

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
"HOUARI BOUMEDIENE"
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Macromoléculaire**

Par : **M^{lle} BRIKI HAYET**

Sujet :

**SYNTHESE ET HYDROLYSE DU POLYACRYLAMIDE.
EFFET DE LA COMPLEXATION PAR LES IONS
MÉTALLIQUES BIVALENTS**

Soutenu publiquement le 09 /04 /2013, devant le jury composé de:

Mr Akretche Djamel	Professeur à l'USTHB	Président
Mr Metref Farid	Professeur à l'USTHB	Directeur de Mémoire
Mr Boufatit Makhoulf	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme Diebbar Safia	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme Ouled Daoud Fatima	Maître de Conférences A	Examinatrice

Avant propos

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour atteindre ce but.

La réalisation du travail de ce mémoire a été effectuée au Laboratoire des Matériaux Polymères, de la faculté de chimie (USTHB) sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur Metref farid. Je le remercie et lui exprime toute ma gratitude de m'avoir dirigé au cours de ces trois années. Ses conseils précieux et sa disponibilité m'ont guidé et éclairé tout au long de ce travail.

J'exprime mes remerciements et ma reconnaissance à Monsieur Akretche Djamel Eddine Professeur à l'USTHB qui m'a fait un grand honneur d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Boufatit Makhlouf, Professeur à la faculté de chimie (USTHB) et à Mesdames Djebbar Safia et Ould-Daoud Fatima Professeur et Maître de Conférences A à la faculté de chimie (USTHB), pour leur acceptation d'être membre du jury afin d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier vivement Madame Arous Naima Maître Assistante A à la faculté de chimie et membre du laboratoire des matériaux polymères pour son aide et ses conseils précieux.

Un grand merci à Madame Berdous Ines pour les analyses de potentiométrie et de conductimétrie.

Enfin, j'aimerais adresser mes remerciements à tous mes amis et collègues du Laboratoire des Matériaux Polymères qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents :

Abdelkader et Zoulikha.

*Je les remercie pour leur compréhension,
leur confiance et surtout pour tout le soutien
qu'ils m'ont toujours témoigné pendant mes études.*

Mon très cher frère :

Mohamed et sa femme Meriemme

Mes très chères sœurs

Ratiba, Samra(Berkahoum) et Samia

*Son oublier **Manel et Abdou***

A mes très chères amies:

Samia, Isma, Zoubida, Sara, Samira

*Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans
la réalisation de ce travail*

Sommaire

Titre	page
Introduction	1
I- Partie Théorique	
I-1- Hydrolyse du polyacrylamide.....	4
I-1-1- Hydrolyse en milieu neutre.....	4
I-1-2- Hydrolyse en milieu acide.....	4
a- En milieu acide fort.....	4
b- En milieu acide faible.....	4
I-1-3- Hydrolyse du polyacrylamide en milieu basique	5
I-1-4- Hydrolyse du polyacrylamide en milieu catalytique de base.....	5
I-2- Polyélectrolyte.....	5
I-2-1-La longueur de Bjerrum.....	7
I-2-2-Le paramètre de densité de charge.....	7
I-2-3- Comportement viscosimétrique des polyélectrolytes en solution.....	8
a- Cas des polymères non ioniques.....	8
b- Cas des polyélectrolytes.....	10
c- Détermination de la viscosité intrinsèque des polyélectrolytes.....	10
d- Rôle du solvant.....	11
d-1- Polyélectrolyte hydrophile.....	11
d-2- Polyélectrolyte hydrophobe.....	11
I-3- Spectrométrie électronique d'absorption.....	11
I-4- Potentiométrie.....	12

II- Partie Expérimentale	
II-1- Produits utilisés :.....	13
II-2- Méthodes Expérimentales.....	13
II-2-1- Purification de l'acrylamide.....	13
II-2-2- Polymérisation de l'acrylamide.....	14
II-2-3- Hydrolyse du polyacrylamide.....	15
II-2-4- Complexation du polyacrylamide.....	16
II-3- Caractérisations et techniques utilisées.....	16
II-3-1-Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR).....	16
II-3-2- Analyse par viscosimétrie.	16
II-3-3- Spectrométrie électronique d'absorption Ultraviolette (UV)-Visible.....	17
II-3-4- Thermogravimétrie (ATG).....	17
II-3-5- Potentiométrie ou Dosage potentiométrique.....	18
II-3-6- Conductimétrie.....	18
III- RESULTATS ET DISCUSSION	
III-1-Caractérisation par FTIR.....	19
III-1-1- Caractérisation du polyacrylamide non-hydrolysé PAAM1 et PAAM2.....	19
III-1-2- Caractérisation des polymères polyacrylamide hydrolysé PAAMH1 et PAAMH2.....	20
III-1-3- Caractérisation du polyacrylamide complexé PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu...	24
III-1-4- Caractérisation du polyacrylamide complexé PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni...	27
III-2-Caractérisation par Viscosimétrie	31
III-2-1- Caractérisation des polyacrylamide neutres PAAM1 et PAAM2.....	31
- Détermination des viscosités intrinsèques.....	32
- Détermination des masses moyennes viscosimétriques M_w	32
- Détermination du degré de polymérisation.....	33
III-2-2- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2.....	33
III-3 Etude par spectroscopie Ultra-violette-Visible (UV-Visible).....	35
III-3-1- Caractérisation des polyacrylamides complexés PAAM1-Cu et PAAM2-Cu...	35
III-3-2- Caractérisation des polyacrylamides complexés PAAM1-Ni et PAAM2-Ni...	36
III-3-3- Caractérisation des polyacrylamides complexés PAAMH1-Cu et	

PAAMH2-Cu.....	37
III-3-4- Caractérisation des polyacrylamides complexés PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni.....	38
III-4 Etude par Thermogravimétrie (ATG).....	40
III-4-1- Caractérisation des polyacrylamides neutres PAAM1 et PAAM2.....	40
III-4-2- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2.....	42
III-5- Potentiométrie	44
III-5-1- Caractérisation des polyacrylamides neutres PAAM1, PAAM2 et hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2.....	44
III-5-2- Caractérisation du PAAM1 et du PAAM2 complexés par les ions Cu^{2+}	45
III-5 -3- Caractérisation du PAAM1 et du PAAM2 complexés par les ions Ni^{2+}	46
III-5 -4- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés et complexés PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu.....	47
III-5 -5- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés et complexés PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni.....	48
III-5 -6- Stabilité relative des complexes.....	49
III-5 -7- Détermination des constantes d'acidité des polymères par dosage acido-basique par la soude (0.1N).....	50
III-6- Conductimétrie.....	51
III-6-1- Caractérisation des polyacrylamides neutres PAAM1 et PAAM2.....	51
III-6-2- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2.....	52
IV- Conclusion.....	55

Liste des tableaux

Tableaux	Légendes	Pages
I	Les conditions de synthèse du polyacrylamide selon la référence.....	15
II	Les conditions expérimentales utilisées dans l'hydrolyse de PAAM1 et PAAM2....	15
III	Bandes et Pics caractéristiques des polyacrylamides neutres PAAM.....	19
IV	Bandes et Pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysés PAAMH.....	21
V	Bandes et Pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysés et complexés PAAMH-Cu.....	24
VI	Bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysés et complexés PAAMH-Ni.....	28
VII	Les viscosités intrinsèques caractéristiques des différents polymères.....	32
VIII	Résultats d'analyses UV-Visible des polymères complexés PAAMH1-Cu, PAAMH2-Cu, PAAM1-Ni et PAAM2-Ni.....	40
IX	Résultats de l'analyse thermogravimétrique des polyacrylamides PAAM1 et PAAM2 avant séchage.....	41
X	Résultats de l'analyse thermogravimétrique des polyacrylamides PAAM1 et PAAM2 après séchage.....	42
XI	Résultats de l'analyse thermogravimétrique des polyacrylamides PAAMH1 et PAAMH2 avant séchage.....	43
XII	Résultats de l'analyse thermogravimétrique des polyacrylamides PAAMH1 et PAAMH2 après séchage.....	44
XIII	Constantes d'acidité des ligands PAAMH1 et PAAMH2.....	51
XIV	Préparation et conductivités des solutions polymériques de types PAAM1-HCl et PAAM2-HCl.....	52
XV	Préparation et conductivités des solutions polymériques de types PAAMH1-HCl et PAAMH2-HCl.....	53

Liste des figures

Figures	Légendes	Pages
1	Spectres FTIR du PAAM1 et PAAM2 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}	19
2	Spectres FTIR du PAAMH1 et PAAMH2 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}	21
3	Spectres FTIR du PAAM1 et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}	23
	3a: Spectres FTIR du PAAM1 et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-2500 cm^{-1}	23
	3b: Spectres FTIR du PAAM1 et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1900-1300 cm^{-1}	23
	3c: Spectres FTIR du PAAM1 et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1230-400 cm^{-1}	23
4	Spectres FTIR du PAAM2 et PAAMH2 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}	23
5	Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}	24
6	Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}	26
	6a: Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-2656 cm^{-1}	26
	6b: Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1862-1267 cm^{-1}	26
	6c: Spectres FTIR du PAAMH1 et PAAMH1-Cu dans le domaine des nombres d'ondes 12300-400 cm^{-1}	26
7	Spectres FTIR du PAAMH2-Cu et PAAMH2 dans le domaine des nombres	

	d'ondes 4000-400cm ⁻¹	27
8	Spectres FTIR du PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400cm ⁻¹	27
9	Spectres FTIR du PAAMH1et PAAMH1-Ni dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400cm ⁻¹	29
	9a: Spectres FTIR du PAAMH1-Ni et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-2500cm ⁻¹	29
	9b: Spectres FTIR du PAAMH1-Ni et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1900-1300cm ⁻¹	30
	9c: Spectres FTIR du PAAMH1-Ni et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1300-400cm ⁻¹	30
10	Spectres FTIR du PAAMH2 et PAAMH2-Ni dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400cm ⁻¹	30
11	Evolution de la viscosité réduite des solutions aqueuses de PAAM1 en fonction de la concentration à 25°C.....	32
12	Evolution de la viscosité réduite des solutions aqueuses de PAAM2 en fonction de la concentration à 25°C.....	32
13	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des solutions aqueuses de PAAMH1	34
14	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des solutions aqueuses de PAAMH2.....	34
15	Evolution de la viscosité réduite de la solution aqueuse du PAAMH1 en fonction de la racine carrée de la centration.....	34
16	Evolution de la viscosité réduite de la solution aqueuse du PAAMH2 en fonction de la racine carrée de la concentration.....	34
17	17a: Spectre UV-Visible de l'ion Cu ⁺² et du complexePAAM1-Cu en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.....	35
	17b: Spectre UV-Visible de l'ion Cu ⁺² et du complexe PAAM1-Cu en milieu aqueux dans le domaine 600-900 nm.....	35
18	18a: Spectre UV-Visible de l'ion Cu ⁺² et du complexe PAAM2-Cu en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.....	35
	18b: Spectre UV-Visible de l'ion Cu ⁺² et du complexe PAAM2-Cu en milieu aqueux dans le domaine 600-900 nm.....	35

19	19a: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{+2} et du complexe PAAM1-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.....	36
	19b: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{+2} et du complexe PAAM1-Ni en milieu aqueux dans le domaine 550-850 nm.....	36
20	Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{+2} et du complexe PAAM2-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.....	37
21	21a: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAMH1-Cu en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.....	38
	21b: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAMH1-Cu en milieu aqueux dans le domaine 600-900 nm.....	38
22	22a: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAMH2-Cu en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.....	38
	22b: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAMH2-Cu en milieu aqueux dans le domaine 600-900 nm.....	38
23	23a: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{+2} et du complexe PAAMH1-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.....	39
	23b: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{+2} et du complexe PAAMH1-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-500 nm.....	39
24	Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{+2} et du complexe PAAMH2-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.....	39
25	25a: Variation en % de la perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAM1et PAAM2.....	40
	25b: Dérivées premières des courbes de perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAM1et PAAM2.....	40
26	26a: Variation en % de la perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAM1et PAAM2 séchés à 150°C pendant 16h...	41
	26b: Dérivées premières des courbes de perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAM1et PAAM2 séchés à 150°C pendant 16h.....	41
27	27a: Variation en % de la perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAMH1et PAAMH2.....	42
	27b: Dérivées premières des courbes de perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide hydrolysés PAAMH1et PAAMH2.....	43

28	28a: Variation en % de la perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 séchés à 150°C pendant 16h....	43
	28b: Dérivées premières des courbes de perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 séchés à 150°C pendant 16h.....	43
29	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM1 et du PAAMH1 en fonction du volume de NaOH (0,01N).	45
30	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM2 et du PAAMH2 en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	45
31	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM1 seul et en présence d'ions Cu^{+2} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	45
32	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM2 seul et en présence d'ions Cu^{+2} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	45
33	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM1 seul et en présence d'ions Ni^{+2} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	46
34	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM2 seul et en présence d'ions Ni^{+2} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	46
35	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH1 seul et en présence d'ions Cu^{+2} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	47
36	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH2 seul et en présence d'ions Cu^{+2} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	47
37	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH1 seul et en présence d'ions Ni^{+2} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	48
38	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH2 seul et en présence d'ions Ni^{2+} $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	48
39	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM1 seul et en présence des ions Cu^{+2} et Ni^{2+} $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	49
40	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH1 seul et en présence des ions Cu^{+2} et Ni^{2+} $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en fonction du volume de NaOH (0,01N)	49
41	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM2 seul et en présence des ions Cu^{+2} et Ni^{2+} $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en fonction du volume de NaOH (0,01N).....	50
42	Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH2 seul et en présence des ions Cu^{+2} et Ni^{2+} $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en fonction du volume de NaOH (0,01N)	50

43	Détermination de la constante d'acidité des PAAMH1-H ⁺ PAAMH2-H ⁺ par dosage acido-basique par la soude 0.1N.....	50
44	variation de la conductivité des solutions (1 g/L) de PAAM1 en fonction de la concentration de HCl.....	51
45	variation de la conductivité des solutions (1 g/L) de PAAM2 en fonction de la concentration de HCl.....	51
46	variation de la conductivité des solutions (1 g/L) de PAAMH1 en fonction de la concentration de HCl.....	53
47	variation de la conductivité des solutions (1 g/L) de PAAMH2 en fonction de la concentration de HCl.....	53
48	Variation de la conductivité du PAAMH1 protoné en fonction du volume de NaOH 0,1N.....	54
49	Variation de la conductivité du PAAMH2 protoné en fonction du volume de NaOH 0,1N.....	54

Liste des images

Images	Légendes	Pages
1	L'acrylamide avant la purification.....	13
2	L'acrylamide après la purification.....	13
3	montage de polymérisation.....	14
4	La précipitation de PAAM dans le méthanol.....	15
5	Le PAAM juste après la précipitation dans le méthanol.....	15
7 et 8	Montage du viscosimètre.....	17
9	l'appareil de l'ATG.....	18

Introduction

Introduction

Le polyacrylamide est un polymère amorphe et hydrosoluble. Un très grand intérêt lui est accordé dans les domaines médical, agricole, industriel et environnemental [1-3]. Un grand nombre de travaux de recherche fondamentale et appliquée est entrepris pour optimiser ses propriétés qui sont attrayantes [4]. Comme le polyacrylamide est un polymère non toxique, il est utilisé dans les domaines, médical comme hydrogels et agents antibactériens [5-7], chimique comme catalyseurs [8], des matériaux biomédicaux [9] des substances synthétiques bioactives comme porteur [10], de l'agriculture pour le ralentissement de l'érosion du sol [11], de l'environnement comme source d'azote et de carbone lors de sa dégradation dans les sols [12], de l'industrie du papier pour augmenter sa résistance à l'humidité, du traitement des eaux, dont l'extraction est basée sur sa capacité de fixer les solides dans les suspensions aqueuses [3,13-15]. Enfin le polyacrylamide (neutre ou hydrolysé) est aussi utilisé comme agent épaississant dans la récupération assistée du pétrole brute, quand de grandes quantités de ce dernier demeurent emprisonnées dans les roches [16-19].

