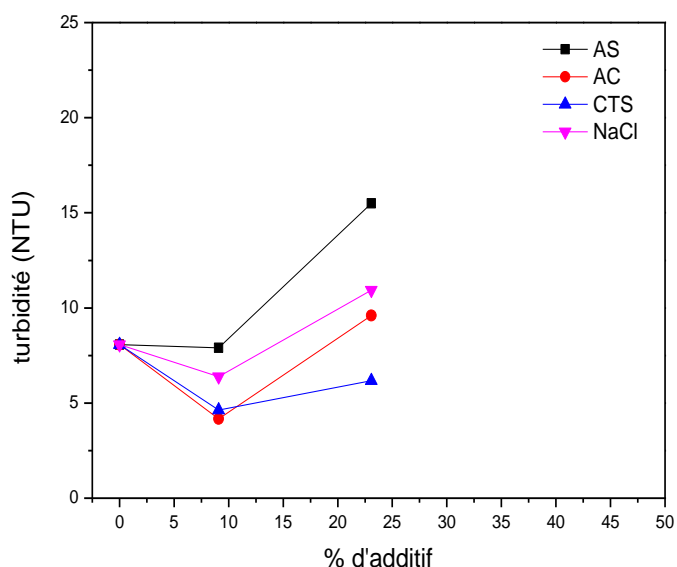


Figure 03.c : Variation de la turbidité des solutions : PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl de concentration $C = 1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml en fonction de pourcentage d'additif dans la solution après filtration

Les figures 03.a, b et c illustrent la variation de la turbidité des solutions de PAM55 de concentration $C=1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml en fonction de la nature et de pourcentage de l'additif ajouté. Les résultats montrent que le polyélectrolyte PAM55 seul à cette concentration est très soluble dans l'eau cela est confirmé par sa faible turbidité qui ne dépasse pas 8 NTU. On peut dire que les chaînes de PAM55 qui sont très chargées prennent une conformation étendue, donc toutes les particules de solvant (eau) ont une chance de rentrer en contact avec les particules de PAM55.

On observe que la courbe de la turbidité des solutions de PAM55/additif suit la même allure en changeant la nature et le pourcentage d'additif. Elle décroît pour avoir un minimum de turbidité en ajoutant une petite quantité d'additif (9,09 % en poids) puis elle augmente avec l'augmentation de pourcentage d'additif dans la solution. On remarque aussi que le CTS est le meilleur additif pour solubiliser le PAM55. Par contre l'ajout d'AS a augmenté la turbidité de PAM55 et donc la solution de PAM55 devient saturée. Ce résultat est en accord avec la littérature [1].

II. Etude viscosimétrique

II.1. Mesure du temps d'écoulement des solutions de PAM43/AS

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 03 : Les temps t_1 , t_2 et t_3 d'écoulement des solutions de PAM43/AS pendant les distances 10, 20 et 30 cm successivement

Mélanges	t_1 : d_{0-10} cm	t_2 : d_{0-20} cm	t_3 : d_{0-30} cm
M PAM43/AS : 1-0.0	00 min 11 s	00 min 20 s	00 min 35 s
M PAM43/AS : 1-0.1	02 min 00 s	05 min 42 s	14 min 46 s
M PAM43/AS : 1-0.2	00 min 50 s	03 min 07 s	06 min 21 s
M PAM43/AS : 1-0.3	00 min 04 s	00 min 13 s	00 min 30 s
M PAM43/AS : 1-0.4	00 min 03 s	00 min 08 s	00 min 18 s
M PAM43/AS : 1-0.5	00 min 03 s	00 min 11 s	00 min 26 s

Les résultats sont tracés dans la figure suivante :

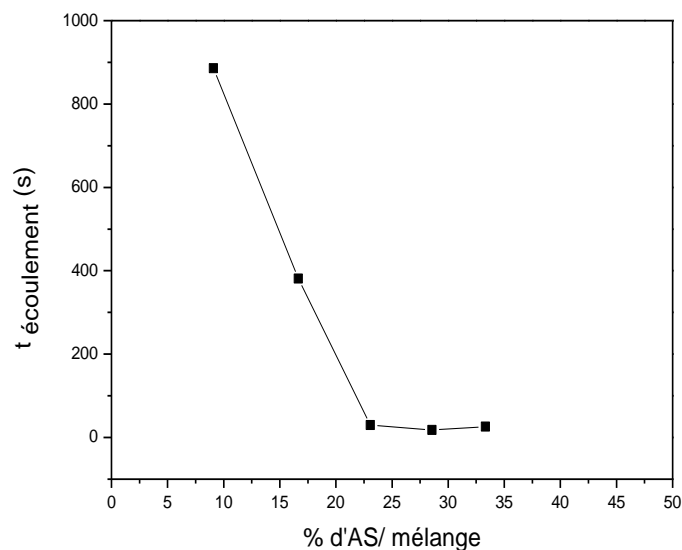


Figure 04 : Variation du temps d'écoulement du mélange PAM43/AS en fonction du pourcentage de l'acide sulfamique dans le mélange pour une distance d_{0-30} cm

Les résultats montrent que le temps d'écoulement diminue légèrement avec l'augmentation de la quantité l'AS dans la solution puis il devient linéaire à des concentrations d'AS plus élevée. Comme une première interprétation, on peut dire que la

viscosité apparente de la solution PAM43/AS diminue avec l'augmentation de la quantité d'AS dans la solution ce qui est vérifié par la suite dans l'étude rhéologique.

II.2. Mesure du temps d'écoulement des solutions PAM43/AC

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 04 : Les temps t_1 , t_2 et t_3 d'écoulement des solutions de PAM43/AC pendant les distances 10, 20 et 30 cm successivement

Mélange	t_1 : d_{0-10} cm	t_2 : d_{0-20} cm	t_3 : d_{0-30} cm
$M_{PAM43/AC : 1-0.0}$	11 s	20 s	35 s
$M_{PAM43/AC : 1-0.1}$	02 s	05 s	08 s
$M_{PAM43/AC : 1-0.2}$	10 s	21 s	34 s
$M_{PAM43/AC : 1-0.3}$	08 s	17 s	34 s
$M_{PAM43/AC : 1-0.4}$	03 s	07 s	09 s
$M_{PAM43/AC : 1-0.5}$	06 s	14 s	25 s

Les résultats sont tracés dans la figure suivante :

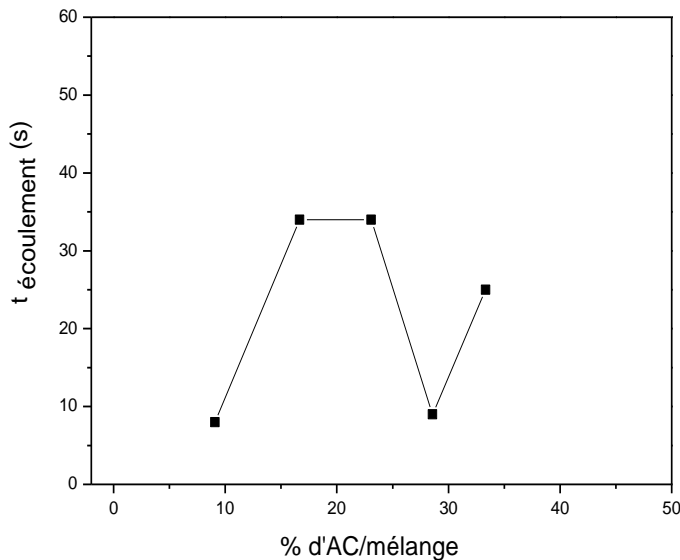


Figure 05 : Variation du temps d'écoulement du mélange PAM43/AC en fonction du pourcentage de l'acide citrique dans le mélange pour une distance d_{0-30} cm

On remarque que le temps d'écoulement varie avec l'augmentation de la quantité d'AC dans la solution. Cela signifie que la viscosité apparente de la solution PAM43/AC dépend énormément de la quantité d'AC ajouté.

III. Etude Rhéologique

Les propriétés rhéologiques (comportement d'écoulement, viscosité dynamique.... etc.) sont des paramètres très importants pour la caractérisation et l'identification des polyélectrolytes [2].

Les résultats expérimentaux montrent que l'addition d'espèces ioniques réduit significativement la viscosité du polymère en réduisant la taille hydrodynamique du polymère [3].

Notre étude expérimentale a été menée afin d'examiner les effets des acides, des sels et des tensioactifs sur les propriétés rhéologiques du polyacrylamide partiellement hydrolysé.

La variation de la viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement à une vitesse de travail du rhéomètre Brookfield entre (0 et 250 tr /min) à $T = 25^{\circ}\text{C}$ est présentée ci-dessous.

III.1. Effet des additifs sur le comportement rhéologique du polyélectrolyte PAM43

III.1.1. Caractérisation rhéologique du polyélectrolyte PAM43 seul

La variation de la viscosité dynamique de PAM43 seul en fonction de la vitesse de cisaillement à $T = 25^{\circ}\text{C}$ est présentée ci-dessous :

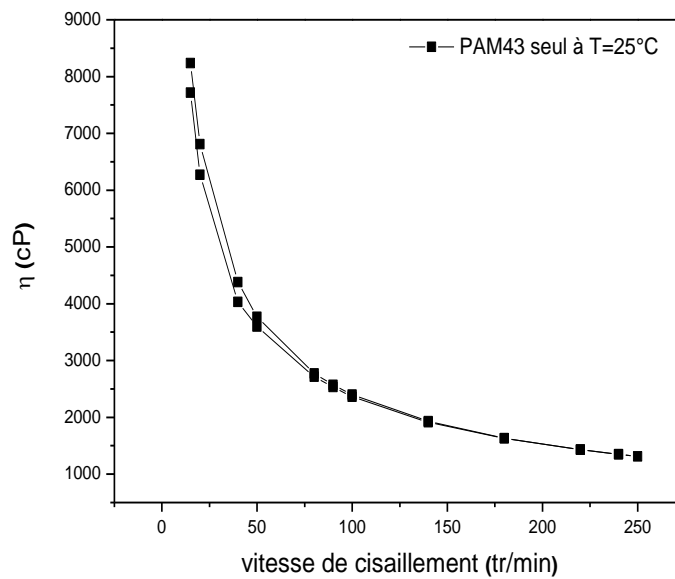


Figure 06 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de vitesse de cisaillement du PAM43 seul de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T=25\pm 0,1$ °C

La figure 6 illustre l'évolution de la viscosité dynamique du PAM43 seul en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^\circ\text{C}$. Un comportement rhéofluidifiant sans effet thixotropique est observé à des faibles vitesses de cisaillement, suivi par un plateau newtonien aux fortes vitesses de cisaillement. La viscosité dynamique décroît avec une faible pente par rapport aux fortes vitesses de cisaillement [6-8].