Mais le défi majeur que doit relever la société actuelle, c'est de faire face aux problèmes majeurs liés à la pollution de l'environnement [20-22].

La contamination des eaux par des polluants métalliques issus de l'activité industrielle constitue un sérieux problème environnemental. L'utilisation de matériaux fixateurs pour la décontamination de ces eaux est une des techniques les plus rentables [23-24].

La présence de grandes concentrations de métaux dans les eaux issues des rejets industriels, représente un vrai défi pour l'environnement. Les métaux utilisés sont des métaux dits lourds, cette appellation est classiquement utilisée dans le cas des ions métalliques présents dans l'eau et qu'il convient d'éliminer avant usage ou rejet dans la nature (eaux fluviales). C'est pourquoi les réglementations limitent leurs concentrations dans les effluents des industries. Ils correspondent aux éléments ayant une densité supérieure à 500 Kg. m⁻³ parmi lesquels on peut citer: les métaux de transition comme le cadmium (Cd), le zinc (Zn), le mercure (Hg) et le nickel (Ni) qui sont très toxiques.

Le nickel est un métal blanc argenté, dur, malléable, ductile et résistant à la corrosion. C'est une substance que l'on retrouve dans le milieu naturel, essentiellement dans les minerais sulfurés et dans les minéraux silicatés, mais aussi dans le charbon et dans le pétrole. Dans l'environnement, le nickel est surtout combiné à l'oxygène (oxydes) et au soufre (sulfures). Le

nickel, qui représente 0,009% de la croûte terrestre, peut être rejeté dans l'air par des activités humaines ou des phénomènes naturels, comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêts et la combustion du pétrole. Il est utilisé dans la production d'acier inoxydable et de différents alliages. Il est souvent utilisé comme une couche protectrice pour les autres métaux. Il est aussi un catalyseur pour l'hydrogénation des huiles végétales. On retrouve ce métal dans de nombreux objets courants, comme les ustensiles inoxydables, les pièces de monnaie et les piles rechargeables. Sa forme la plus courante est le Ni (II).

Le cuivre entre dans la fabrication de tissus, de conducteurs et fils électriques, d'appareils et tuyaux de plomberie, de pièces de monnaie et d'ustensiles de cuisine. Il peut s'introduire dans l'eau par dissolution des minerais de cuivre ou par les déchets minéraux de la production du cuivre. Ses états d'oxydation sont: cuivre (0) dans le métal, cuivre (I) dans les composés cuivreux, cuivre (II) dans les composés cuivriques, cuivre (III) et cuivre (IV). Les espèces du cuivre (I) et cuivre (II) sont les plus courantes. Le cuivre forme des complexes avec les chlorures et il se précipite à pH 6 pour une concentration supérieure à 600 ppm.

L'eau est considérée comme la source principale du cuivre dans le corps humain. Le cuivre est un oligoélément indispensable à la croissance des plantes et des animaux. Chez l'être humain, il favorise la production de l'hémoglobine. Chez les plantes, il joue un rôle particulièrement important dans la production de graines et dans la résistance aux maladies. Cependant, en grande concentration, le cuivre peut endommager le foie, détériorer les poumons et les globules rouges.

L'être humain ingère le cuivre à partir de différentes sources, dont l'eau potable et la nourriture, qui représentent environ 85% du cuivre que nous absorbons. Néanmoins, le cuivre et le nickel contenus dans les eaux de rejet peuvent constituer un danger pour la vie aquatique. Afin d'éviter la pollution des cours d'eau par ces métaux, nous avons pensé à préparer un polymère pouvant piéger ces métaux par une réaction de complexation. A cet effet, nous avons opté pour la modification du polyacrylamide pour élargir son domaine d'utilisation, soit par un simple traitement thermique ou chimique pour l'obtention d'un polyacrylamide partiellement hydrolysé.

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé, caractérisé des polyacrylamides de différentes masses puis hydrolysé par effet thermique en milieu neutre à 90°C. Les polyacrylamides neutres et hydrolysés sont ensuite complexés par les ions métalliques bivalents Cu^{2+} et Ni^{2+} en solution aqueuse. Ces dernières ont été ensuite analysées par différentes techniques telles que :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
- La viscosimétrie (type capillaire Ubbelohde)
- La spectroscopie UV-Visible
- La Thermogravimétrie (ATG)
- Le dosage potentiométrique par une solution aqueuse de soude NaOH de concentration 0,01M
- La Conductimétrie.

Partie théorique

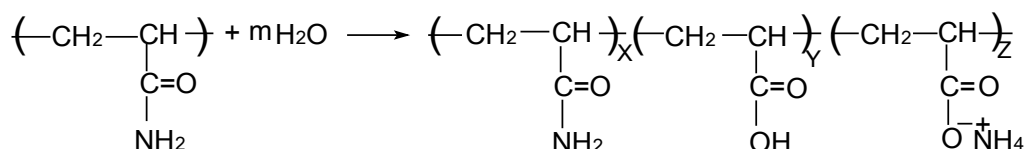
I- Partie Théorique

I-1- Hydrolyse du polyacrylamide:

Plusieurs études [25- 39] ont montré que l'hydrolyse du polyacrylamide peut conduire à différents types de chaînes polymériques. La nature de ces dernières dépend des milieux dans lesquels ont été réalisées les réactions d'hydrolyse. Dans ce qui suit nous allons identifier les polymères de polyacrylamides hydrolysés obtenus dans les milieux aqueux acide, neutre et basique.

I-1-1- Hydrolyse du PAAM en milieu neutre:

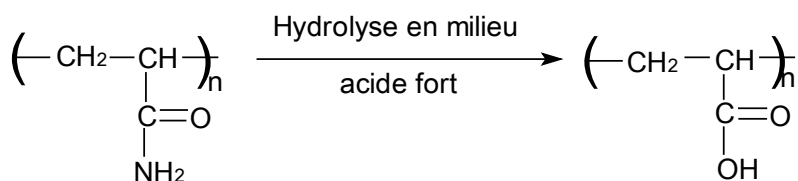
En milieu neutre l'hydrolyse du polyacrylamide conduit à un terpolymère où nous retrouvons sur une même chaîne polymérique trois types de groupements : amides, acides carboxyliques et carboxylates.



I-1-2- Hydrolyse du PAAM en milieu acide :

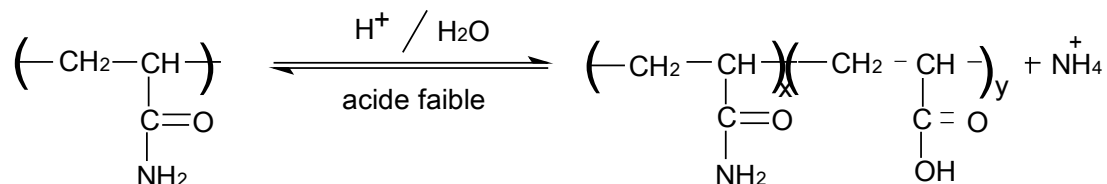
a- En milieu acide fort :

La réaction conduit à la formation du polyacide acrylique de type :

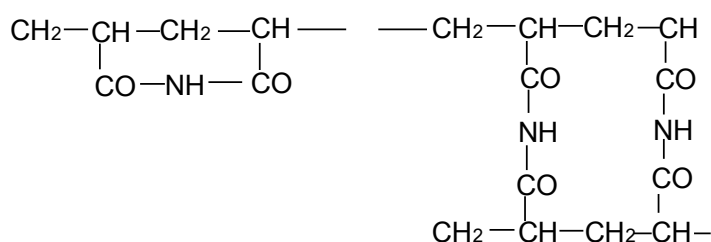


b- En milieu acide faible :

La réaction d'hydrolyse conduit à un copolymère de type :

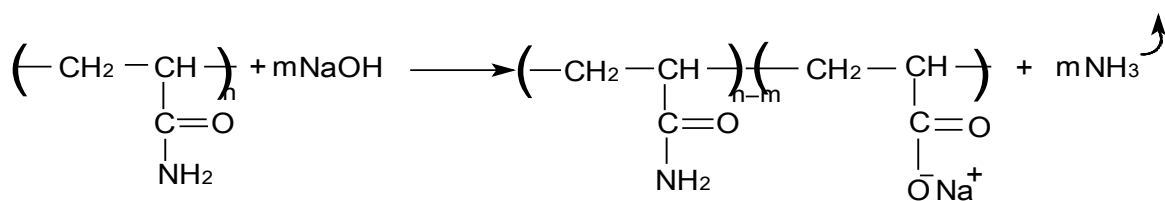


L'hydrolyse en milieu acide du PAAM est généralement accompagnée par imidization intra et intermoléculaire qui donne les structures suivantes:



I-1-3- Hydrolyse du PAAM en milieu basique :

En milieu basique l'hydrolyse conduit au copolymère suivant :



I-1-4- Hydrolyse du PAAM en milieu catalytique de base (alcalis, les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins, etc....) :

L'hydrolyse du PAAM, en présence de catalyseurs de base (alcalis, les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins, etc....) conduit à des copolymères statistiques entre monomères d'acrylamide et de carboxylate.

I-2- Polyélectrolyte :

Les polyélectrolytes sont des composés macromoléculaires possédant des fonctions ionisables. Généralement, les polyélectrolytes sont étudiés en phase aqueuse. Leurs comportements en solution sont différents de celui des polymères neutres. Ils sont des polymères flexibles ou rigides et ils portent des charges positives (+) ou négatives (-).

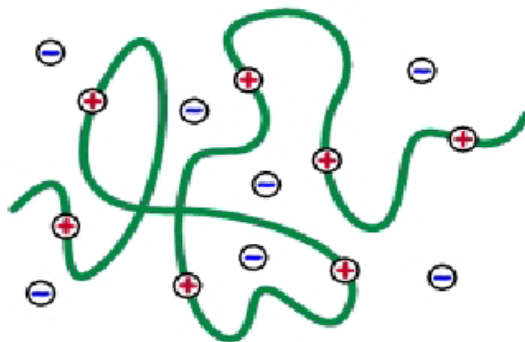
La présence de charges de même signe sur la chaîne macromoléculaire entraîne des phénomènes de répulsion.

Le polymère peut présenter des propriétés acides ou basiques plus ou moins marquées. Donc selon la nature des contre ions, on distingue principalement les types de polyélectrolytes suivants :

- Les polyélectrolytes anioniques: lorsque les charges se dissocient, il se forme un polymère de charge négative, on l'appelle polyanion et un grand nombre de cations simples qui sont les contre-ions, se dispersent dans la solution.
- Les polyélectrolytes cationiques: se dissocie pour former un polycation et les contre-ions sont alors des anions simples.

En solution ces macromolécules sont dissociées en macro-ions (poly-ions) et contre ions (petits ions) de charges opposées permettant l'électroneutralité du système. Une solution de polyélectrolyte même très diluée doit être considérée comme un ensemble de régions concentrées où subsistent de fortes interactions. Comme pour les électrolytes, il existe des Polyélectrolytes faibles tels que l'acide polyacrylique, le polyvinylpyridine, et des polyélectrolytes forts tels que le poly (acrylate de sodium) etc.

Puisque les polymères sont des molécules composées d'un grand nombre de monomères et lorsque ces monomères sont chargés positivement ou négativement donc on peut parler de polyélectrolyte [40-39]



Structure de polyélectrolyte : (poly-ion et contre-ion)

Les polyélectrolytes sont caractérisés par de nouveaux paramètres électrostatiques tels que le taux de charge “ f ” qui représente le rapport entre la taille d’un monomère “ a ” et la distance entre deux charges successives le long de la chaîne “ b ” :

$$f = \frac{a}{b}$$

I-2-1- La longueur de Bjerrum [44]:

Le comportement des systèmes chargés est gouverné par deux caractéristiques tout d’abord le potentiel coulombien de portée infinie ($\frac{1}{r}$), ensuite la condition d’électroneutralité qui impose la présence d’au moins deux espèces ioniques. La longueur de Bjerrum est la distance à laquelle l’interaction de Coulomb entre deux charges non écrantées est égale à l’énergie thermique. C’est la distance minimale entre deux charges ; la distance au-delà de laquelle l’interaction électrostatique entre deux charges élémentaires devient inférieure à l’énergie thermique KT .

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 K_B T}$$

Dans l’eau, à 20°, $l_B = 0.71$ nm

I-2-2- Le paramètre de densité de charge :

Le paramètre de densité de charge “ ξ ” ou paramètre de Manning [45,46] est défini comme le rapport entre la longueur de **Bjerrum** “ l_B ” et la distance “ b ” entre deux sites ioniques successifs sur la chaîne de polymère.

$$\xi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 K_B T b} = \frac{l_B}{b}$$

e : charge de l’électron

ϵ_r : constante diélectrique relative ($\epsilon_r=78.5$ pour H_2O à 25° C)

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide

K_B : constante de Boltzmann

T : température

b : distance entre deux sites ioniques successifs

l_B : Longueur de Bjerrum

L'intérêt porté aux polyélectrolytes acides à former des complexes avec les ions métalliques a été mis à profit par certains auteurs qui ont consacré leurs études aux complexes polyélectrolytes acide-ions métalliques :

M. Rinaudo [47] s'est intéressé aux techniques permettant la mise en évidence des propriétés physico-chimiques des polyélectrolytes en solution tels que la potentiométrie, la conductimétrie et la viscosimétrie.

La potentiométrie a permis de déterminer le pK intrinsèque des polyacides, tandis que les mesures conductimétriques ont abouti au calcul du degré d'ionisation des ployions et de leur mobilité. Ses conclusions ont valu la généralisation selon un modèle adapté à un grand nombre de polyélectrolytes acides [47].

I-2-3- Comportement viscosimétrique des polyélectrolytes en solution:

La viscosimétrie est l'une des techniques utilisée pour mesurer en solution, les dimensions de chaines polymériques et leurs coefficients d'expansion α .

La viscosité intrinsèque peut être extrapolée à dilution infinie. Celle-ci est reliée à la masse moléculaire par la relation classique de Huggins [48]:

$$[\eta] = KM^a$$

En solution aqueuse, le comportement est différent car l'ionisation provoque une expansion des macromolécules dont l'incidence sur les propriétés d'écoulement est considérable.

a- Cas des polymères non-ioniques :

Lorsque le soluté du mélange binaire, soumis à un écoulement est constitué par une substance macromoléculaire, il est utile d'introduire une nouvelle grandeur fondamentale en physico-chimie macromoléculaire qui est désignée sous le nom de « viscosité intrinsèque ».