III.1.2. L'effet d'acide sulfamique sur le comportement de PAM43

La variation de la viscosité dynamique de PAM43/AS de différents pourcentages d'AS en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^\circ\text{C}$ est présentée ci-dessous :

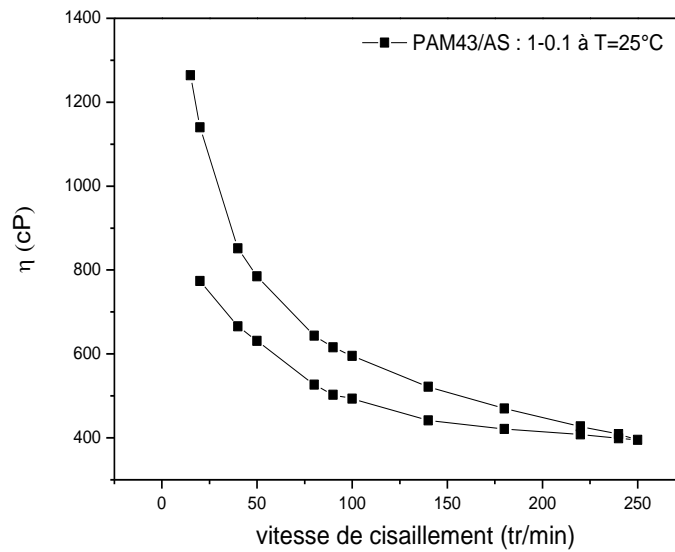


Figure 07.a : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement du PAM43/AS : 1-0.1 de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.4^{\circ}\text{C}$

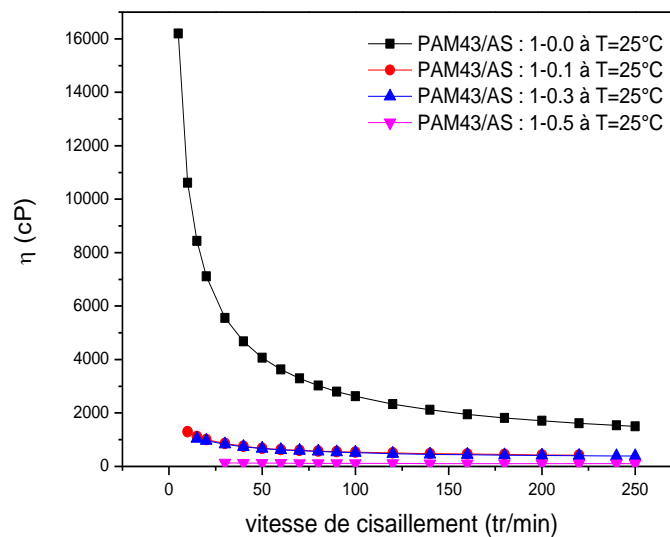


Figure 07.b : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement de PAM43/AS de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ pour différents pourcentages d'acide sulfamique

La figure 07.a montre la variation de la viscosité dynamique de PAM43/AS : 1-0.1 en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^{\circ}\text{C}$. Un comportement rhéofluidifiant avec un effet thixotropique remarquable sont observés. En effet, Lorsqu'on applique des vitesses de

cisaillement de 00 à 250 tours/min puis de 250 à 00 tour/min successivement, la viscosité dynamique décroît en fonction de l'augmentation de vitesse de cisaillement mais ne reprend pas le même chemin en diminuant la vitesse de cisaillement. Ce phénomène peut être expliqué par la déstructuration des chaînes de PAM43/AS lorsque le fluide est cisailé.

La figure 07.b permet la comparaison entre le comportement de PAM43 seul et PAM43/AS de différents pourcentages d'AS (09,09 % - 23,07% et 33,33%). La figure montre que l'ajout d'AS entraîne une diminution de la viscosité dynamique du système. La chute est plus considérable dans le cas de PAM43/AS :1-0,5 que pour les systèmes PAM43/AS :1-0,1 et PAM43/AS : 1-0,3 qui prennent tous les deux presque la même allure.

Les résultats de la figure 07.b indiquent également un comportement rhéofluidifiant à des faibles vitesses de cisaillement et un plateau newtonien à des vitesses de cisaillement supérieures à 60 tr/min.

Comme une première interprétation nous proposons que les chaînes du PAM43 qui ont une conformation étendue en absence d'AS, prennent des conformations de volume et de dimension réduites en présence d'AS. En effet, lorsqu'on augmente la concentration d'AS le nombre des protons H^+ dans la solution augmente et un phénomène d'écrantage est plus déclaré. Par conséquent, les chaînes de PAM43 se replient sur elles-mêmes et la viscosité dynamique chute.

III.1.3. L'effet d'acide citrique sur le comportement de PAM43

La variation de la viscosité dynamique de PAM43/AC de différents pourcentages d'AC en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^{\circ}C$ est présentée ci-dessous :

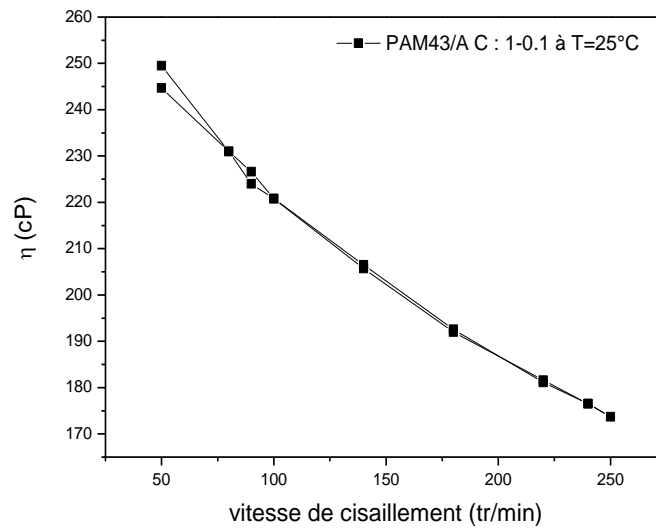


Figure 08.a : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement du PAM43/AC : 1-0.1 de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.3^{\circ}\text{C}$

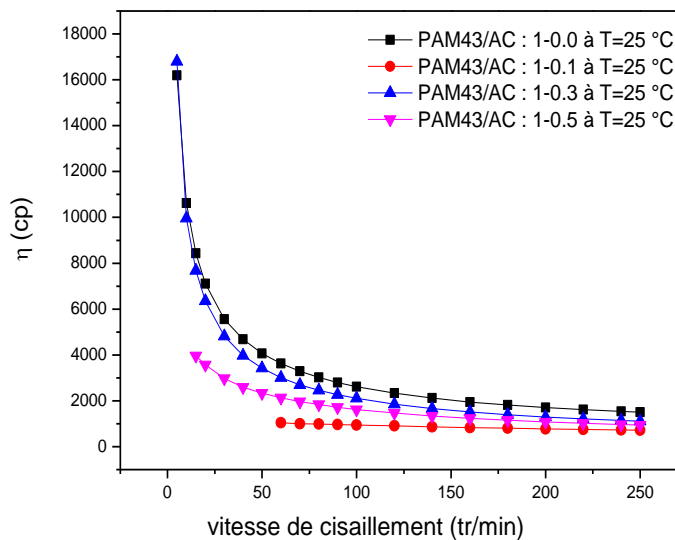


Figure 08.b : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement du PAM43/AC de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ pour différents pourcentages d'acide citrique

La figure 08.a représente la variation de la viscosité dynamique de PAM43/AC : 1-0.1 en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^{\circ}\text{C}$. Un comportement rhéofluidifiant sans effet thixotropique est observé. La viscosité dynamique décroît avec une pente remarquable en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

La figure 08.b permet la comparaison entre le comportement de PAM43 seul et PAM43/AC de différents pourcentages d'AC (09,09 % - 23,07% et 33,33%). Les résultats montrent que la quantité d'AC ajoutée influe énormément sur la viscosité dynamique de polyélectrolyte PAM43. En effet, l'ajout des faibles quantités d'AC (9,09%) diminue fortement la viscosité, cela est dû à la présence des H^+ provenant de la dissociation d'AC dans l'eau. Ces protons vont neutraliser les charges négatives et diminuer les dimensions des chaînes de PAM43. Par conséquent, la viscosité décroît.

Lorsqu'on augmente la quantité de cet additif (23,07 %) on observe que la viscosité dynamique de PAM43 diminue légèrement, cela est probablement dû à la partition des protons H^+ entre l'attaque des sites négatifs de la chaîne de PAM43 et le retour à l'état d'équilibre de l'acide AC.

En outre, à des concentrations plus élevées (33,33 %), on observe une diminution plus considérable de la viscosité dynamique de PAM43. Cela est dû à l'augmentation de nombre de l'entité H^+ qui vont dans les deux sens (l'attaque des sites négatifs et le retour à l'état d'équilibre de l'acide).

L'effet pseudoplastique est toujours observé à des faibles vitesses de cisaillement suivi par un plateau newtonien à des fortes vitesses de cisaillement.

III.1.4. L'effet du sel de citrate trisodique sur le comportement de PAM43

La variation de la viscosité dynamique de PAM43/CTS de différents pourcentages de CTS en fonction de vitesse de cisaillement à $T=25^{\circ}C$ est présentée ci-dessous :

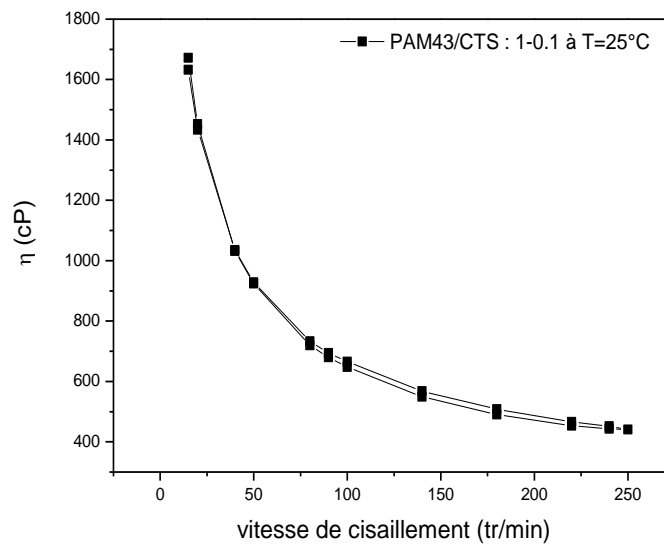


Figure 09.a : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement du PAM43/CTS : 1-0.1 de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.2^{\circ}\text{C}$

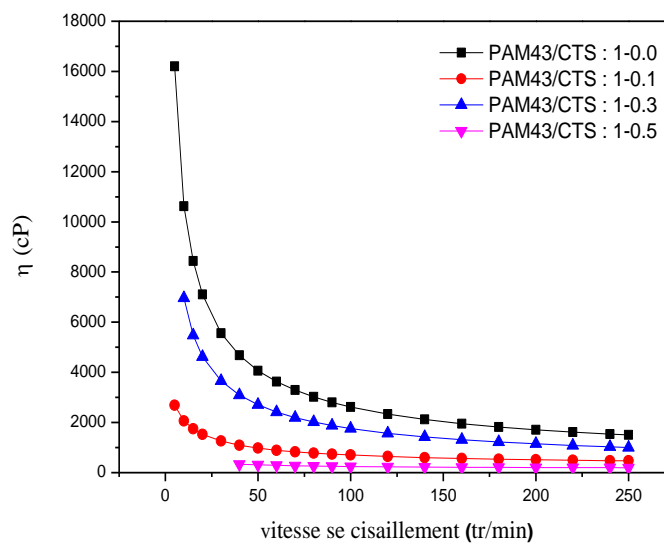


Figure 09.b : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement du PAM43/CTS de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ pour différents pourcentages de CTS

La variation de la viscosité dynamique de PAM43/CTS : 1-0,1 en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^{\circ}\text{C}$ est représentée dans la figure 09.a. Un comportement rhéofluidifiant sans effet thixotropique est observé. La viscosité dynamique décroît avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

La comparaison entre le comportement de PAM43 seul et PAM43/CTS (figure 09.b) permet de différents pourcentages de CTS (9,09 % - 23,07% et 33,33%). On observe que la viscosité dynamique de PAM43 est fortement affectée par la présence du sel CTS. En effet, l'ajout des quantités élevées de CTS (33.33%) diminue fortement la viscosité dynamique de PAM43. Cela est dû à un rétrécissement des chaînes de PAM43 causé par un effet d'écrantage effectué par la présence d'un grand nombre des ions Na^+ (provenant de la dissociation de CTS dans l'eau).

A des concentrations moins élevées (23,07 % ou 9,09 %) on observe que la viscosité dynamique de PAM43 diminue légèrement, cela est probablement dû à la partition des ions Na^+ entre l'attaque des sites négatifs de la chaîne de PAM43 et le retour à l'état d'équilibre du sel (ion/contre-ion).

Le comportement rhéofluidifiant est toujours observé pour les faibles vitesses de cisaillement.

III.1.5. L'effet du sel de chlorure de sodium sur le comportement de PAM43

La variation de la viscosité dynamique de PAM43/NaCl de différents pourcentages de NaCl en fonction de vitesse de cisaillement à $T=25^\circ\text{C}$ est présentée ci-dessous :

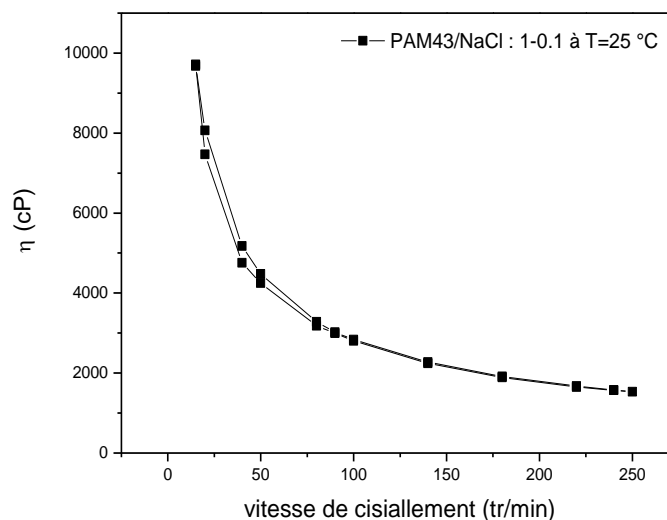


Figure 10.a : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement du PAM43/NaCl :1-0.1 de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.8^\circ\text{C}$

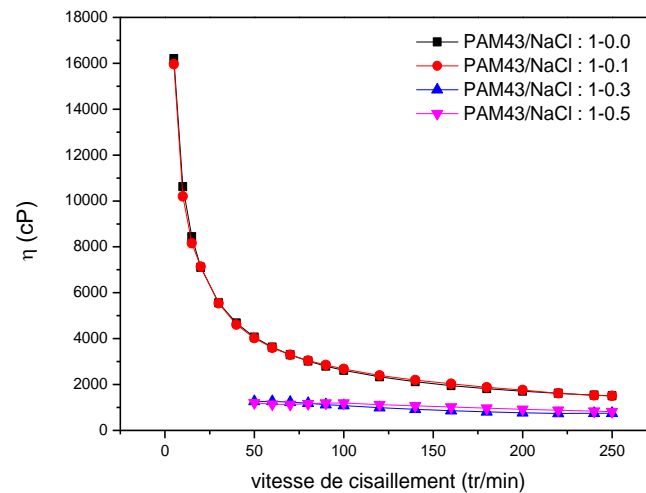


Figure 10.b : Variation de la viscosité dynamique de PAM43/NaCl de concentration $C = 5 \cdot 10^{-2}$ g/ml en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents pourcentages de NaCl à $T = 25 \pm 0.4^\circ\text{C}$

La figure 10.a montre la variation de la viscosité dynamique de PAM43/NaCl : 1-0.1 en fonction de la vitesse de cisaillement à $T = 25^\circ\text{C}$. Un comportement rhéofluidifiant sans effet thixotropique est observé. La viscosité dynamique décroît avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

La figure 10.b permet la comparaison entre le comportement de PAM43 seul et PAM43/NaCl de différents pourcentages de NaCl (09,09 % - 23,07% et 33,33%). La figure montre que l'ajout d'une faible quantité de NaCl (09.09%) n'a aucune influence sur la viscosité dynamique de PAM43 seul. La présence des ions Na^+ en faible quantité dans une solution de PAM43 de concentration très élevée ($5 \cdot 10^{-2}$ g/ml) n'a pas changé la structure des chaînes de PAM43.

Lorsqu'on augmente légèrement le pourcentage de NaCl ajouté, le nombre des ions Na^+ augmente. Ces ions vont neutraliser le maximum des charges négatives de PAM43. Par conséquent, la viscosité dynamique décroît en fonction de vitesse de cisaillement, ce qui est en accord avec la littérature [4, 5].

III.1.6. L'effet de surfactant SDS sur le comportement de PAM43

La variation de la viscosité dynamique de PAM43/SDS de différents pourcentages de SDS en fonction de vitesse de cisaillement à $T = 25^\circ\text{C}$ est présentée ci-dessous :

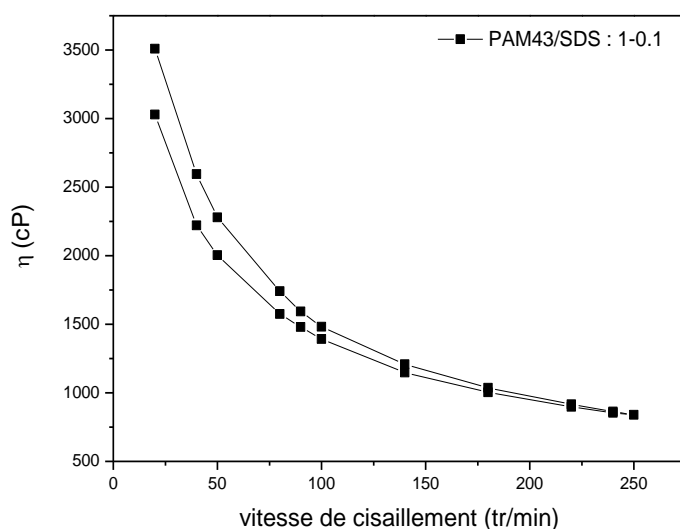


Figure 11.a : Variation de la viscosité dynamique de la solution PAM43/SDS : 1-0.1 de concentration $C=5.10^{-2}$ g/ml en fonction de la vitesse de cisaillement à $T= 25\pm 0.2$ °C