Cette quantité est définie à température donnée, par la limite de la viscosité réduite lorsque la concentration tend vers zéro, ce qui nous met dans les conditions de dilution infinie.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

$$C \rightarrow 0$$

C : concentration de la solution

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui est homogène à l'inverse de la concentration n'a pas les dimensions d'une viscosité absolue et est déterminée graphiquement à partir du tracé de la viscosité réduite en fonction de la concentration :

La viscosité réduite est définie par la relation suivante :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{t - t_0}{t_{0C}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{C}$$

Tels que :

t : Le temps d'écoulement de la solution polymérique.

t_0 : Le temps d'écoulement du solvant.

η_{sp} : La viscosité spécifique.

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont déterminées à partir des courbes de variation de viscosité réduite en fonction de la concentration. $\eta_{\text{red}} = f(c)$.

D'après M.L Huggins [48], l'équation donnant la viscosité réduite en fonction de la concentration et la viscosité intrinsèque est la suivante :

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

Où K: est la constante de Huggins, elle représente le paramètre d'interaction polymère-solvant.

Pour les polymères neutres, K_H vaut = 0,4.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ peut être exprimée par la relation [49] suivante :

$$[\eta] = \frac{\Phi \langle L^2 \rangle^{\alpha/2}}{M}$$

Où L^2 : les dimensions perturbées des chaînes polymériques.

Φ : Constante de Flory

Selon les travaux menés par Higuchi et Senju [31] on a :

$$L^2 = \alpha^2 L_0^2 \quad \text{et} \quad \alpha^2 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0}$$

L_0^2 : les dimensions des chaînes polymériques

α : coefficient d'expansion.

$[\eta]_\theta$: la viscosité intrinsèque dans un solvant θ

b- Cas des polyélectrolytes :

Dans le cas des polyélectrolytes, on observe un phénomène inverse lors de la dilution, une augmentation de la viscosité réduite qui se traduit par une expansion des chaînes. Le comportement viscosimétrique des polyélectrolytes varie avec la nature et la concentration des sels [50].

La solubilité des polyacrylamides hydrolysés est limitée en présence de sels polyvalents [51]

Plusieurs auteurs [39,52-58] ont tenté d'expliquer ces comportements en utilisant les deux modèles théoriques sphérique et en chaîne.

c- Détermination de la viscosité intrinsèque des polyélectrolytes :

L'effet de la dilution sur la viscosité des polyélectrolytes est différent de celui observé sur les polymères non ionisés. Ainsi, à partir d'une concentration de 0,5% environ la viscosité spécifique d'un polyélectrolyte s'accroît fortement par dilution de la solution aqueuse.

Fuoss [59] a établi une relation lorsque le sel additionnel est absent, cette relation décrit les propriétés des polymères ionisés

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \eta_{red} = \frac{A}{1+Bc^{1/2}}$$

Où

A : viscosité intrinsèque de poly-ion.

B : terme qui dépend des interactions intramoléculaires.

D : contribution du polymère non chargé (souvent négligé surtout à dilution infinie).

η_{sp} : viscosité spécifique.

L'expérience montre en effet que la relation entre $\frac{\eta_{sp}}{C}$ et $C^{1/2}$ est linéaire.

L'équation indique que la viscosité réduite s'accroît indéfiniment lorsque la concentration diminue. Plusieurs auteurs ont proposé de diluer la solution de polyélectrolyte par un mélange

contenant un électrolyte de manière à conserver au polymère, une même conformation. Parmi ces méthodes de dilution concentration constante de l'électrolyte, concentration constante en ions compensateurs libres, la dernière donne une loi viscosimétrique de la forme :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \alpha + kC$$

La validité de cette équation a été montrée expérimentalement même pour des teneurs assez faibles en électrolyte : il suffit simplement qu'une partie des ions compensateurs reste libre.

d- Rôle du solvant :

Le solvant le plus courant des polyélectrolytes chargés est l'eau, pour les polyélectrolytes neutres, on a deux catégories :

d-1- Polyélectrolyte hydrophile :

C'est un polyélectrolyte qui a une bonne solubilité dans l'eau.

d-2- Polyélectrolyte hydrophobe :

C'est un polyélectrolyte qui a une mauvaise solubilité dans l'eau.

I-3- Spectrométrie électronique d'absorption :

La spectroscopie Ultraviolet-Visible est une technique utilisée pour l'étude quantitative des solutions des métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueur d'onde judicieusement choisie [60]. Elle permet aussi de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. La loi de Beer-Lambert est décrite par la relation suivante:

$$A = \xi C l$$

Tels que :

ξ : le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$, dépend de la longueur d'onde λ de la substance absorbante.

l : l'épaisseur de la substance traversée par le faisceau lumineux donné en cm .

C : la concentration de l'espèce absorbante en mol. L⁻¹.

La spectroscopie Ultraviolet-Visible est une technique utilisée pour l'étude quantitative des solutions des métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués.

Rappels sur les complexes de métaux de transition :

Les complexes de métaux de transition sont généralement colorés en raison de transitions énergétiques dans le domaine du visible. Ce phénomène s'explique par la théorie électrostatique du champ cristallin ou plus encore par la théorie des orbitales moléculaires. On peut obtenir des informations sur la structure d'un complexe à partir de son spectre d'absorption. Par ailleurs, la coloration des complexes est une propriété que l'on emploie en complexiométrie pour doser les métaux de transition [61].

I-4- Potentiométrie:

La potentiométrie appelée aussi protométrie est utilisée dans le calcul des constantes d'acidité des ligands. Elle est également adaptée à l'étude des réactions de complexation lorsque celles-ci s'accompagnent d'une variation de pH due à la libération des protons du coordinaat. Cette méthode est basée sur la comparaison des courbes de neutralisation par la base du ligand seul, et en présence de métal dans des rapports $R = [L]/[M]$ variables, $[L]$ et $[M]$ étant respectivement les concentrations analytiques en ligand et en cation métallique introduits en solution. Les réactions de complexation entraînent une libération de protons supplémentaires par rapport à la neutralisation du ligand seul. La solution a un caractère acide d'autant plus fort que le complexe est stable. Le plus souvent, l'analyse des points d'inflexion permet de déterminer la stœchiométrie des complexes formés.

Partie expérimentale

II- Partie Expérimentale:

II-1- Produits utilisés :

Le monomère acrylamide (MERCK) a été purifié selon le procédé décrit dans le paragraphe II-3-1, l'eau oxygénée (H_2O_2) (MERCK) utilisée comme agent initiateur, le chloroforme (Fluka), le diéthyléther (Fluka) et le méthanol (Fluka) utilisés respectivement dans les opérations de purification et de précipitation comme solvant et non-solvants, l'hydroxyde de sodium (NaOH) (Merck) et le chlorure d'hydrogène (HCl) (Aldrich) utilisés dans les opérations de titrage ont été manipulés sans purification préalable.

Les métaux cuivre (Cu) et nickel (Ni) utilisés dans la préparation des solutions aqueuses servant dans les réactions de complexation avec les polymères polyacrylamide neutre et hydrolysé, ont été préparées à partir des sels sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (Merck) et dichlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Merck) par dissolution dans l'eau bidistillée.

II-2- Méthodes Expérimentales:

II-2-1- Purification de l'acrylamide:

L'acrylamide a été purifié par recristallisations à chaud dans le chloroforme, puis lavé dans le diéthyléther et enfin séché dans une étuve à 30°C sous pression réduite (Images 1 et 2).



Image 1: L'acrylamide avant la purification.



Image 2: L'acrylamide après la purification

II-2-2- Polymérisation de l'acrylamide :

Le PAAM a été synthétisé [62] dans deux conditions expérimentales différentes par voie radicalaire en solution aqueuse en présence d'eau oxygénée comme agent initiateur dont les données sont regroupées dans le tableau (I).

A cet effet, dans un ballon à fond arrondi d'une contenance d'un litre, muni d'une colonne à reflux et d'une arrivée d'azote et équipé d'un thermomètre, a été introduit des quantités appropriées de monomère, d'agent initiateur et de solvant sous agitation à atmosphère inerte pendant 20 minutes. Par la suite, le ballon a été plongé dans un bain marie à la température indiquée pour amorcer la polymérisation (voir image 3).

Après un certain temps de polymérisation, la solution devient visqueuse et le mélange est retiré du bain puis placé sous un filet d'eau afin que la réaction de polymérisation soit stoppée.



Image 3: Montage de la polymérisation

Après l'arrêt de la polymérisation et le refroidissement du mélange réactionnel, le polyacrylamide ainsi synthétisé a été précipité dans le méthanol dont le volume est 8 fois plus grand que celui de la solution polymérique (le rapport volumique est de 1/8). Ensuite, le précipité est lavé dans le diéthyléther et enfin séché sous vide pendant plusieurs jours. Cette opération a été renouvelée une seconde fois pour éliminer toute trace de monomère et d'initiateur (Images 4 et 5).



Image 4: Précipitation du PAAM dans le méthanol.



Image 5: Séchage du PAAM une précipitation dans le méthanol.

Tableau I: les conditions de synthèse des polyacrylamides [62].

	H ₂ O (ml)	Acrylamide (mole/l)	H ₂ O ₂ (% en poids)	T (°C)	t (mn)	Taux de convention
PAAM1	600	0,84	0,72	80	50	20 %
PAAM2	750	1,21	1,3	40	35	15 %

II-2-3- Hydrolyse du polyacrylamide:

Les polyacrylamides **PAAM1** et **PAAM2** précédemment synthétisés ont été hydrolysés par la méthode de chauffage thermique à 90°C en milieu aqueux neutre sous très faible agitation mécanique suivant les conditions expérimentales regroupées dans le tableau (II).

Tableau II: Conditions expérimentales utilisées dans l'hydrolyse du PAAM1 et du PAAM2.

	m(g)	V (ml) de H ₂ O	t (mn)	T(°C)
PAAM1	10	750	2460(41h)	90
PAAM2	5	550	2520(42h)	90

II-2-4- Complexation du polyacrylamide:

Les polymères précédemment synthétisés et en partie hydrolysés ont été complexés respectivement par les ions métalliques bivalents Cu^{+2} et Ni^{+2} . Pour cela, des solutions polymériques aqueuses de concentration de 1 g/L ont été préparées et auxquelles on a ajouté respectivement des quantités appropriées de sels de sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{dc H}_2\text{O}$) et de chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2, 5\text{H}_2\text{O}$) contenant ces métaux, de telle sorte que leurs concentrations soient égales respectivement à $1,1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ et $2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Ces solutions sont préparées dans le but d'étudier l'influence de la complexation sur le comportement des polymères neutres et hydrolysés (polyélectrolytes).

II-3- Caractérisations et Techniques utilisées :

II-3-1-Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR) :

Les polymères neutres PAAM1 et PAAM2 et hydrolysées PAAMH1 et PAAMH2 ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformées de fourrier (FTIR) à l'aide du **Spectromètre FTIR Perkin Elmer instruments Spectrum one** sous forme de films étalés sur des pastilles de KBr, utilisant une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de balayage égal à 60.

II-3-2- Analyse par viscosimétrie :

A l'aide d'un **viscosimètre semi-automatique de type Ubbelohde capillaire**, la technique de viscosimétrie nous a permis à température ambiante (25°C) et en solution aqueuse (Images 7 et 8) de déterminer quelques propriétés des polymères, telles que les viscosités réduites et intrinsèques ainsi que les masses moyennes viscosimétriques.

Le principe du viscosimètre est très simple, on mesure d'abord le temps d'écoulement du solvant (volume minimal à introduire dans le capillaire est $V = 15 \text{ ml}$) ensuite ceux de la solution polymérique mère et ses solutions diluées pour calculer leurs viscosités spécifiques et réduites. On trace les courbes de variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration. Les viscosités intrinsèques sont alors déterminées par extrapolation à dilution infinie à partir des droites $\eta_{\text{red}} = f(C)$.



Images (7 et 8): Appareil de viscosimétrie

II-3-3- Spectrométrie électronique d'absorption Ultraviolette (UV)-Visible:

Les polymères PAAM1 et PAAM2 et les polyélectrolytes PAAMH1 et PAAMH2 ont été caractérisés par Spectrométrie électronique d'absorption Ultraviolette (UV)-Visible en utilisant l'appareil **JASCO V-630 Spectrophotomètre**.

Pour cela, nous avons préparé des solutions polymériques de concentration égale à 0,01g/l, auxquelles on a ajouté respectivement des quantités appropriées de sels de sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et de Chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de telle sorte que leurs concentrations en métaux soient égales respectivement à $1,6 \cdot 10^{-4}\text{M}$ et $2,1 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

II-3-4-Thermogravimétrie (ATG) :

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qualitative ou quantitative, utilisée sous atmosphère contrôlée inerte ou oxydative pour déterminer la stabilité d'un matériau pris sous forme d'un film ou d'une poudre en suivant l'évolution de sa perte de masse en fonction de la température.

A cet effet, les polymères précédents ont été caractérisés par cette technique à l'aide d'un appareil **TA instruments Q500** (Image 9) sous courant d'azote avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ dans le domaine de température $30\text{-}580^\circ\text{C}$.



Image 9: l'appareil de l'ATG TA Instruments Q500

II-3-5- Potentiométrie ou Dosage potentiométrique :

La potentiométrie est la technique la plus utilisée pour l'étude des complexes en solution. Les données potentiométriques permettent d'aboutir aux constantes d'équilibre ainsi qu'aux concentrations de toutes les espèces présentes à l'équilibre.

Le principe qui régit cette technique est la disparition ou la formation de protons, donc une variation de pH.

Les polymères neutres (PAAM1 et PAAM2), hydrolysés (PAAMH1 et PAAMH2) et leurs complexes avec les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} ont été analysés en solution aqueuse par dosage potentiométrique. Pour cela, nous avons préparé des solutions polymériques de 1g/L. Les solutions préparées ont été dosées par une solution aqueuse de soude (NaOH 0,01M). Dans cette étude, nous avons utilisé des solutions polymériques diluées de concentration comprises entre 10^{-3} et 10^{-4}M dans le but d'obtenir des résultats assez précis. Les mesures ont été effectuées sous agitation en utilisant un pH-mètre de type **CD 810 TACUSSEL électronique** et une électrode en verre contenant deux plaques.

II-3-6-Conductimétrie:

La conductimétrie est une méthode qui permet de déterminer les propriétés conductrices d'une solution et nous renseigne sur la nature électrolytique des complexes. A cet effet, les polymères PAAM1, PAAM2, PAAMH1 et PAAMH2 ont été caractérisés par cette dernière, sous forme de solutions aqueuses de concentrations égales à 1g/L, dosées en milieu basique par une solution aqueuse de soude (NaOH) de concentration égale à 0,01M et en milieu acide par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) de différentes concentrations. L'appareil **CD 810 TACUSSEL électronique** et une électrode en verre contenant deux plaques.

Résultats et discussion

RESULTATS ET DISCUSSION

III-1-Caractérisation par FTIR :

III-1-1- Caractérisation du polyacrylamide non-hydrolysé PAAM1 et PAAM2 :

Les deux polyacrylamides PAAM1 et PAAM2 synthétisés sous conditions opératoires différentes, ont été analysés par la technique de spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier sous forme de films étalés sur des pastilles de KBr, utilisant le spectromètre FTIR **Perkin Elmer instruments Spectrum one**. Les spectres FTIR obtenus sont représentés dans la figure 1 et le tableau IV regroupe toutes les valeurs des bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides.