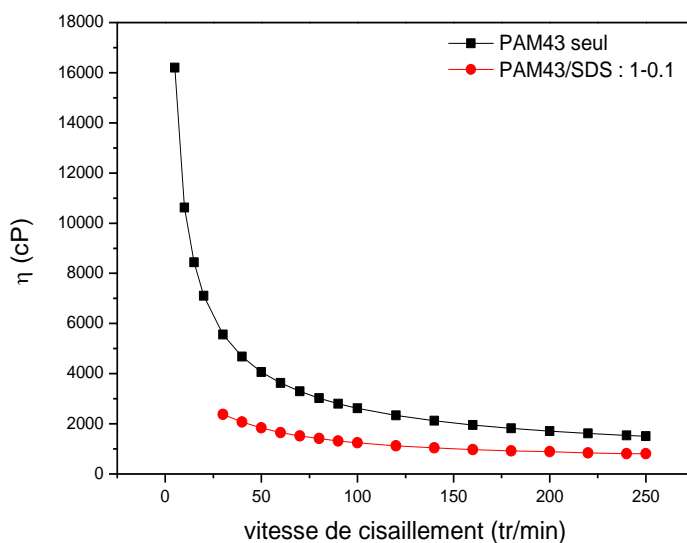


Figure 11.b : Variation de viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM43 et PAM43/SDS : 1-0.1 de concentration $C=5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.2$ °C

La figure 11.a montre la variation de la viscosité dynamique de PAM43/SDS : 1-0.1 en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^{\circ}\text{C}$. Un caractère rhéofluidifiant avec un effet thixotropique sont observés. Lorsqu'on augmente puis on diminue la vitesse de cisaillement successivement, on remarque l'effet pseudoplastique de la solution mais la viscosité

dynamique ne suit pas le même chemin initial. Cela est dû à la déstructuration des chaînes de PAM43 en présence de SDS.

La figure 11.b permet la comparaison entre le comportement de PAM43 seul et PAM43/SDS : 1-0,1. La figure montre qu'une faible quantité de SDS influe énormément sur la viscosité dynamique de PAM43. En effet, elle décroît à des faibles vitesses de cisaillement puis elle suit un plateau newtonien à des fortes vitesses de cisaillement.

Comme une première interprétation, on peut dire que l'ajout de SDS entraîne la présence des ions Na^+ qui vont neutraliser les charges de PAM43

III.1.7. Effet de la concentration de la solution sur le comportement de PAM43/SDS : 1-0,1

La variation de la viscosité dynamique des solutions de PAM43/SDS de différentes concentrations en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^\circ\text{C}$ est présentée ci-dessous :

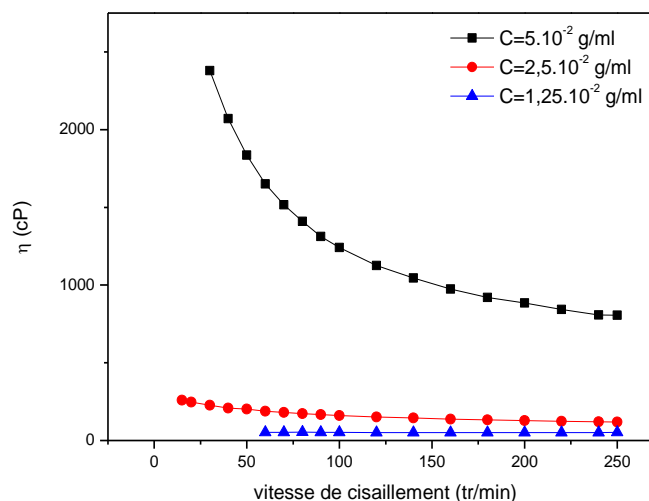


Figure 12 : Variation de la viscosité dynamique des solutions de PAM43/SDS : 1-0.1 de différentes concentrations en fonction de la vitesse de cisaillement à $T= 25\pm 0.2^\circ\text{C}$

La figure 12 montre la variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement de PAM43/SDS pour différentes concentrations de la solution. Pour tous les échantillons, un comportement typique du fluide pseudoplastique est observé avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Pour des concentrations très élevées ($C=5.10^{-2}$ g/ml), la viscosité dynamique décroît par une large pente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Par contre, pour les échantillons moins concentrés, la viscosité chute en

appliquant des faibles vitesses de cisaillement, puis elle suit un comportement newtonien à des fortes vitesses de cisaillement. Les résultats indiquent également que les viscosités dynamiques des systèmes augmentent à mesure que la concentration augmente. Cela peut être expliqué par la formation de la structure du réseau entre les chaînes de PAM43/SDS causé par des enchevêtrements inter-chaînes (apparition des interactions hydrophobes et des liaisons d'hydrogène) à des concentrations plus élevées de ce système.

III.1.8. Comparaison entre l'effet des additifs : AS, AC, CTS, NaCl et SDS sur le comportement rhéologique du PAM43

L'effet de l'addition d'AS, AC, CTS, NaCl et SDS à des fixes pourcentages sur la viscosité dynamique des solutions de PAM43 de concentration $C = 5.10^{-2}$ g/ml à $T = 25^{\circ}\text{C}$ est présentée ci-dessous :

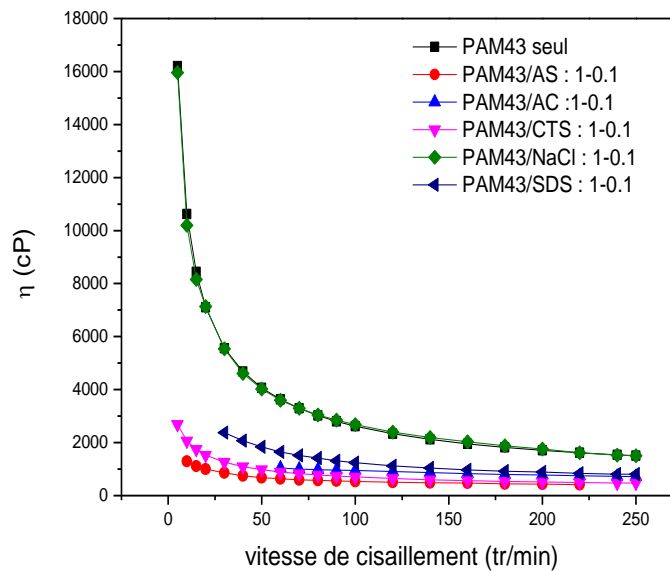


Figure 13.a : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM43, PAM43/AS, PAM43/AC, PAM43/CTS, NaCl et SDS avec un rapport de 1-0.1 et de concentration $C = 5.10^{-2}$ g/ml à $T = 25 \pm 0.4^{\circ}\text{C}$

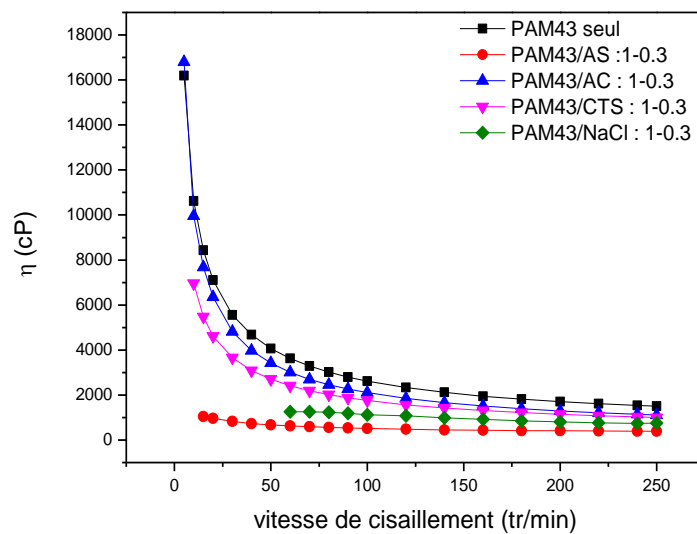


Figure 13.b : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM43/AS, PAM43/AC, PAM43/CTS et NaCl avec un rapport de 1-0.3 et de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.4^{\circ}\text{C}$

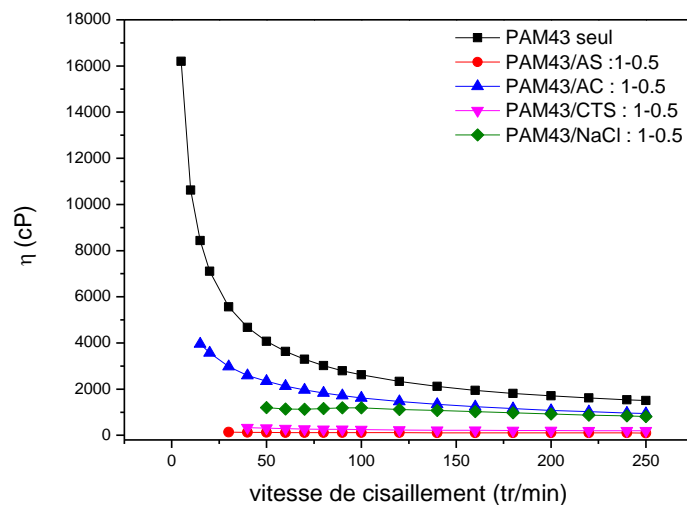


Figure 13.c : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM43, PAM43/AS, PAM43/AC, PAM43/CTS et NaCl avec un rapport de 1-0.5 et de concentration $C= 5.10^{-2}$ g/ml à $T= 25\pm 0.3^{\circ}\text{C}$

D'après les résultats des figures 13.a, b et c, on note que la viscosité dynamique du système PAM43/additif dépend à la fois de la nature et la quantité d'additif ajouté. Pour tous les systèmes étudiés, la viscosité dynamique décroît avec une légère augmentation de la vitesse de cisaillement puis elle suit un comportement newtonien à des fortes vitesses de cisaillement.

On observe que l'inclusion d'AS provoque une réduction plus importante de la viscosité dynamique de la solution de PAM43 que les autres additifs. Cette différence est dû à la présence des protons H^+ . En effet, lorsque cet acide fort se dissocie totalement dans l'eau, il libère des protons qui sont très labiles et de petite taille. Ces protons s'attirent vers les groupements négatifs de PAM43 par des interactions électrostatiques. Grâce à leur taille, ils peuvent pénétrer à l'intérieur des chaînes de PAM43 qui sont partiellement enchevêtrées pour atteindre le maximum des charges négatives. Un phénomène d'écrantage s'apparaisse et par conséquent, les chaînes de PAM43 se replient sur elle-même et prennent des conformations de volume et de dimension réduites. Par contre, on remarque que l'ajout d'AC qui est un acide faible a une faible influence sur la viscosité de PAM43 par rapport aux autres additifs. En effet, malgré la nature tricarboxylique de l'AC qui se dissocie partiellement dans l'eau en libérant 3 protons très labiles mais à cause de leur retour à l'état d'équilibre (voir les réactions dissociations de l'AC dans le chapitre précédant) un nombre limité de ces entités vont neutraliser les charges négatives de PAM43. La taille des chaînes diminue légèrement. Par conséquent, la viscosité décroît proportionnellement.

L'ajout des additifs : NaCl, CTS et le SDS entraîne la présence des ions de sodium Na^+ dans la solution de PAM43. La dissociation de NaCl dans l'eau provoque la libération des ions Na^+ qui sont moins labiles et de taille plus grande que celle des ions H^+ . Ces ions vont neutraliser les charges qui se trouvent à la surface des chaînes de PAM43, leur taille les empêchent à pénétrer à l'intérieur des chaînes enchevêtrées pour neutraliser le maximum des charges négatives. Cette action est suivie par un rétrécissement des chaînes de PAM43 et une diminution de leur rayon de giration. Par conséquent, la viscosité chute. Dans le cas de la présence du sel CTS, malgré la présence d'un grand nombre des ions Na^+ après sa dissociation dans l'eau mais il y aura une partition de ces ions entre la neutralisation des charges négatives de PAM43 et le retour à l'état initiale d'équilibre du sel et donc la viscosité dynamique de PAM43 diminue légèrement. Dans le cas de surfactant SDS, on note que l'attraction électrostatique entre les chaînes de PAM43 et le SDS n'existe pas. C'est le contre ion Na^+ qui va neutraliser les charges négatives de PAM43. En plus, on pense qu'il y a une faible interaction hydrophobe entre le SDS et le PAM43 et la création des liaisons d'hydrogène entre eux.

III. 2. Effet des additifs sur le comportement rhéologique du polyélectrolyte PAM55

III.2.1. Caractérisation rhéologique du polyélectrolyte PAM55 seul

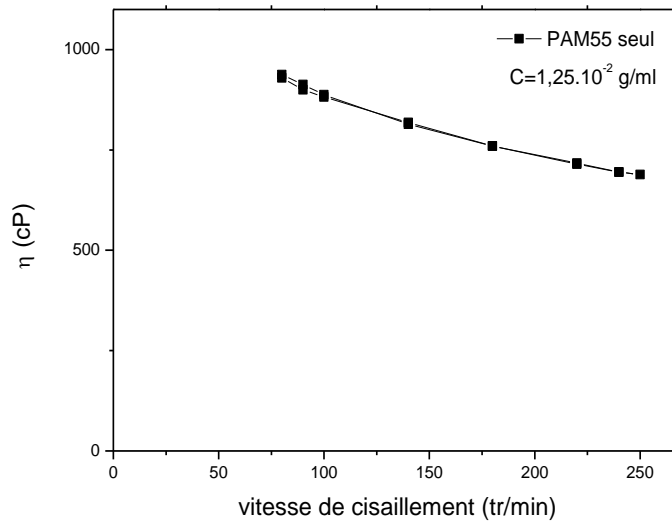


Figure 14 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement de PAM55 seul de concentration $1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml à $T = 25 \pm 0,3^\circ\text{C}$

L'évolution de la viscosité dynamique du PAM55 seul en fonction de la vitesse de cisaillement à $T = 25^\circ\text{C}$ est représentée dans la figure 14. Les résultats montrent que lorsque la vitesse de cisaillement augmente, le comportement typique rhéofluidifiant est observé. La viscosité dynamique de PAM55 diminue continuellement avec une large pente en augmentant la vitesse de cisaillement sans déstructuration de ses chaînes.

III.2.2. Caractérisation rhéologique des solutions de PAM55/AS

La variation de la viscosité dynamique de PAM55/AS de différents pourcentages d'AS en fonction de la vitesse de cisaillement à $T = 25^\circ\text{C}$ est présentée ci-dessous :

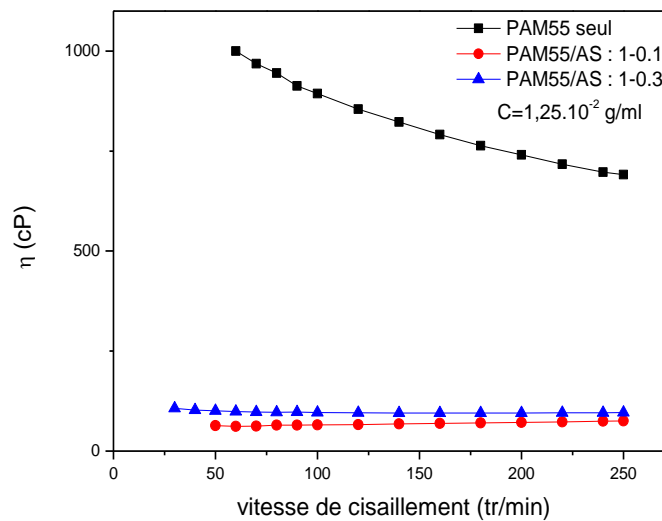


Figure 15 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM55 seul et PAM55/AS de concentration $C=1,25.10^{-2}$ g/ml pour différent pourcentage d'AS et à $T=25\pm 0.2^{\circ}\text{C}$

La figure 15 permet la comparaison entre le comportement de PAM55 seul et PAM55/AS de différents pourcentages d'AS (09,09 % et 23,07%). La figure montre une diminution considérable de la viscosité dynamique de PAM55 en présence de l'AS même en faible quantité. Cela est dû à la présence des ions H^+ très labiles qui vont neutraliser le maximum des charges négatives de PAM55. La réduction de la taille de la chaîne de PAM55 dû à un effet écrantage des charges provoque une diminution importante de la viscosité dynamique de polyélectrolyte. Par conséquent, le comportement newtonien est vu sur une plus large gamme de taux de cisaillement. Dans ce cas, on peut dire que l'ajout de l'AS supprime la viscosité et la pseudoplasticité de polyélectrolyte PAM55.

III.2.3. Caractérisation rhéologique des solutions de PAM55/AC

La variation de la viscosité dynamique de PAM55/AC de différents pourcentages d'AC en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=25^{\circ}\text{C}$ est présentée ci-dessous :

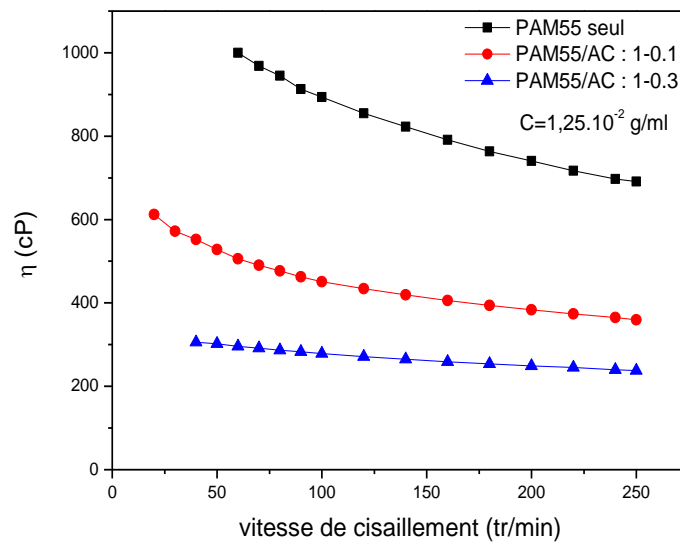


Figure 16 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM55 seul et PAM55/AC de concentration $C=1,25.10^{-2}$ g/ml pour différent pourcentage d'AC à $T=25\pm 0.3^{\circ}\text{C}$

La figure 16 permet la comparaison entre le comportement de PAM55 seul et PAM43/AC de différents pourcentages d'AC (09,09 % et 23,07%). Les résultats indiquent que la viscosité dynamique de la solution de PAM55 diminue à mesure que la concentration de l'AC ajouté augmente. En effet, en augmentant la concentration de l'AC le nombre des ions H^+ augmente proportionnellement. Les forces répulsives dans la chaîne de PAM55 diminuent suite à l'effet d'écrantage. Par conséquent, les chaînes se replient sur elle-même et la viscosité dynamique décroît.

La figure montre également un comportement rhéofluidifiant de PAM55/AS à des faibles vitesses de cisaillement suivie par un plateau newtonien à des forts vitesses de cisaillement.