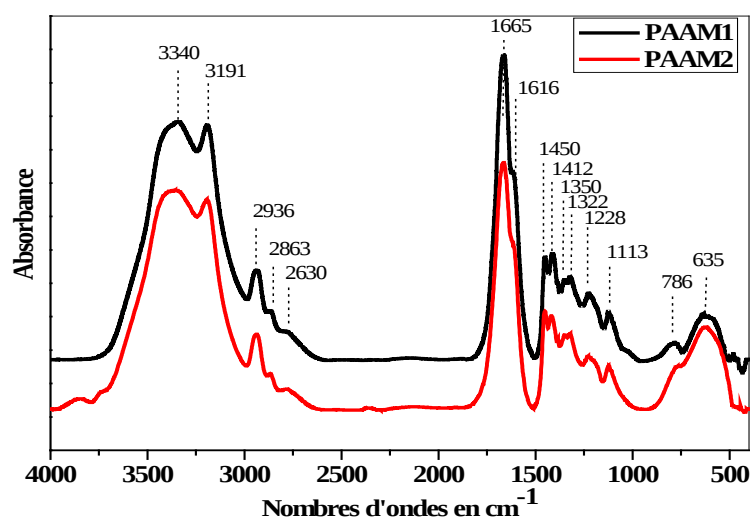


Figure 1: Spectres FTIR du PAAM1 et PAAM2 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}

Tableau III: Bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides neutres PAAM.

polymère	Groupements	Nature de la vibration	Bandes et pics (cm^{-1})
PAAM1	N-H(amide)	Vibration d'élongation asymétrique	3340 cm^{-1}
	N-H	Vibration d'élongation symétrique	3191 cm^{-1}
	-C-H	Vibration d'élongation asymétrique	2936 cm^{-1}
	-C-H	Vibration d'élongation symétrique	2863 cm^{-1}
	C=O	Vibration déformation symétrique	1665 cm^{-1}
	N-H	Vibration déformation symétrique	1616 cm^{-1}
	-C-H	Vibration déformation asymétrique dans le plan	1450 cm^{-1}

polymère	Groupements	Nature de la vibration	Bandes et pics (cm ⁻¹)
PAAM1	-H	Vibration d'élongation symétrique	1412 cm ⁻¹
	-C-H	Vibration déformation hors plan	1350 cm ⁻¹
	-C-H	Vibration déformation hors plan	1322 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation asymétrique	1228 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation symétrique	1113 cm ⁻¹
	N-H	Large bande vibration déformation hors plan	786-635 cm ⁻¹
PAAM2	N-H(amide)	Vibration d'élongation asymétrique	3350 cm ⁻¹
	N-H	Vibration d'élongation symétrique	3195 cm ⁻¹
	-CH ₂	Vibration d'élongation asymétrique	2939 cm ⁻¹
	-CH ₂	Vibration d'élongation symétrique	2863 cm ⁻¹
	C=O	Vibration déformation symétrique	1666 cm ⁻¹
	N-H	Vibration déformation symétrique	1614 cm ⁻¹
	-CH ₂	Vibration déformation asymétrique dans le plan	1452 cm ⁻¹
	N-H	Vibration d'élongation symétrique	1419 cm ⁻¹
	-CH ₂	Vibration déformation hors plan	1350 cm ⁻¹
	-CH ₂	Vibration déformation hors plan	1322 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation asymétrique	1229 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation symétrique	1108 cm ⁻¹
	N-H	Vibration déformation hors plan	775-632 cm ⁻¹

En effet, les valeurs des bandes et pics déterminées à partir des spectres FTIR et regroupées dans le tableau III, mettent en évidence la structure des deux polymères polyacrylamide synthétisés.

Les deux spectres du polyacrylamide neutre PAAM1 et PAAM2 sont identiques
Ajouté un commentaire

III-1-2- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 :

Les deux polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2, ont été analysés par la technique de spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier de la même manière que les polymères neutres (PAAM1 et PAAM2). Leurs spectres FTIR sont illustrés par la figure 2 et le tableau IV regroupe toutes les valeurs des bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysés.

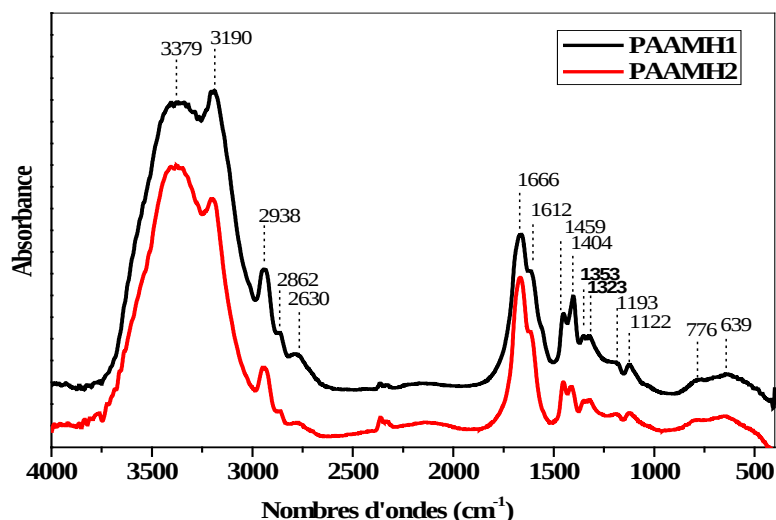


Figure 2: Spectres FTIR du PAAMH1 et PAAMH2 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}

Tableau IV: Bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysés PAAMH.

polymère	Groupements	Nature de la vibration	Bandes et pics (cm^{-1})
PAAMH1	N-H(amide)	Vibration d'élongation asymétrique	3379 cm^{-1}
	N-H	Vibration d'élongation symétrique	3190 cm^{-1}
	-C-H	Vibration d'élongation asymétrique	2938 cm^{-1}
	-C-H	Vibration d'élongation symétrique	2862 cm^{-1}
	C=O	Epaulement du à la vibration d'élongation dans les acides dimériques.	1700 cm^{-1}
	C=O	Vibration déformation symétrique	1666 cm^{-1}
	N-H	Vibration déformation symétrique	1612 cm^{-1}
	-COO ⁻	Vibration d'élongation asymétrique	1554 cm^{-1}
	C-H	Vibration déformation asymétrique dans le plan	1459 cm^{-1}
	-COO ⁻	Vibration d'élongation symétrique	1404 cm^{-1}
	C-H	Vibration déformation hors plan	1353 cm^{-1}
	C-H	Vibration déformation hors plan	1323 cm^{-1}
	C-N	Vibration d'élongation asymétrique	1193 cm^{-1}
	C-N	Vibration d'élongation symétrique	1122 cm^{-1}

	N-H	Large bande vibration déformation hors plan	776 cm ⁻¹ 639 cm ⁻¹
PAAMH2	N-H(amide)	Vibration d'élongation asymétrique	3376 cm ⁻¹
	N-H	Vibration d'élongation symétrique	3190 cm ⁻¹
	-C-H	Vibration d'élongation asymétrique	2936 cm ⁻¹
	-C-H	Vibration d'élongation symétrique	2865 cm ⁻¹
	C=O	Epaulement du à la vibration d'élongation dans les acides dimériques.	1700 cm ⁻¹
	C=O	Vibration déformation symétrique	1666 cm ⁻¹
	N-H	Vibration déformation symétrique	1618 cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation asymétrique	1550 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation asymétrique dans le plan	1453 cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation symétrique	1406 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation hors plan	1350 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation hors plan	1321 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation asymétrique	1186cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation symétrique	1124cm ⁻¹
	N-H	Large bande vibration déformation hors plan	798 cm ⁻¹ 639cm ⁻¹

Nous remarquons qu'en plus de l'existence des bandes et pics caractéristiques du polyacrylamide, la présence des groupements acides carboxyliques et carboxylates synonymes de leur hydrolyse. Ces groupements confèrent à ces derniers les propriétés de polyélectrolytes.

Les figures (3, 3a, 3b, 3c) regroupent les spectres FTIR des polyacrylamides neutre PAAM1 et hydrolysé PAAMH1 dans le domaine 4000-400 cm⁻¹ et les domaines 4000-2500 cm⁻¹, 1900-1300 cm⁻¹ et 1200-400 cm⁻¹ caractéristiques des bandes et pics N-H (3379, 3190 et 1666 cm⁻¹), O-H (3585 cm⁻¹), -COOH (1700 cm⁻¹), -COO⁻ (1554 et 1404 cm⁻¹) respectivement. Par contre la figure 4 illustre toutes les bandes et pics des polyacrylamides neutre PAAM2 et hydrolysé PAAMH2.

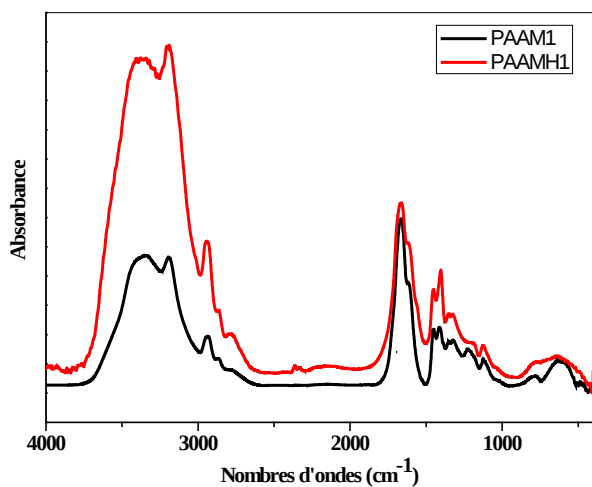


Figure 3: Spectres FTIR du PAAM1 et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm⁻¹

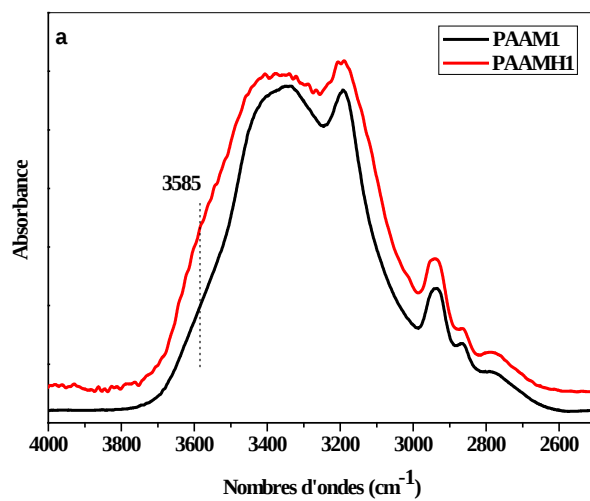


Figure 3a: Spectres FTIR du PAAM1 et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-2500 cm⁻¹

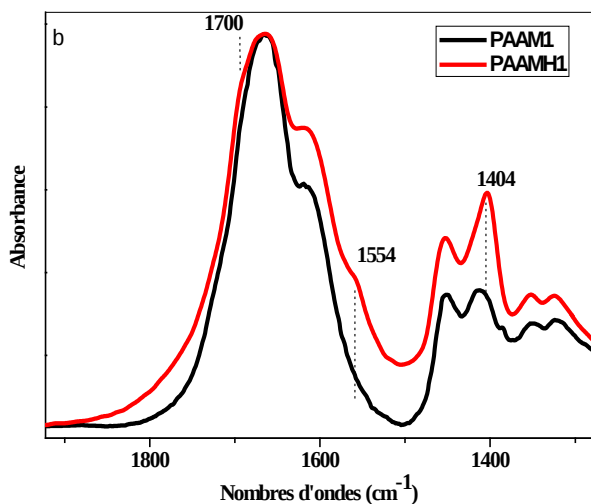


Figure 2b: Spectres FTIR du PAAM1 et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1900-1300 cm⁻¹

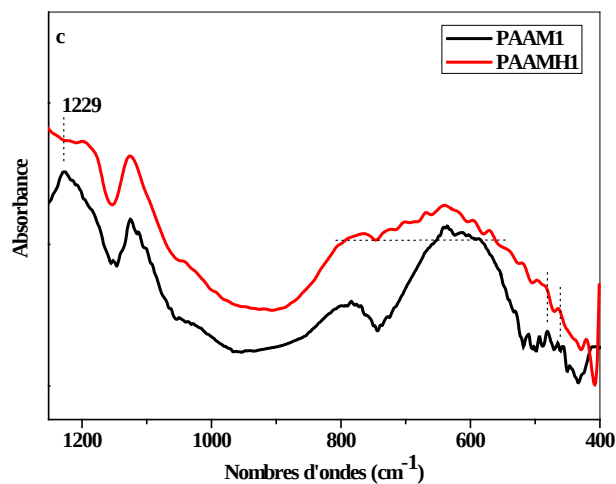


Figure 3c: Spectres FTIR du PAAM1 et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1230-400 cm⁻¹

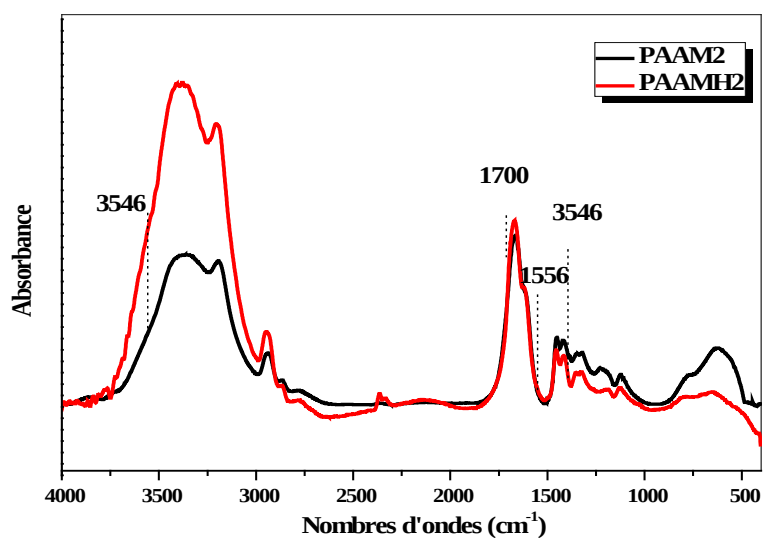


Figure 4: Spectres FTIR du PAAM2 et PAAMH2 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm⁻¹

III-1-3- Caractérisation du polyacrylamide complexé PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu :

Les deux polymères hydrolysés sont mélangés en solution aqueuse avec le sel de sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de concentrations ($C = 0.0015 \text{ mol/l}$) afin de former des solutions complexes de type PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu. Ces dernières ont été analysés par la technique de spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier dans les mêmes conditions que les polymères précédents. Les spectres FTIR obtenus sont représentés dans la figure 5 et le tableau V résume les valeurs des bandes et pics caractéristiques des deux polyacrylamides susceptibles d'être complexé par l'ion bivalent Cu^{2+} .