III.2.4. Caractérisation rhéologique des solutions de PAM55/CTS

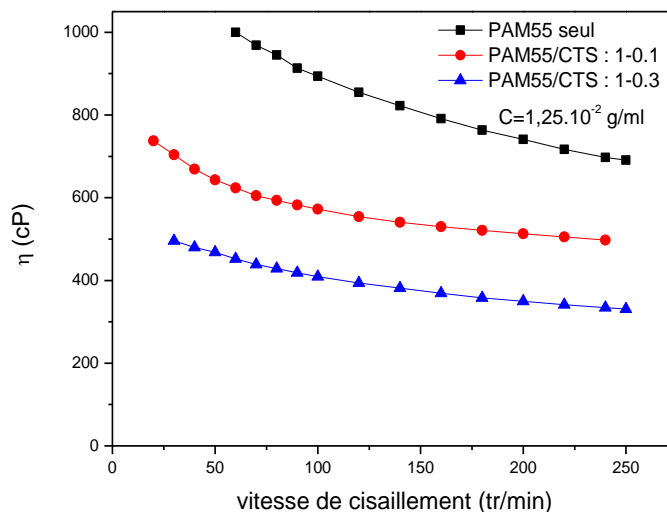


Figure 17 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM55 seul et PAM55/CTS de concentration $C=1,25.10^{-2}$ g/ml pour différent pourcentage de CTS et à $T=25\pm 0.1^{\circ}\text{C}$

La figure 17 permet la comparaison entre le comportement de PAM55 seul et PAM43/CTS de différents pourcentages de CTS (09,09 % et 23,07%). Il se trouve à partir des résultats que l'ajout de sel CTS entraîne une diminution de la viscosité dynamique de PAM55. En effet, plus la concentration de CTS augmente, plus le nombre des ions de sodium augmente par conséquent, les chaînes de polyélectrolyte prennent des conformations de volume et de dimension plus réduite suite à un effet d'écrantage et par la suite, la viscosité dynamique chute.

III.2.5. Caractérisation rhéologique des solutions de PAM55/NaCl

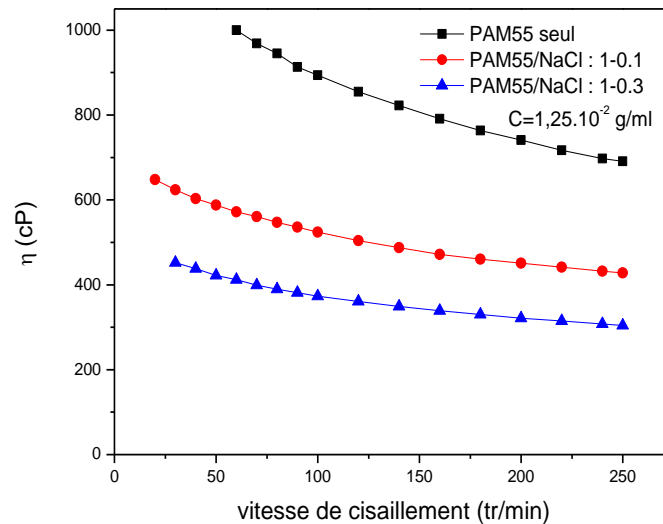


Figure 18 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM55 seul et PAM55/NaCl de concentration $C=1,25.10^{-2}$ g/ml pour différent pourcentage de NaCl et à $T=25\pm 0.1^{\circ}\text{C}$

La figure 18 permet la comparaison entre le comportement de PAM55 seul et PAM43/NaCl de différents pourcentages de NaCl (09,09 % et 23,07%). On remarque un comportement analogue à celui dans le cas précédant (effet de CTS sur le PAM55). Au fur et à mesure que la quantité de l'ion Na^+ augmente dans la solution, les forces répulsives dans la chaîne de PAM55 diminuent à la suite d'un effet d'écrantage, et la chaîne se rétrécit. Cette modification de la conformation des chaînes de polyélectrolyte PAM55 conduit à la diminution de leur viscosité dynamique.

III.2.6. Comparaison entre l'effet des additifs : AS, AC, CTS, NaCl et SDS sur le comportement rhéologique du PAM55

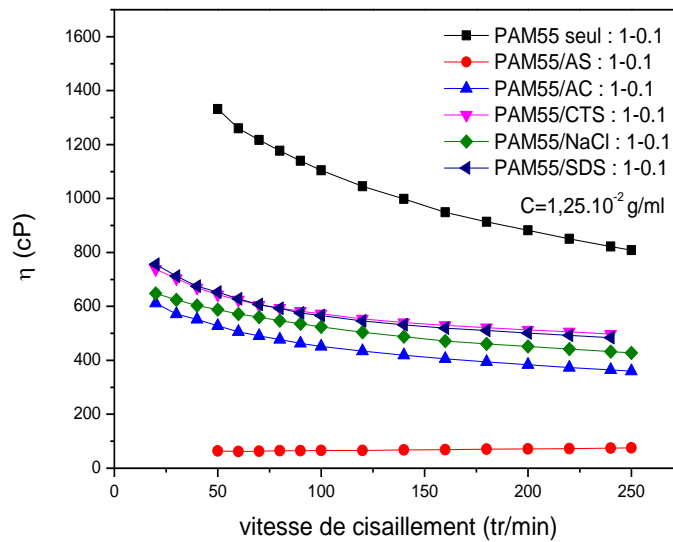


Figure 19.a : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM55 seul, PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS, PAM55/NaCl et PAM55/SDS : 1-0.1 de concentration $1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml à $T=25 \pm 0.3^\circ\text{C}$

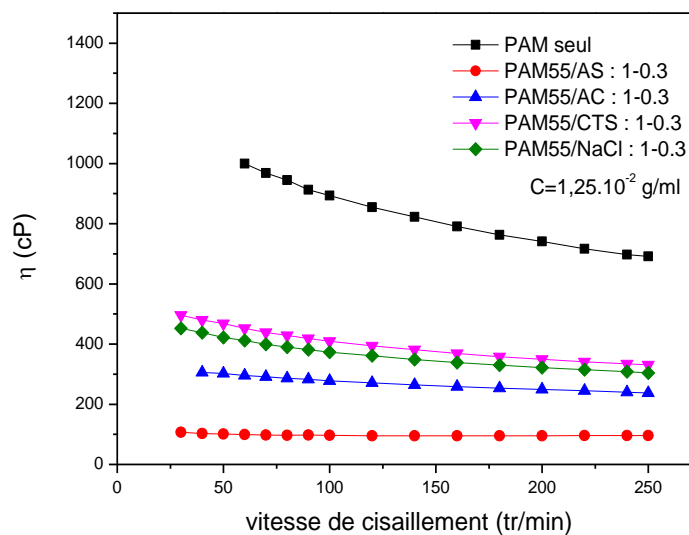


Figure 19.b : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM55 seul, PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl : 1-0.3 de concentration $1,25 \cdot 10^{-2}$ g/ml à $T=25 \pm 0.2^\circ\text{C}$

L'effet des additifs : AS, AC, CTS, NaCl et SDS sur la viscosité dynamique de PAM55 est indiqué dans la figure 19-a et 19-b. Comme dans le cas de PAM43, la présence des ions H^+ dans la solution de PAM55 améliore significativement la viscosité dynamique de notre système que ce soit l'additif l'AS ou l'AC. Dans le premier cas tous les protons libérés (suite à la dissociation totale de l'AS) participent dans la neutralisation des charges négatives de PAM55. Par contre dans le cas de l'AC une partie neutralise les charges des chaînes de PAM55, l'autre retour à l'état d'équilibre de l'acide citrique ce qui a fait la différence dans l'intervalle de la diminution de la viscosité dynamique de PAM55.

L'existence des ions de sodium entraîne également la diminution de la viscosité dynamique de PAM55 mais plus légèrement que dans le cas de la présence des ions H^+ cela est dû à leur mobilité et leur taille. Dans le cas de NaCl, tous les Na^+ participent dans la neutralisation des charges de polyélectrolyte. Par contre en présence de CTS il y a une partition des ions Na^+ entre la neutralisation des charges de PAM55 et le retour à l'état d'équilibre de sel. Dans le cas de surfactant SDS, il y a des faibles interactions d'hydrogène et hydrophobe en plus.

Les solutions PAM55 / additif : 1-0.3

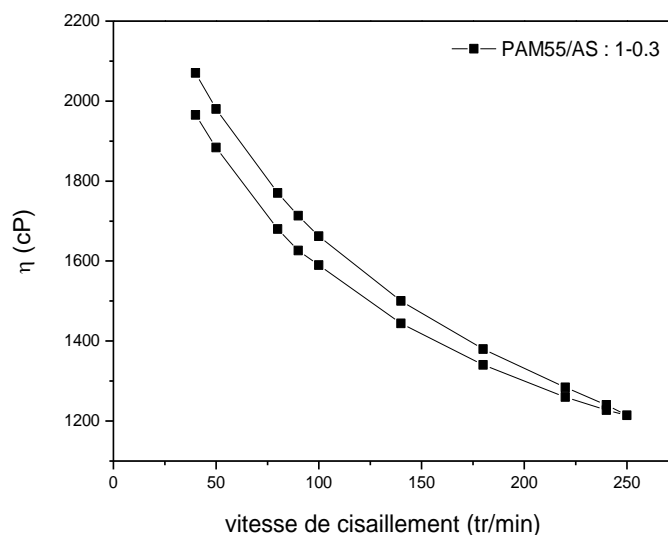


Figure 20 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement de la solution PAM55/AS : 1-0.3 de concentration $C=2,5 \cdot 10^{-2}$ g/ml à $T=25 \pm 0.3^\circ C$

Les résultats montrent un comportement rhéofluidifiant avec un effet thixotropique suite à une augmentation de la vitesse de cisaillement et la déstructuration des chaînes de PAM55/AS.