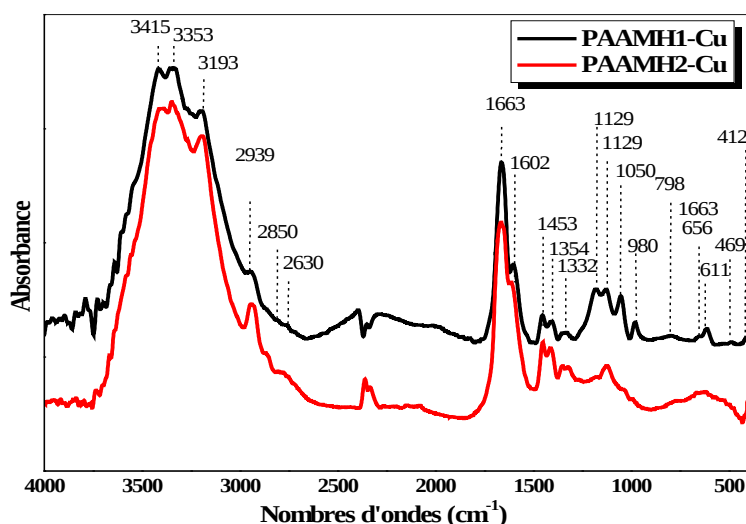


Figure 5: Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}

Tableau V: Bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysés et complexés PAAMH-Cu.

Polymère	Groupements	Nature de la vibration	Bandes et pics (cm^{-1})
PAAMH1-Cu	N-H(amide) N-H	Intensité forte de NH élongation (une bande pour CONH et 2 pour CONH_2)	3415 cm^{-1} 3353 cm^{-1} 3193 cm^{-1}
	-C-H -C-H	Vibration d'élongation asymétrique Vibration d'élongation symétrique	2939 cm^{-1} 2850 cm^{-1}
	C=O	Epaulement du à la vibration d'élongation dans les acides dimériques.	1700 cm^{-1}
	C=O	Vibration déformation symétrique	1663 cm^{-1}

	N-H	Vibration déformation symétrique	1602cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation asymétrique	1554 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation asymétrique dans le plan	1453cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation symétrique	1403 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation hors plan	1354 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation hors plan	1332 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation asymétrique	1129 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation symétrique	1050 cm ⁻¹
	N-H	Large bande vibration déformation hors plan	798 cm ⁻¹ 656cm ⁻¹
PAAMH2-Cu	Cu-O	Vibration d'élongation métal ligand	469 cm ⁻¹
	Cu-N	Vibration d'élongation métal ligand	415 cm ⁻¹
	N-H(amide) N-H	Intensité forte de NH élongation (une bande pour CONH et 2 pour CONH ₂)	3402cm ⁻¹ 3348 cm ⁻¹ 3193 cm ⁻¹
	-C-H -C-H	Vibration d'élongation asymétrique Vibration d'élongation symétrique	2939cm ⁻¹ 2861 cm ⁻¹
	C=O	Epaulement du à la vibration d'élongation dans les acides dimériques.	1700 cm ⁻¹
	C=O N-H	Vibration déformation symétrique Vibration déformation symétrique	1663cm ⁻¹ 1612cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation asymétrique	1556 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation asymétrique dans le plan	1453cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation symétrique	1412 cm ⁻¹
	C-H C-H	Vibration déformation hors plan Vibration déformation hors plan	1353 cm ⁻¹ 1334 cm ⁻¹
	C-N C-N	Vibration d'élongation asymétrique Vibration d'élongation symétrique	1123cm ⁻¹ 1036 cm ⁻¹
	N-H	Large bande vibration déformation hors plan	762 cm ⁻¹ 661 cm ⁻¹
	Cu-O Cu-N	Vibration d'élongation métal ligand Vibration d'élongation métal ligand	469 cm ⁻¹ 413 cm ⁻¹

Pour permettre l'observation des différentes bandes et pics apparus après hydrolyse et complexation du polyacrylamide 2, nous avons superposé les spectres FTIR du PAAMH1 et PAAMH1-Cu dans la figure 6, tout en délimitant quelques domaines d'importance tels que $4000-2500\text{ cm}^{-1}$, $1900-1300\text{ cm}^{-1}$, $1200-400\text{ cm}^{-1}$ (figures 6a, 6b et 6c). Les différences notables relevées entre le spectre du PAAMH1 et celui du PAAMH1-Cu sont la diminution ou la disparition de l'épaule observée à 1554 cm^{-1} propre au groupement $-\text{COO}^-$ ou $1700\text{ cm}^{-1} - \text{COOH}$ au profit de l'interaction $-\text{COO}-\text{Cu}$ et le pic du groupement $-\text{N}-\text{H}$ au profit de l'interaction $-\text{N}-\text{Cu}$ qui caractériseraient les liens complexes entre le polymère hydrolysé et l'ion bivalent Cu^{2+} .

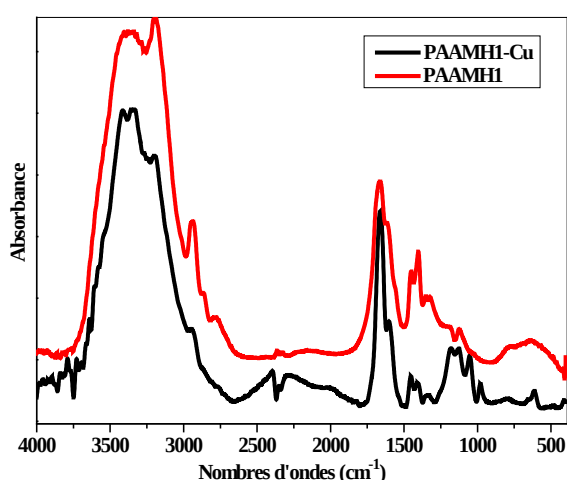


Figure 6: Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes $4000-400\text{ cm}^{-1}$:

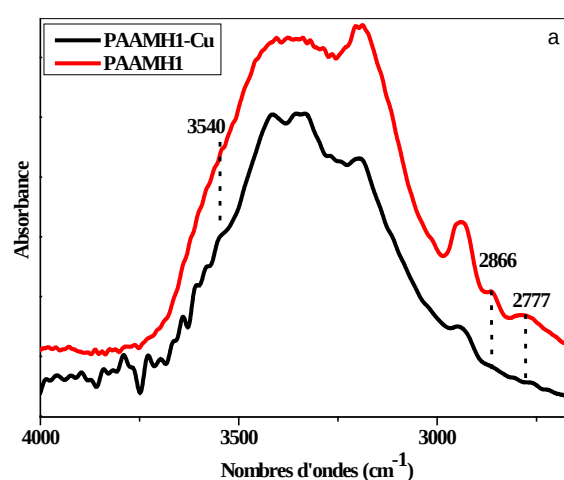


Figure 6a: Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes $4000-2656\text{ cm}^{-1}$

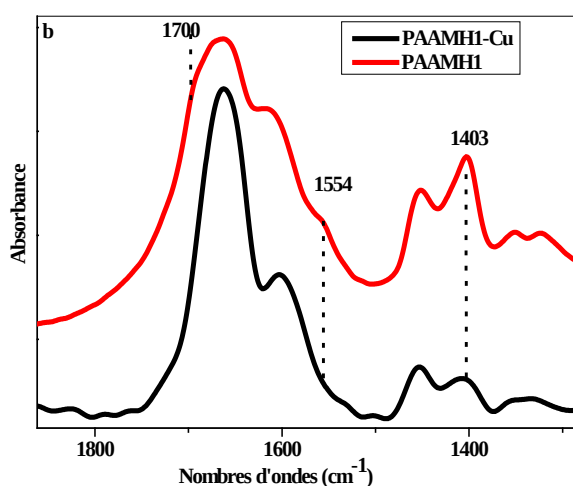


Figure 6a: Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes $1862-1287\text{ cm}^{-1}$

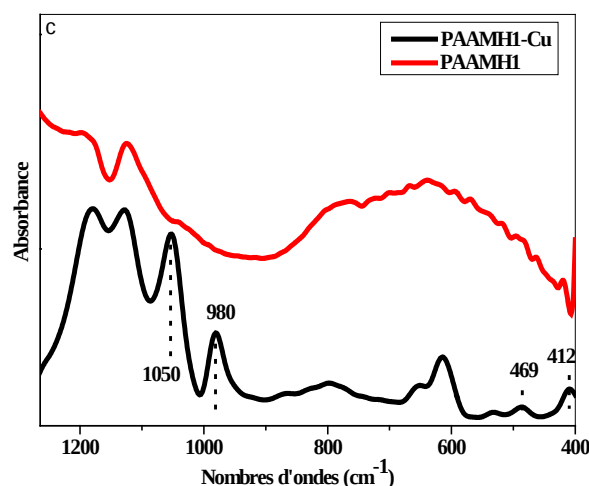


Figure 6c: Spectres FTIR du PAAMH1-Cu et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes $1230-400\text{ cm}^{-1}$

Quant à la figure 7, celle-ci illustre les bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysé PAAMH2 et complexé PAAMH2-Cu.

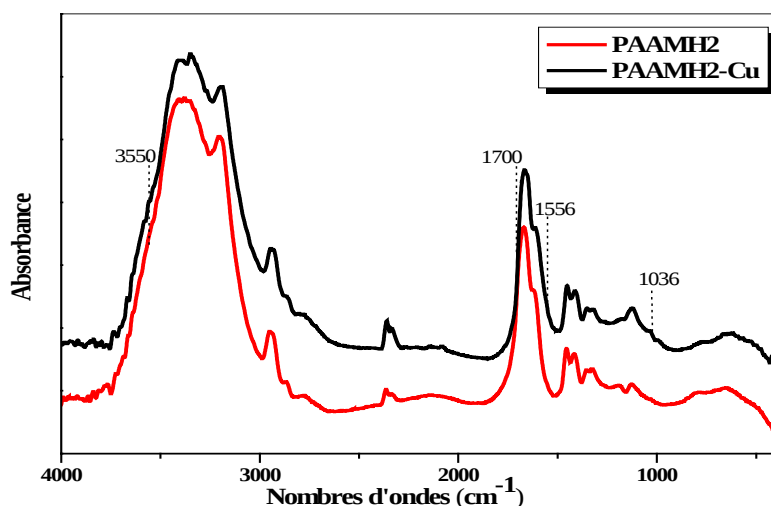


Figure 7: Spectres FTIR du PAAMH2-Cu et PAAMH2 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}

III-1-4- Caractérisation du polyacrylamide complexé PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni :

Les polymères hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 sont mélangés en solutions aqueuses avec le sel Chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentrations ($C = 0.0002 \text{ mol/l}$) pour former des solutions complexes de type PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni. Ces derniers ont été analysés par FTIR de la même manière et dans les mêmes conditions que les polymères précédents. Leurs spectres FTIR obtenus sont illustrés par la figure 8. Le tableau VI regroupe les valeurs des bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysés susceptibles d'être complexés par les ions bivalents Ni^{2+} .

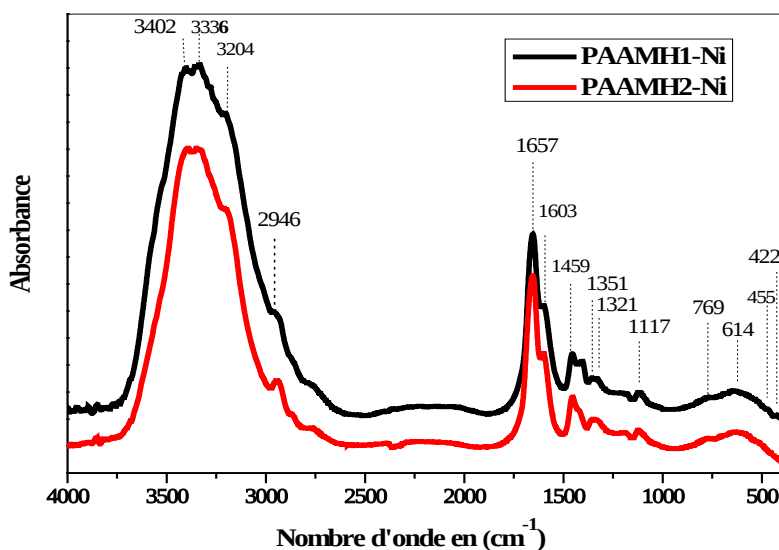


Figure 8: Spectres FTIR du PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}

Tableau VI: Bandes et pics caractéristiques des polyacrylamides hydrolysés et complexés PAAMH-Ni.

polymères	Groupements	Nature de la vibration	Bandes et pics (cm ⁻¹)
PAAMH1-Ni	N-H(amide) N-H	Intensité forte de NH élongation (une bande pour CONH et une pour CONH ₂)	3403cm ⁻¹ 3336 cm ⁻¹ 3189 cm ⁻¹
	-C-H -C-H	Vibration d'élongation asymétrique Vibration d'élongation symétrique	2947 cm ⁻¹ 2863cm ⁻¹
	C=O	Epaulement du à la vibration d'élongation dans les acides dimériques.	1700 cm ⁻¹
	C=O N-H	Vibration déformation symétrique Vibration déformation symétrique	1657 cm ⁻¹ 1613 cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation asymétrique	1558 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation asymétrique dans le plan	1455 cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation symétrique	1405 cm ⁻¹
	C-H C-H	Vibration déformation hors plan Vibration déformation hors plan	1354 cm ⁻¹ 1324 cm ⁻¹
	C-N C-N	Vibration d'élongation asymétrique Vibration d'élongation symétrique	1194 cm ⁻¹ 1122cm ⁻¹
	N-H	Large bande vibration déformation hors plan	762 cm ⁻¹ 659 cm ⁻¹
	Ni-O Ni-N	Vibration d'élongation métal ligand Vibration d'élongation métal ligand	455cm ⁻¹ 422 cm ⁻¹
PAAMH2-Ni	N-(amide) N-H	Intensité forte de NH élongation (une bande pour CONH et deux pour CONH ₂)	3405cm ⁻¹ 3348 cm ⁻¹ 3190 cm ⁻¹
	-C-H -C-H	Vibration d'élongation asymétrique Vibration d'élongation symétrique	2937cm ⁻¹ 2861 cm ⁻¹
	C=O	Epaulement du à la vibration d'élongation dans les acides dimériques.	1700 cm ⁻¹
	C=O N-H	Vibration déformation symétrique Vibration déformation symétrique	1669 cm ⁻¹ 1616cm ⁻¹
	-COO ⁻	Vibration d'élongation asymétrique	1554 cm ⁻¹

	C-H	Vibration déformation asymétrique dans le plan	1456 cm ⁻¹
PAAMH2-Ni	-COO ⁻	Vibration d'élongation symétrique	1415 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation hors plan	1355 cm ⁻¹
	C-H	Vibration déformation hors plan	1323 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation asymétrique	1126 cm ⁻¹
	C-N	Vibration d'élongation symétrique	1043 cm ⁻¹
	N-H	Large bande vibration déformation hors plan	773 cm ⁻¹ 655 cm ⁻¹
	Ni-O Ni-N	d'élongation métal ligand Vibration d'élongation métal ligand	468 cm ⁻¹ 424 cm ⁻¹

Afin d'observer les différences entre les polymères hydrolysés et leurs complexes, nous avons en dans un premier temps regroupé les spectres FTIR du PAAMH1 et PAAMH1-Ni dans la figure 9, en précisant quelques domaines d'importance tels que 4000-2500 cm⁻¹, 1900-1300 cm⁻¹, 1200-400 cm⁻¹ (figures 9a, 9b et 9c). Les différences notables relevées entre le spectre du PAAMH1 et celui du PAAMH1-Ni sont la diminution ou la disparition d'abord de l'épaule observé à 1558 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹ propre au groupement -COO⁻ et -COOH respectivement au profit de l'interaction -COO-Ni et ensuite le pic du groupement -N-H au profit de l'interaction -N-Ni qui caractérise les liens complexes entre le polymère hydrolysé et l'ion bivalent Ni²⁺.

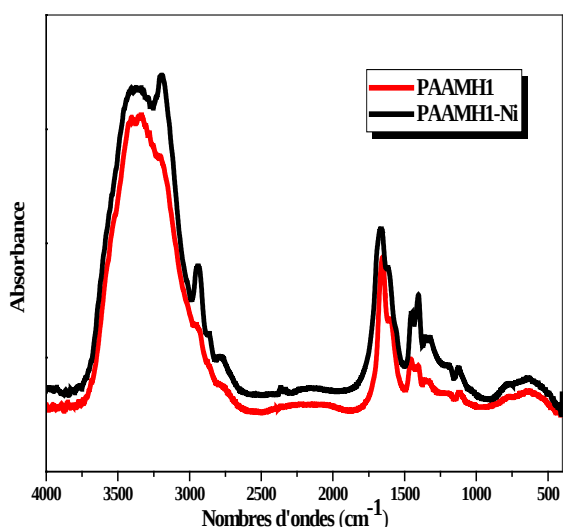


Figure 9: Spectres FTIR du PAAMH1 et PAAMH1-Ni dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm⁻¹

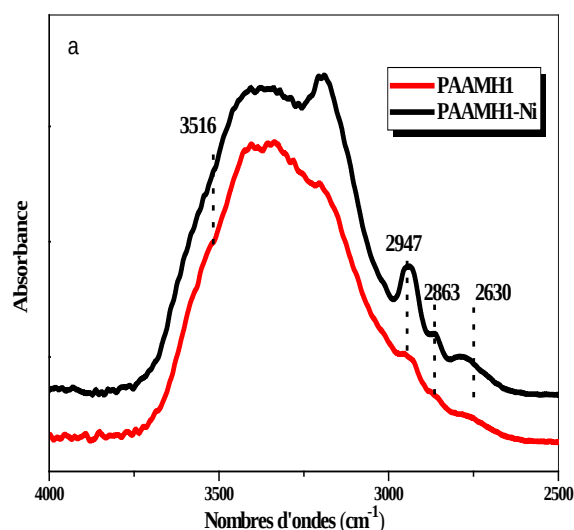


Figure 9a: Spectres FTIR du PAAMH1-Ni et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 4000-2500 cm⁻¹

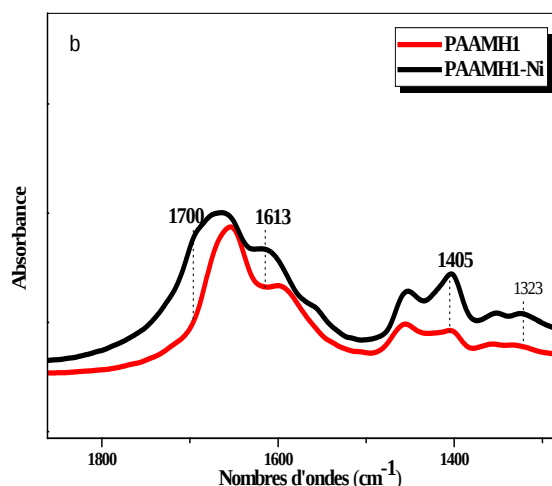


Figure 9b: Spectres FTIR du PAAMH1-Ni et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1900-1300 cm^{-1}

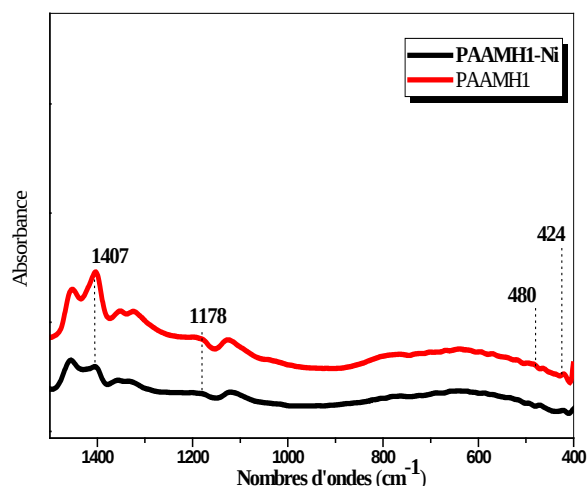


Figure 9c: Spectres FTIR du PAAMH1-Ni et PAAMH1 dans le domaine des nombres d'ondes 1300-400 cm^{-1}

Dans un second temps, nous avons rassemblé les spectres FTIR du PAAMH2 et du PAAMH2-Ni dans la figure 10. En effet celle-ci, montre toutes les bandes et pics relatifs aux polyacrylamides hydrolysé et complexé.

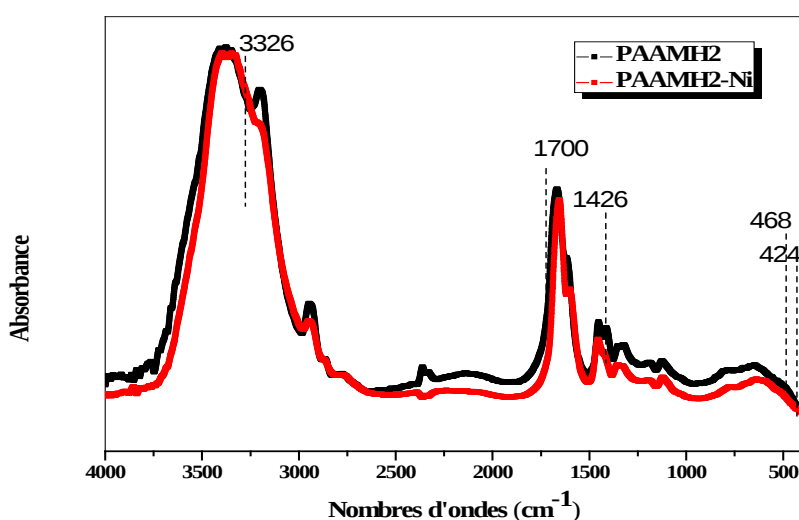
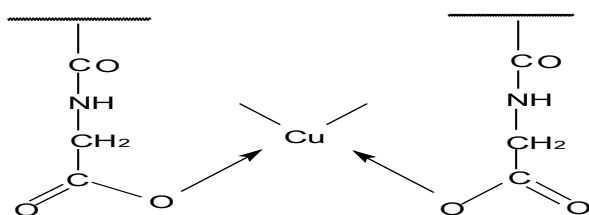


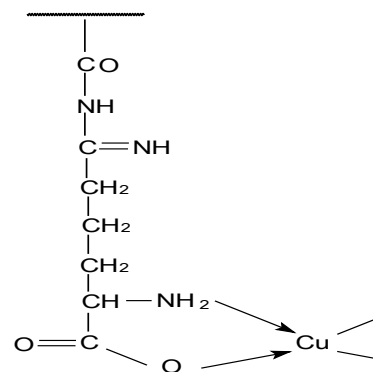
Figure 10: Spectres FTIR du PAAMH2 et PAAMH2-Ni dans le domaine des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1}

Dans ce paragraphe, nous proposons quelques structures de complexation entre le polymère poly (N-méthacryloyl aminoacide) et les ions bivalents Cu^{2+} relevées dans la littérature et qui seraient probablement similaires aux structures de nos complexes avec les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} .

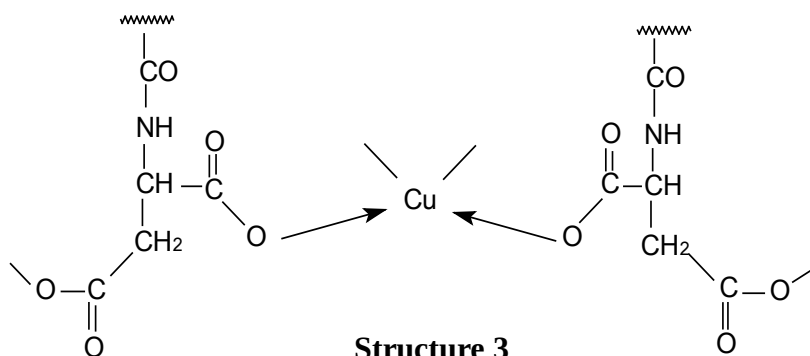
A cet effet, Methenitis et al [63], Wellman et al [64], Sakuri et al [65], Sarkar et al [66] et Nagypal et al [67] ont proposé les trois structures suivantes :



Structure 1



Structure 2



Structure 3

III-2-Caractérisation par viscosimétrie :

III-2-1- Caractérisation des polyacrylamides neutres PAAM1 et PAAM2 :

Les polymères PAAM1 et PAAM2 synthétisés dans des conditions opératoires différentes, ont été analysés par la technique de viscosimétrie en déterminant leurs viscosités réduites à différentes concentrations. On rappelle que les viscosités réduites des solutions aqueuses des polyacrylamides neutres PAAM1 et PAAM2 de concentrations mères égales à 0.1g/dl, ont été déterminées à partir des temps d'écoulement t_0 de l'eau et t des solutions polymériques de différentes concentrations à la température ambiante (25°C) utilisant la relation suivante :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{t - t_0}{t_{0C}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{C}$$

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 11 et 12.

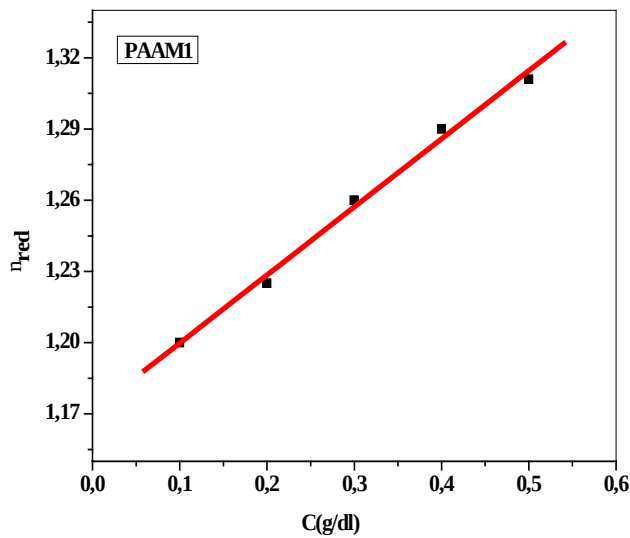


Figure 11: Evolution de la viscosité réduite des solutions aqueuses de PAAM1 en fonction de la concentration à 25°C.

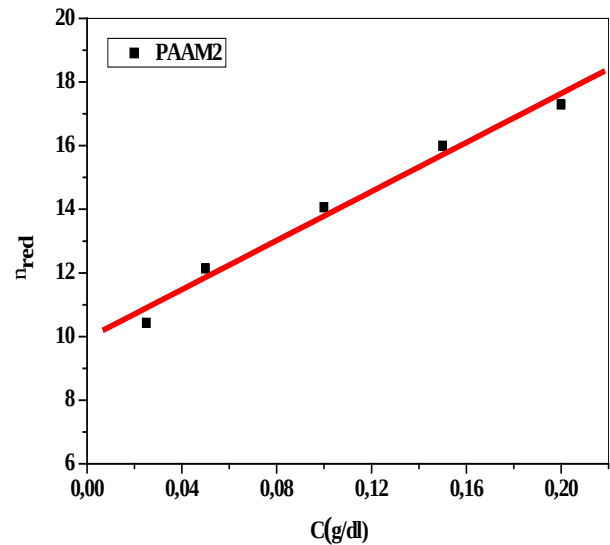


Figure 12: Evolution de la viscosité réduite des solutions aqueuses de PAAM2 en fonction de la concentration à 25°C.

- Détermination des viscosités intrinsèques :

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ des deux polymères PAAM1 et PAAM2 ont été déterminées par extrapolation à partir des courbes de variation de la viscosité réduite η_{red} en fonction de la concentration C . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII.

Tableau VII: Les viscosités intrinsèques caractéristiques des différents polymères.

	Viscosité intrinsèque $[\eta]$ (dl/g)	Solvant	T (°C)
PAAM1	1,171	H ₂ O pure	25
PAAM2	9,937	H ₂ O pure	25

- Détermination des masses moyennes viscosimétrique M_w :

La détermination des viscosités intrinsèques permet le calcul des masses moyennes viscosimétriques M_w du PAAM1 et PAAM2 en utilisant la relation suivante [62]:

$$[\eta] = 4,9 \cdot 10^{-3} \overline{M}_p^{0,8} \text{ (dans l'eau pure à 25°C) avec } C \text{ (g/cm}^3\text{)}.$$

Où $K = 4,9 \cdot 10^{-3}$ et $a = 0,8$

déduite à partir de la relation de MARK-HOUWINK [48]

$$\eta = K \cdot \overline{M}_w^a$$

On obtient ainsi $\overline{M}_{w1} = 297133$ (masse du PAAM1)

$$\overline{M}_{w2} = 4303521 \text{ (masse du PAAM2)}$$

D'après les résultats illustrés, on constate que l'ordre de grandeur des masses viscosimétriques moyennes du PAAM1 et du PAAM2 ne sont pas du même ordre et que le PAAM2 peut-être considéré comme étant un haut polymère.

- Détermination du degré de polymérisation :

Le degré de polymérisation (DP) définit la longueur d'une chaîne polymérique et représente le nombre d'unités constitutives (unités répétitives) de cette chaîne. Il est directement proportionnel à la masse du polymère. Si le degré de polymérisation est élevé, on parle alors de hauts polymères et s'il est faible le produit est un oligomère.

Les degrés de polymérisation des deux polymères sont déterminés à partir de la relation suivante [68]:

$$DP = \overline{M}_w / \text{Masse moléculaire d'acrylamide}$$

Les résultats obtenus sont :

$$\Delta P_1 = 4180$$

$$\Delta P_2 = 60544$$

III-2-2- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 :

Les polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 ont été analysés par la technique de viscosimétrie de la même manière que les polymères neutres (PAAM1 et PAAM2).

Les figures (13 et 14) montrent respectivement les variations de la viscosité réduite en fonction de la concentration des solutions du PAAMH1 et PAAMH2.

À partir de ces courbes, on observe une augmentation importante et brusque de la viscosité réduite avec la dilution, ceci rend compte du comportement polyélectrolyte du PAAMH1 et PAAMH2.

Le comportement polyélectrolyte de ces solutions est également mis en évidence à partir de l'application de la relation de Fuoss [59].

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \eta_{red} = \frac{A}{1+B C^{0.5}} + D$$

Où : A : viscosité intrinsèque du poly-ion.

B : terme qui dépend des interactions intramoléculaires.

D : contribution du polymère non chargé (souvent négligé surtout à dilution infinie).

η_{sp} : viscosité spécifique.

Les figures (15-16) illustrent les courbes de la variation de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la racine carrée de la concentration après utilisation de la relation de Fuoss. Les courbes obtenues dans ces cas sont des droites de type :

$$\frac{1}{\eta_{red}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} C^{0.5}$$

qui permettent d'extrapoler l'inverse de la viscosité intrinsèque du polyélectrolyte.