III.2.7. Effet de la concentration des solutions de PAM55/additif sur leur comportement rhéologique

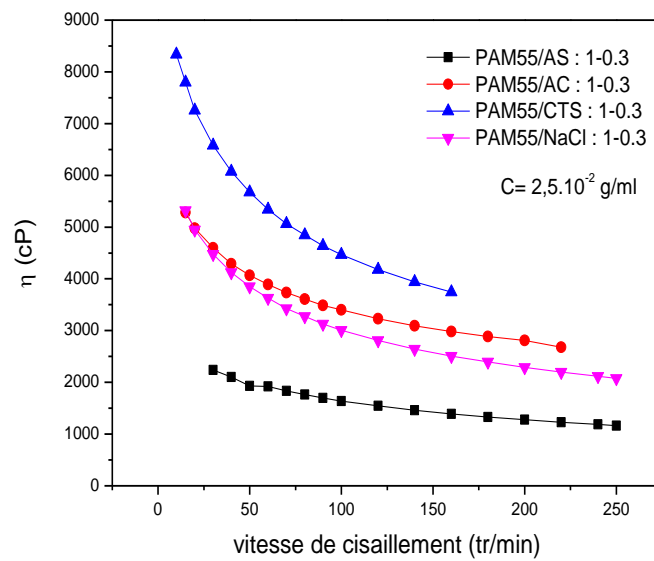


Figure 21.a : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl : 1-0.3 de concentration $2,5 \cdot 10^{-2}$ g/ml à $T = 25 \pm 0,3^\circ\text{C}$

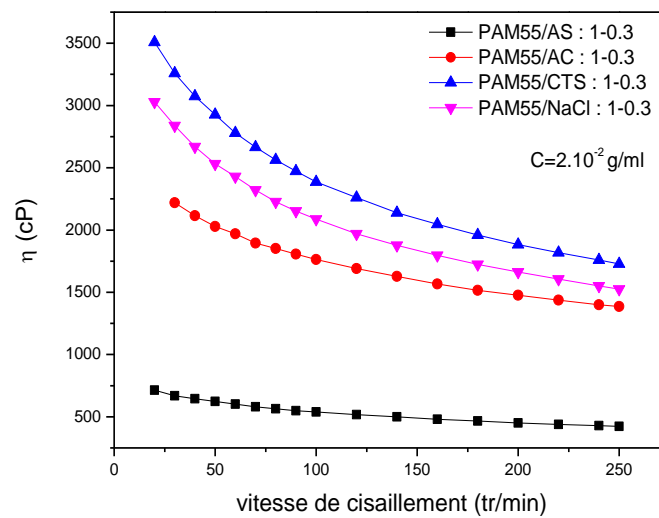


Figure 21.b : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions : PAM55/AS, PAM55/AC, PAM55/CTS et PAM55/NaCl : 1-0.3 de concentration $2 \cdot 10^{-2}$ g/ml à $T = 25 \pm 0.3^\circ\text{C}$

Les figures 19.b, 21.a et 21.b permet la comparaison entre les effets des additifs : AS, AC, CTS et NaCl à des pourcentages fixes (23,07%) en variant la concentration des solutions. Les résultats montrent que l'effet des additifs : AS, AC, CTS et NaCl sur le PAM55 démontré précédemment ne change pas en fonction de la concentration de la solution étudiée. En effet, quel que soit la concentration de la solution, l'AS diminue fortement la viscosité dynamique de PAM55. La diminution est moins considérable dans le cas de la présence de l'AC, le NaCl et le CTS successivement.

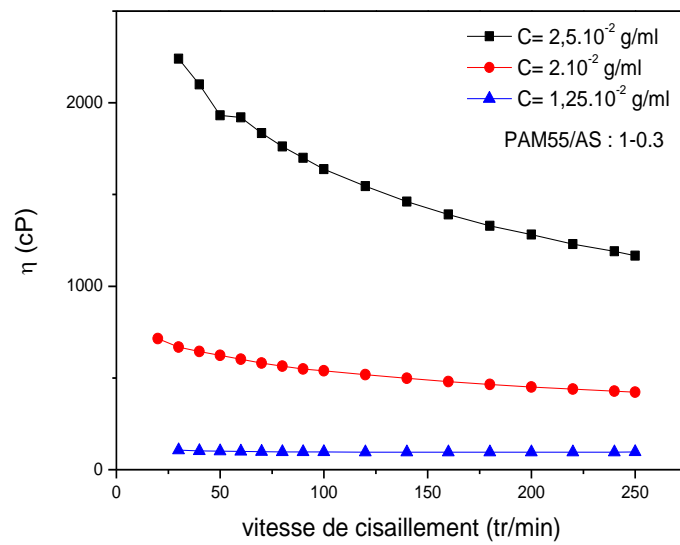


Figure 22.a : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions de PAM55/AS : 1-0.3 de différentes concentrations à $T=25\pm 0.3^\circ\text{C}$

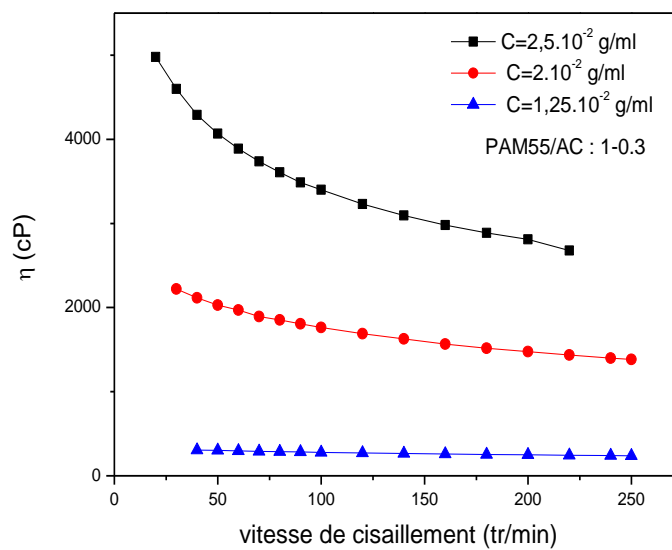


Figure 22.b : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions de PAM55/AC : 1-0.3 de différentes concentrations à $T=25\pm 0.3^\circ\text{C}$

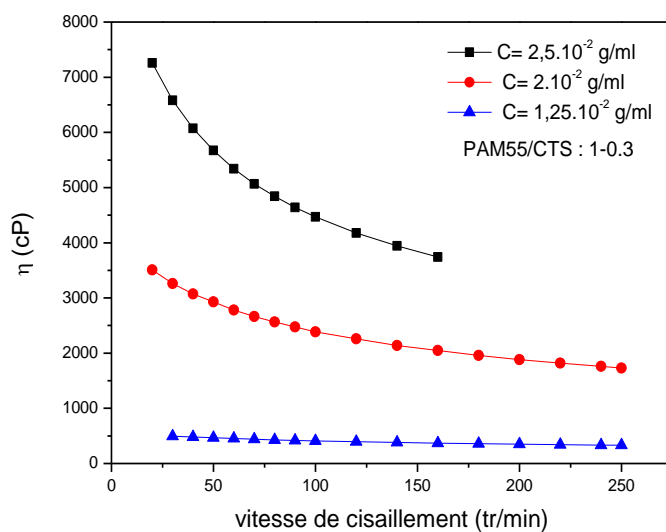


Figure 22.c : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions de PAM55/CTS : 1-0.3 de différentes concentrations à $T=25\pm 0.3^\circ\text{C}$

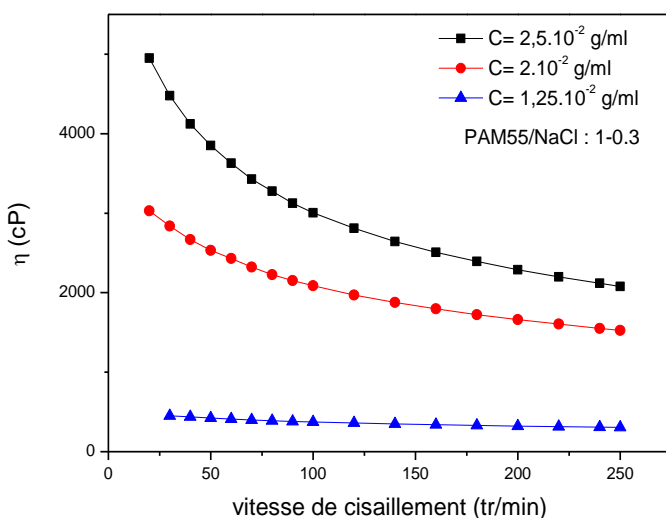


Figure 22.d : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions de PAM55/NaCl : 1-0.3 de différentes concentrations à $T=25\pm 0.2^\circ\text{C}$

Les figures 22.a, b, c et d montrent que lorsque la concentration des solutions de PAM55/additif augmente, la viscosité dynamique augmente proportionnellement quel que soit la nature de l'additif utilisé. Cela est dû à la condensation intramoléculaire des groupes

alkyles et formation des réseaux entre les chaînes de PAM55/additif suite à des enchevêtrements inter-chaînes à des concentrations plus élevées.

On note que pour des grandes concentrations de la solution PAM55 seul (cas des concentrations : 3 - 2,5 et 2 g/ml) la viscosité dynamique est très élevée de façon que le rhéomètre n'a pas pu les mentionner. Cela peut être expliqué par la structure très étendue des chaînes de PAM55 dû à la répulsion des charges négatives. Dans ce cas, la chaîne occupe plus d'espace, leur mobilité diminue donc sa viscosité augmente.

III.3. Effet de la température sur le comportement rhéologique de la solution PAM43/AS : 1-0.5

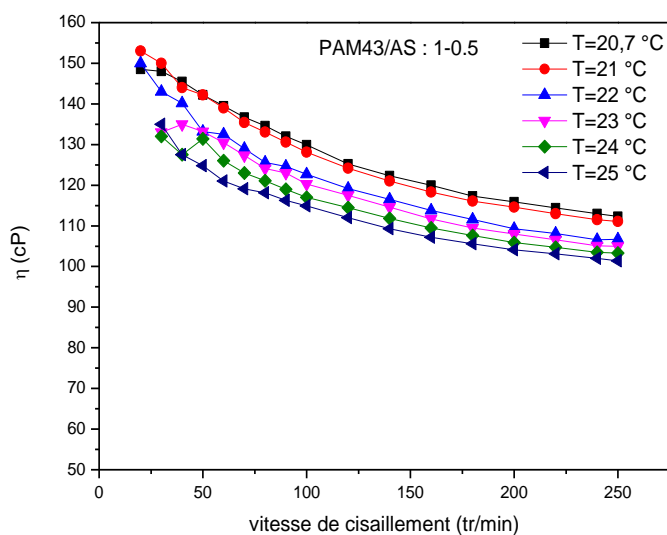


Figure 23 : Variation de la viscosité dynamique de la solution PAM43/AS : 1-0.5 en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures

Les résultats de la figure 23 montrent que la viscosité dynamique du PAM43/AS chute avec l'augmentation de la température ce qui est en accord avec la littérature.