A_1 : la viscosité intrinsèque du poly-ion. PAAMH1 = 27.77

A_2 : la viscosité intrinsèque du poly-ion. PAAMH2 = 66.66

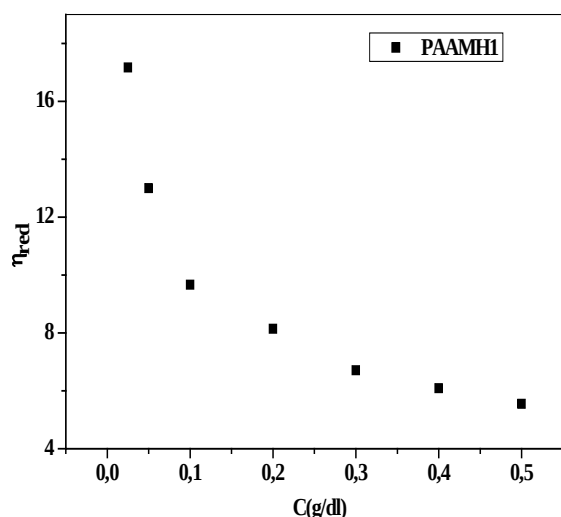


Figure 13: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des solutions aqueuses de PAAMH1.

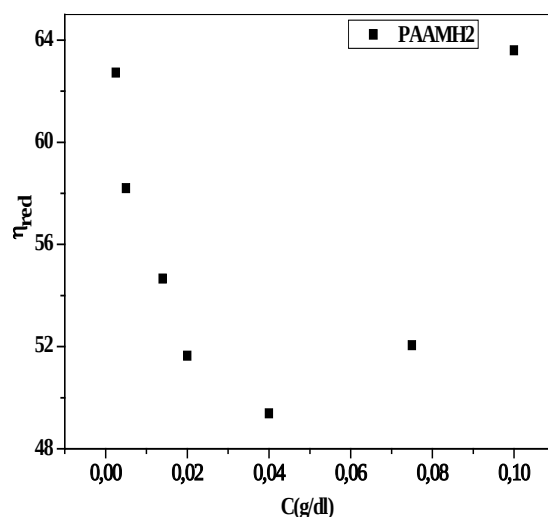


Figure 14: Variations de la viscosité réduite en fonction de la concentration des solutions aqueuses du PAAMH2.

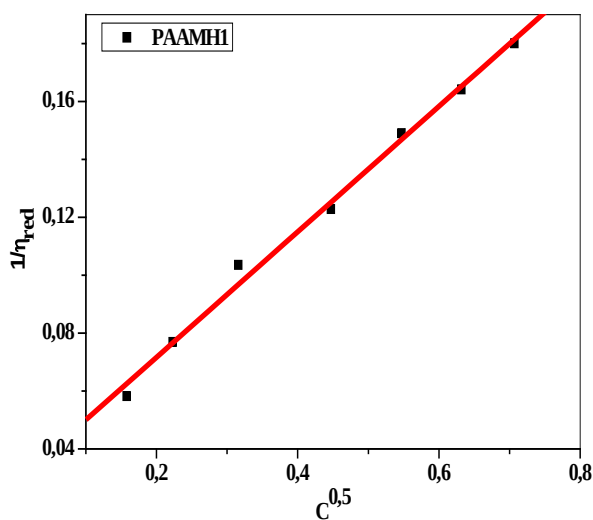


Figure 15 : Evolution de la viscosité réduite de la solution aqueuse du PAAMH-1 en fonction de la racine carrée de la concentration.

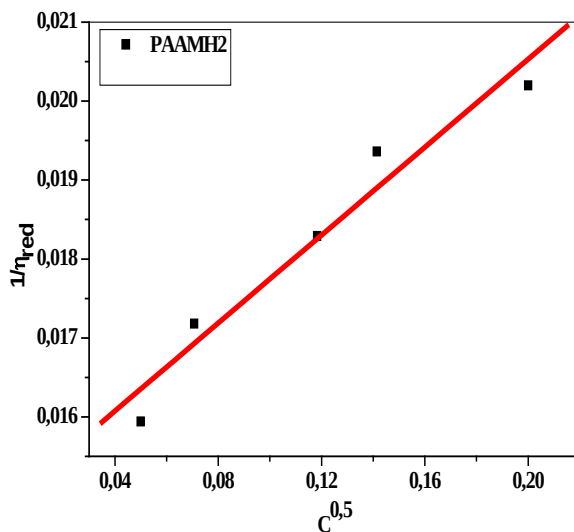


Figure 16 : Evolution de la viscosité réduite de la solution aqueuse du PAAMH2 en fonction de la racine carrée de la concentration.

III-3- Etude par spectroscopie Ultra-violet-Visible (UV-Visible):

Dans cette étude, toutes les valeurs des maximums d'absorption déterminés à partir des spectres d'absorption UV-Visible des différents complexes formés, sont regroupés dans le Tableau VIII.

III-3-1- Caractérisation du polyacrylamide complexé PAAM1-Cu et PAAM2-Cu :

Les polyacrylamides PAAM1 et PAAM2 de concentration mère égale à 0.01g/dl sont mélangés respectivement avec le sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de concentration ($C = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) pour former des solutions complexes de type PAAM1-Cu et PAAM2-Cu. Ces dernières ont été analysées par la technique de spectroscopie UV-Visible en déterminant les longueurs d'onde qui confirmeraient la formation des complexes. Les figures 17 et 18 présentent les spectres UV-Visible des solutions PAAM1-Cu, PAAM2-Cu.

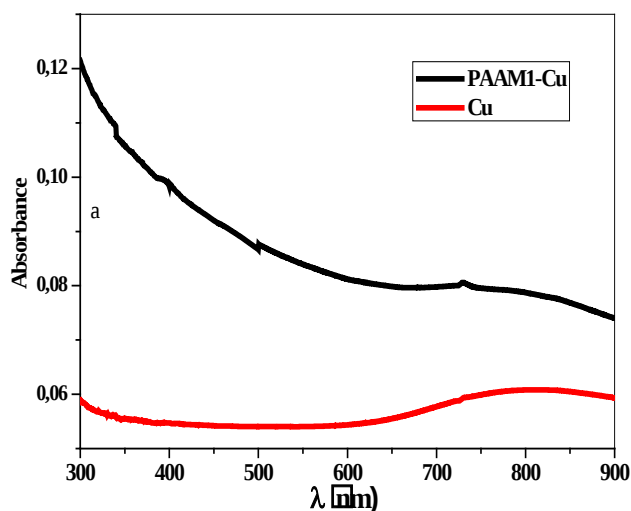


Figure 17 a: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAM1-Cu en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.

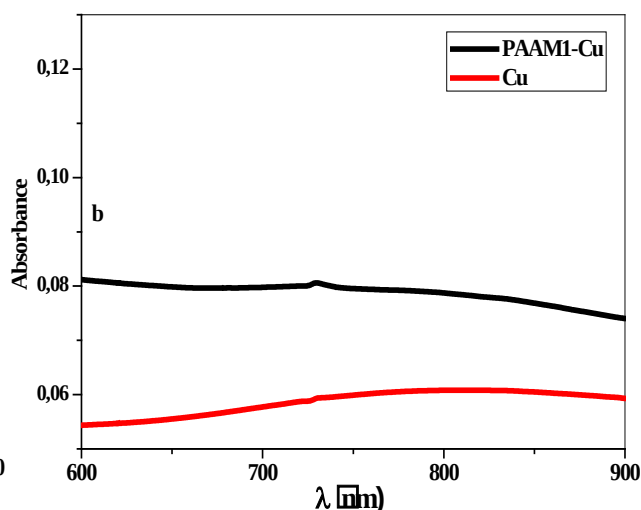


Figure 17 b: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAM1-Cu en milieu aqueux dans le domaine 600-900 nm.

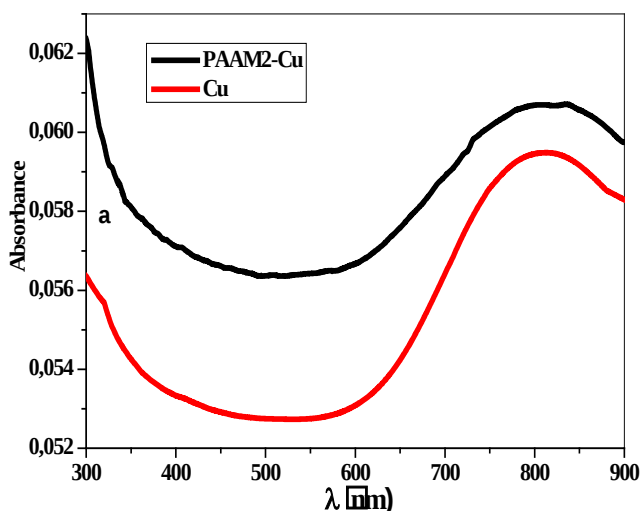


Figure 18 a: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAM2-Cu en milieu aqueux dans le domaine 300-900 nm.

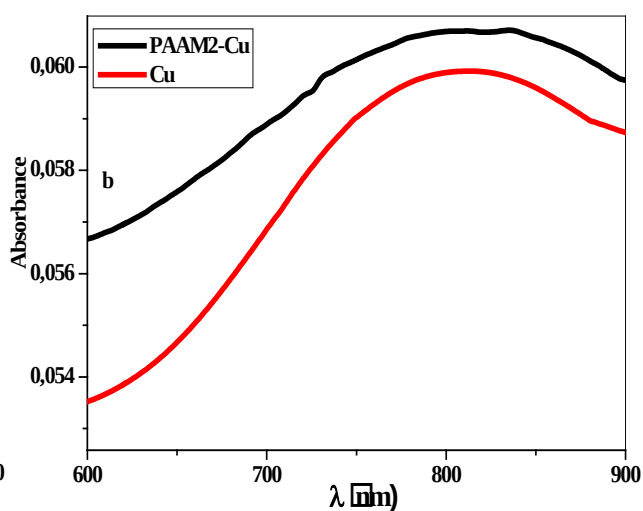


Figure 18 b: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAM2-Cu en milieu aqueux dans le domaine 600-900 nm.

La figure 17 montre une très large bande sur le spectre UV-Visible du polyacrylamide complexé PAAM1-Cu dont le maximum d'absorption se situe autour de **778 nm** comparativement au deuxième spectre UV-Visible du Cu^{2+} seul **812nm**. Par contre, le spectre du polyacrylamide complexé PAAM2-Cu qui est représenté sur la figure 18, montre une bande moins large avec un maximum d'absorption situé autour de **795nm**. La différence entre les positions des maximums d'absorption des spectres UV-Visible des polymères mélangés aux ions Cu^{2+} et celle des ions Cu^{2+} purs confirme la complexation entre les ions et les polymères, cependant une meilleure complexation est observée avec le PAAM1.

III-3-2- Caractérisation des polyacrylamides complexés PAAM1-Ni et PAAM2-Ni :

Les polymères PAAM1 et PAAM2 utilisés précédemment dans la formation des complexes PAAM1-Cu et PAAM2-Cu sont utilisés une deuxième fois dans la formation des complexes avec les ions Ni^{2+} de types PAAM1-Ni et PAAM2-Ni. Pour cela, nous avons mélangé ces polymères avec les ions bivalents Ni^{2+} issus des solutions aqueuses du sel de chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration ($C = 3,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) à partir des solutions aqueuses polymériques et le sel. L'analyse des polymères complexés a été effectuée par la technique de spectroscopie UV-Visible en déterminant les longueurs d'onde des maximums d'absorption à partir des courbes $A = f(\lambda)$.

Les figures 19 et 20 regroupent les spectres UV-Visible des solutions de PAAM1-Ni et de PAAM2-Ni

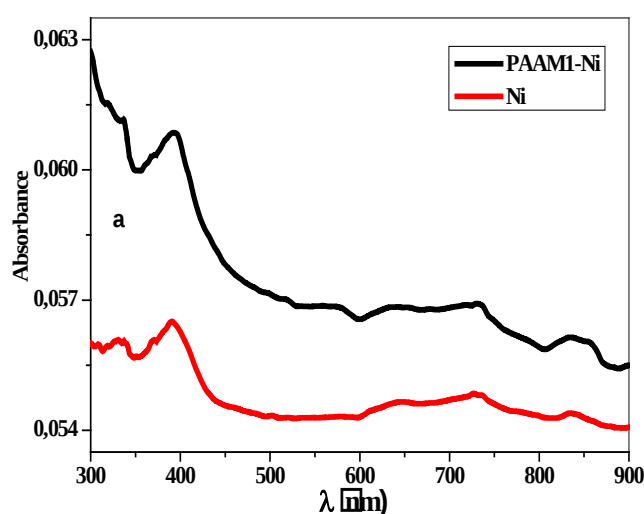


Figure 19 a: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{+2} et du complexe PAAM1- Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-900nm.

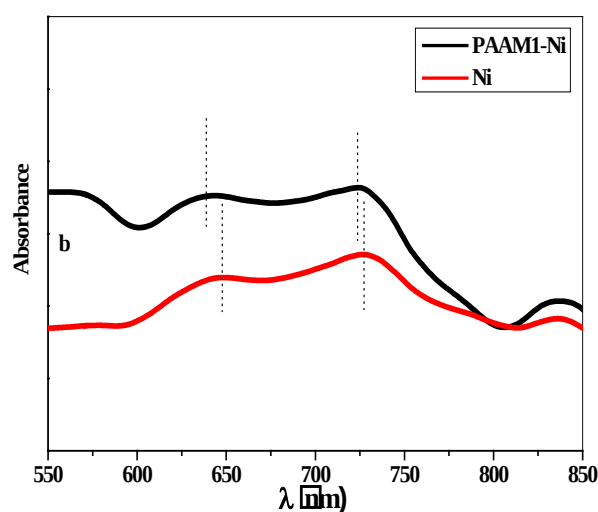


Figure 19 b: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{+2} et du complexe PAAM1- Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-500nm.

Sur la figure 19, on peut observer une très large bande sur le spectre UV-Visible du polyacrylamide complexé **PAAM1-Ni** dont le maximum d'absorption est d'environ **638 nm** comparativement au deuxième spectre UV-Visible du **Ni²⁺** seul **700 nm**.

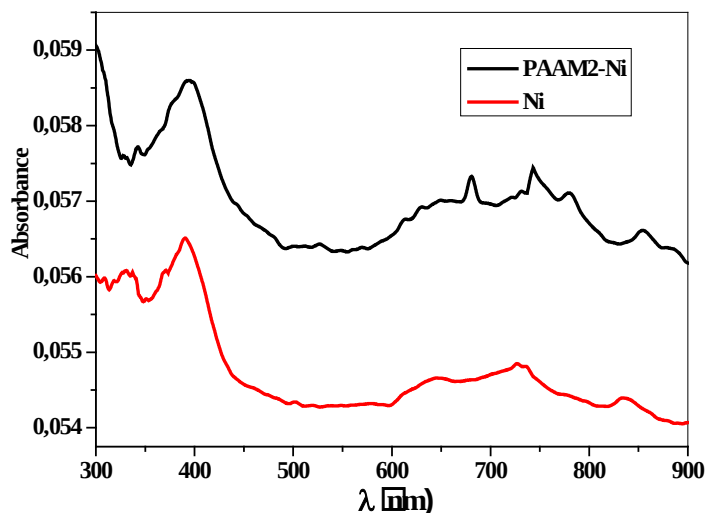


Figure 20 : Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{2+} et du complexe PAAM1-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-900nm.