Références

- [1] C. Mouawad, Thèse de doctorat université de Lorraine, France, (2007).
- [2] A. Samanta, A. Bera, K. Ojha, A. Mandal, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 55, 4315 (2010).
- [3] A. Mansri, L. Tennouga, B. Bouras, *J. Mater. Environ. Sci.* 5, 37 (2014).
- [4] L. Tennouga, K. Medjahed, A. Mansri, B. Bouras, B. Grassl, *Der Pharma Chemica*. 4, 1089 (2012).
- [5] Y. Feng, B. Grassl, L. Billon, A. Khoukh, J. François, *Polymer International*. 51, 939 (2002).
- [6] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *European Polymer Journal*. 43, 540 (2007).
- [7] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson, B. Grassl, *Res. Chem. Interned.* (2012).
- [8] A. Chetouani, K. Medjahed, E. Sid-Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, *Corros. Sci.* 46, 2421 (2004).



*Conclusion
Générale*

Conclusion Générale

La caractérisation physico-chimique des polyacrylamides partiellement hydrolysés PAM43 et PAM55 en présence des sels, des acides et du tensioactif a mis en évidence plusieurs comportements :

Pour la solution du PAM43 seul, les résultats ont montré que la turbidité est très élevée cela est dû à la concentration élevée de la solution qui dépasse la limite de la solubilité de PAM43 ($C_{\text{solution}} > C^*$). A cette concentration élevée les chaînes sont enchevêtrées et l'eau ne peut pas pénétrer à l'intérieur des chaînes.

- En présence de l'AS, on observe que l'ajout de cet additif influe sur la valeur de la turbidité de PAM43. Au début, elle décroît pour atteindre un minimum de l'ordre de 50 NTU à un pourcentage d'AS de 9,09 %. Cette chute est suivie par une augmentation de la turbidité en fonction de l'augmentation de la quantité d'acide ajoutée.

- Pour l'AC et le CTS : l'augmentation de la quantité ajoutée de ces deux additifs fait diminuer la turbidité et par conséquent, la solubilité de PAM43 augmente. On note que le PAM43 est plus soluble en présence de CTS que l'AC.

- Pour le NaCl : le pourcentage optimal pour atteindre un minimum de la turbidité est d'environ 23%. Au-delà de cette quantité, la turbidité de la solution PAM43/NaCl augmente. On note que l'ajout d'une petite quantité de NaCl ne solubilise pas le PAM43, c'est pour cette raison on a observé une augmentation remarquable de la turbidité de PAM43 dans le cas de 9,09 % de NaCl ajouté (saturation de la solution).

- La turbidité des solutions de PAM55/additif, suit la même allure en changeant la nature et le pourcentage d'additif. Le CTS est le meilleur additif pour solubiliser le PAM55. En revanche, la solution devient saturée en présence d'AS.

L'étude viscosimétrique a montré que :

La viscosité apparente de la solution PAM43/AS diminue avec l'augmentation de la quantité d'AS dans la solution. Par contre, en présence d'AC, la viscosité suit plusieurs variations.

Un comportement rhéofluidifiant avec un effet thixotropique remarquable est observé pour PAM43/AS. La chute est plus considérable dans le cas de PAM43/AS (1/0,5) que pour les

systèmes PAM43/AS (1/0,1) et PAM43/AS (1/0,3). Les chaînes du PAM43 qui ont une conformation étendue en absence d'AS, prennent des conformations de volume et de dimension réduites en présence d'AS. Il est clair que les chaînes de PAM43 se replient sur elles-mêmes et la viscosité dynamique chute lorsqu'on augmente la concentration d'AS et d'AC car le nombre des protons H^+ dans la solution augmente et un effet d'écrantage apparaît. Le même phénomène est observé en présence du cation Na^+ libéré dans le cas des solutions contenant le CTS, le NaCl et le surfactant SDS.

En outre, on note que la viscosité dynamique du système PAM43/additif dépend à la fois de la nature et la quantité d'additif ajouté.

L'AS se dissocie totalement dans l'eau ce qui provoque une réduction plus importante de la viscosité dynamique de la solution de PAM43 que pour les autres additifs. Par contre la dissociation partielle de l'AC qui est un acide faible a une faible influence sur la viscosité de PAM43 malgré la libération de 3 protons dû à leur retour à l'état d'équilibre.

Les additifs NaCl, CTS ou le SDC libèrent des ions Na^+ moins labiles et de taille plus grande que celle des protons cette taille les empêchent à pénétrer à l'intérieur des chaînes enchevêtrées pour neutraliser le maximum des charges négatives. Dans le cas du NaCl, la dissociation est directe et complète. Pour le CTS la libération des ions Na^+ se fait en trois étapes ce qui implique une légère diminution de la viscosité dynamique. Par contre, dans le cas de SDS, d'autres facteurs mis en jeu apparaissent tels que les interactions hydrophobes et les liaisons d'hydrogène.

L'augmentation de la concentration des solutions entraîne une augmentation des viscosités dynamiques suite à des enchevêtrements inter-chaînes en réseau (interactions hydrophobes et liaisons d'hydrogène).

L'augmentation de la température implique une diminution de la viscosité dynamique des systèmes étudiés.

La viscosité dynamique des solutions PAM55 à des grandes concentrations est très élevée. Les répartitions des charges négatives engendrent des structures très étendues des chaînes de PAM55. Dans ce cas, la chaîne occupe plus d'espace donc la mobilité diminue.

Le même effet est observé lors de l'étude de PAM55 en présence des différents additifs.

ملخص:

تم إجراء دراسة فيزيوكيميائية لبولي أكريلاميد المهدرجة جزئياً، PAM43 و PAM55 باستخدام قياس التعكر، اللزوجة والريولوجية. تم قياس التعكر واللزوجة الديناميكية في وجود حمض السلفاميك AS وحمض الستريك AC وأملاح كلوريد وسيترات الصوديوم NaCl, CTS و المركب السطحي الفعال دوديسيل كبريتات الصوديوم SDS، بتركيزات عالية ودرجة حرارة 25°م. تم قياس اللزوجة الظاهرة في وجود أحماض AS و AC. هذه القياسات أجريت بتركيزات ونسب مئوية مختلفة. أظهرت النتائج أن ذوبان PAM43 يزداد في وجود الـ AS ويتغير وفقاً لنسب المضافات الأخرى. التدفق هو ذو أهمية كبرى في حالة AS مما تؤكد الدراسة الريولوجية. تؤثر طبيعة وكمية المواد المضافة على اللزوجة الديناميكية للأنظمة المدروسة. نظراً لأن حجم Na^+ أكبر من حجم البروتونات فإن إضافة NaCl, CTS و SDS يؤدي إلى بطء انخفاض اللزوجة الديناميكية. في حالة SDS، تفاعلات هيدروفوبية (كارهة للماء) وروابط هيدروجينية تضاف إلى ذلك.

الكلمات المفتاحية: بولي الكتروليت، PAM43، PAM55، AS، AC، كلوريد الصوديوم، CTS، SDS، التعكر، التدفق، اللزوجة الديناميكية.

Résumé :

Une étude physico-chimique des polyacrylamides partiellement hydrolysés PAM43 et PAM55 a été réalisée en utilisant la turbidimétrie, la viscosimétrie et la rhéologie. La turbidité et la viscosité dynamique ont été mesurées en présence d'acide sulfamique AS, d'acide citrique AC, des sels chlorure de sodium NaCl et citrate trisodique CTS et du surfactant dodécyl sulfate de sodium SDS à concentrations élevées et température de 25°C. La viscosité apparente a été mesurée en présence de l'AS et l'AC. Ces mesures sont faites à différentes concentrations et différents rapports de pourcentage.

Les résultats montrent que la solubilité de PAM43 augmente en présence de l'AS et change en fonction des pourcentages des autres additifs. L'écoulement est plus important dans le cas de l'AS ce qui est confirmé par l'étude rhéologique. La nature et la quantité d'additif influent sur la viscosité dynamique des systèmes étudiés. Etant donné que la taille des Na^+ est plus grande que les protons, ce qui freine la chute de la viscosité dynamique. Dans le cas du SDS, des interactions hydrophobes et des liaisons hydrogène s'ajoutent.

Mots clés : polyélectrolyte, PAM43, PAM55, AS, AC, NaCl, CTS, SDS, turbidité, écoulement, viscosité dynamique.

Abstract :

A physico-chemical study of partially hydrolyzed polyacrylamides PAM43 and PAM55 was performed using turbidimetry, viscometry and rheology. Turbidity and dynamic viscosity were measured in the presence of AS and AC acids, NaCl and CTS salts and SDS surfactant at high concentrations and at T= 25 °C. The apparent viscosity was measured in the presence of AS and AC. These measurements are made at different concentrations and percentage ratios.

The results show that the solubility of PAM43 increases in the presence of AS and changes according to the percentages of the other additives. The flow is more important in the case of AS, which is confirmed by the rheological study. The nature and amount of additive affect the dynamic viscosity of the studied systems. Since the size of the Na^+ is larger than the protons, which slows down the drop in the dynamic viscosity. In the case of SDS, hydrophobic interactions and hydrogen bonds are added.

Key words: polyelectrolyte, PAM43, PAM55, AS, AC, NaCl, CTS, SDS, turbidity, flow, dynamic viscosity.