La différence entre les positions du maximum d'absorption des spectres UV-Visible des complexes et celle de Ni^{2+} confirme une faible complexation entre Ni^{2+} les deux polymères PAAM1 et PAAM2.

III-3-3- Caractérisation des polyacrylamides complexés PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu :

Les deux polyacrylamide hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 sont mélangés en solution aqueuse avec les solutions aqueuses du sel de sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de concentration ($C = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) afin de former des solutions complexes de type PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu. Ces dernières ont été analysées par la technique de spectroscopie UV-Visible en déterminant les longueurs d'onde qui confirmeraient la formation des complexes. Les figures 21 et 22 illustrent les spectres UV-Visible des solutions PAAMH1-Cu, PAAMH2-Cu.

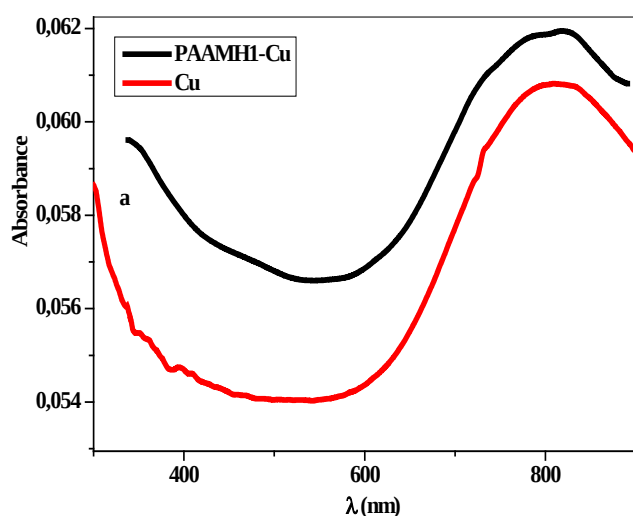


Figure 21a: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAMH1-Cu n milieu aqueux dans le domaine 300-900nm.

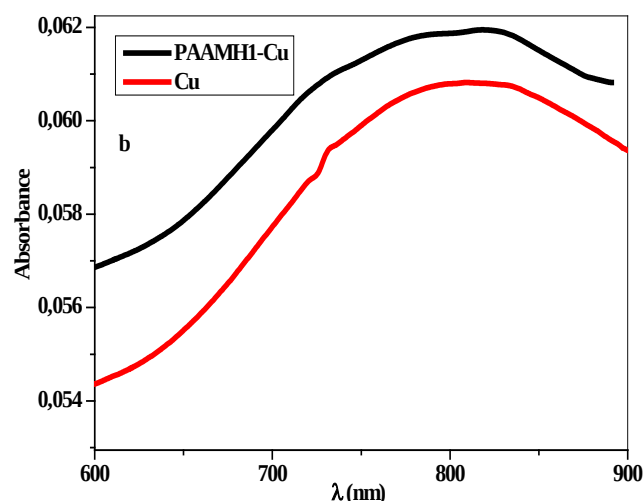


Figure 21 b: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAMH1- Cu en milieu aqueux dans le domaine 600-900nm.

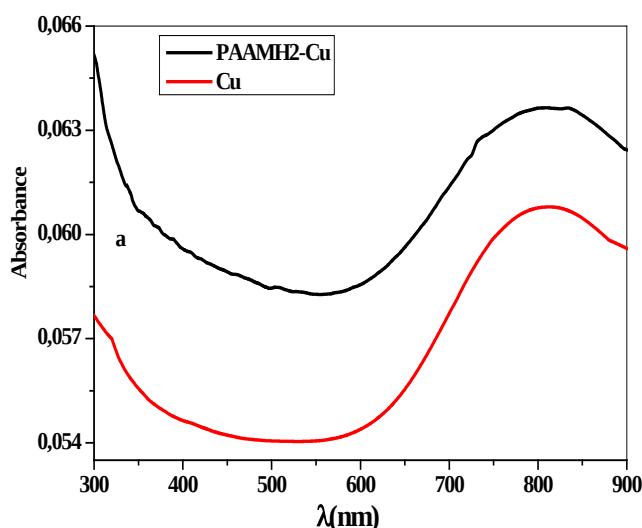


Figure 22 a: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAM1-Cu en milieu aqueux dans le domaine 300-900nm.

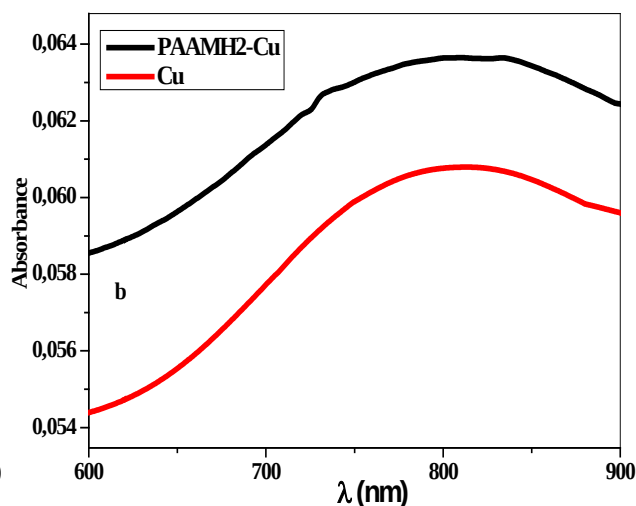


Figure 22 b: Spectre UV-Visible de l'ion Cu^{+2} et du complexe PAAM1-Cu en milieu aqueux dans le domaine 600-900nm.

Les figures 21 et 22 représentant respectivement les spectres des polymères complexés PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu montrent chacune une large bande avec un maximum d'absorption situé respectivement à **792 nm** et **797 nm** comparativement à celui de Cu^{2+} seul (**812 nm**). Le déplacement de la longueur d'onde des maximums d'absorption dans les spectres UV-Visible des polymères PAAMH1 et PAAMH2 mélangés aux ions Cu^{2+} confirme une faible complexation entre eux.

III-3-4- Caractérisation des polyacrylamides complexés PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni :

Afin de former des complexes de type PAAM1-Ni et PAAM2-Ni entre les polyacrylamides hydrolysés et les ions bivalents Ni^{2+} , nous avons mélangé des solutions polymériques de concentration égale à 1 g/L avec des solutions de chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration $C = 3,36 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Une fois les polymères complexés, ceux-ci ont été analysés par la technique de spectroscopie UV-Visible en déterminant les longueurs d'onde des maximums d'absorption de leurs spectres qui sont regroupés dans les figures 23 et 24.

La figure 23 montre le spectre UV-Visible du complexe PAAMH1-Ni. Celui-ci présente une large bande dont le maximum d'absorption se situe à **639 nm** comparativement au spectre UV-Visible de Ni^{2+} seul dont le maximum est situé à **700 nm**. Une faible complexation entre PAAMH1, PAAMH2 et Ni^{2+} respectivement est confirmé car un léger déplacement des longueurs d'onde de leur maximum d'absorption est observé.

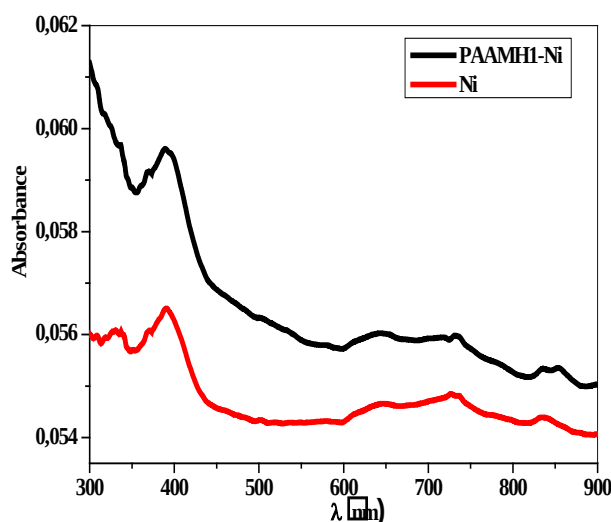


Figure 23 a: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{2+} et du complexe PAAMH1-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-900nm.

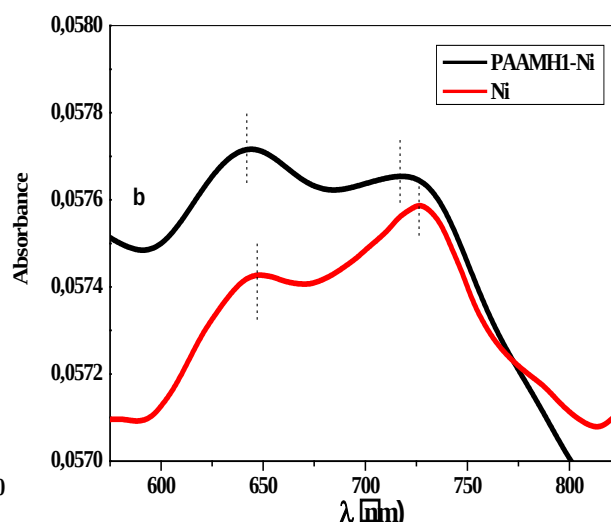


Figure 23 b: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{2+} et du complexe PAAMH1-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-500nm.

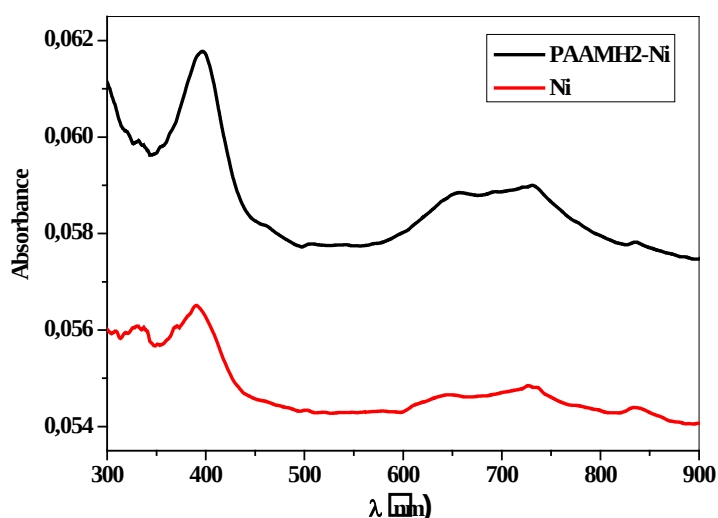


Figure 24: Spectre UV-Visible de l'ion Ni^{2+} et du complexe PAAMH2-Ni en milieu aqueux dans le domaine 300-900nm.

Tableau VIII : Résultats d'analyses UV-Visible des polymères complexés PAAMH1-Cu, PAAMH2-Cu, PAAM1-Ni et PAAM2-Ni.

Produits	A	λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Produits	A	λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Cu	0,0608	812	168.88	Ni	0,054	700	160,71
PAAM1-Cu	0,0805	778	223.61	PAAM1-Ni	0,058	638	172,61
PAAM2-Cu	0,0607	795	168.61	PAAM2-Ni	-	-	-
PAAMH1-Cu	0.061	792	169.44	PAAMH1-Ni	0,056	639	166,66
PAAMH2-Cu	0.063	797	175	PAAMH2-Ni	-	-	-

III-4- Etude par Thermogravimétrie (ATG) :

III-4-1- Caractérisation des polyacrylamides neutres PAAM1 et PAAM2 :

Les polyacrylamides PAAM1 et PAAM2 synthétisés dans des conditions opératoires différentes, ont été analysés par analyse thermogravimétrique (ATG) dans le domaine de la température 30-600 °C sous une vitesse de chauffe égale à 10°C/mn sous atmosphère inerte d'azote N₂. Ces derniers ont été préparés pour être analysés sous deux formes différentes humide et sec après avoir subi un traitement thermique à 150°C pendant 16 heures.

L'étude thermogravimétrique montre un comportement thermique similaire entre les deux polymères PAAM1 et PAAM2 et un comportement différent entre le polymère humide et sec. Les thermogrammes et leurs dérivées premières obtenus sont regroupés dans les figures 25 et 26.

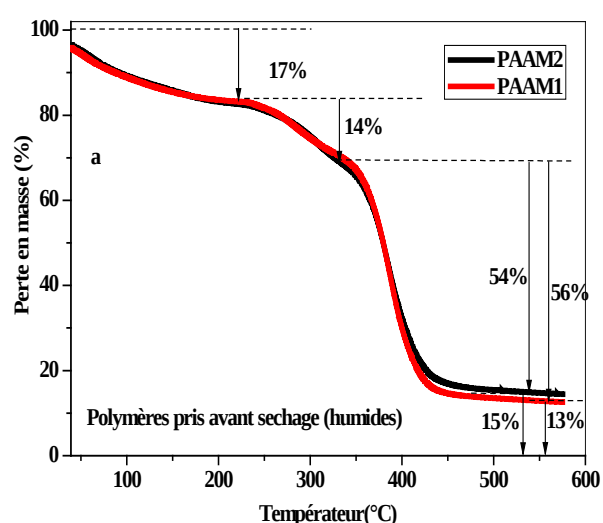


Figure 25 a: Variation en % de la perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAM1 et PAAM2

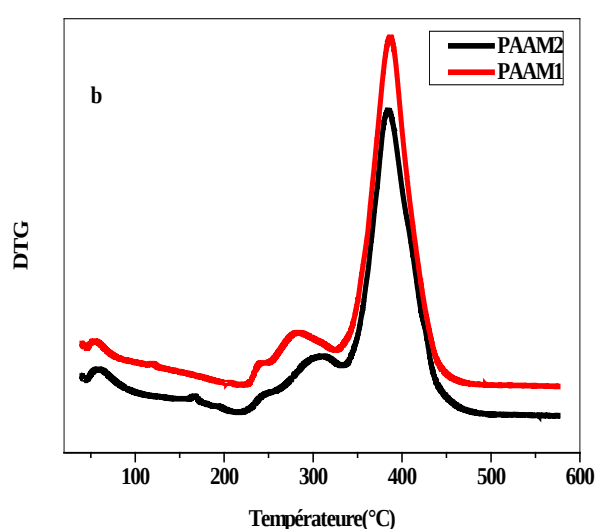


Figure 25 b: Dérivées premières des courbes de perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAM1 et PAAM2

D'après la figure 25 qui illustre les variations de la perte de masse (%) en fonction de la température, les thermogrammes des polymères PAAM1 et PAAM2 non séchés présentent trois étapes dont la première se situe entre 30-150°C, la deuxième entre 150-335°C et la troisième entre 335-600°C. Chaque étape correspond à un processus thermique différent [69]. La première étape est liée à l'élimination d'eau. La seconde étape consiste en l'élimination d'eau et la libération d'ammoniac NH_3 . Tandis que dans la troisième étape, il se produit une rupture de chaînes avec formation de groupements imides (cycle à six atomes dont un azote avec deux groupements carbonyles). Enfin, les pourcentages de résidus avoisinant les 15%, montrent qu'une recombinaison par réticulation des petites chaînes issues des différentes ruptures serait envisagée. Le tableau IX résume les différentes valeurs de perte de masse en fonction des températures.

Tableau IX: Résultats de l'analyse thermogravimétrique des polyacrylamides PAAM1 et PAAM2 avant séchage.

	T_{onset} (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{dmax} (°C)	Résidus
PAAM1	150	391	387	13
PAAM2	150	387	385°C	15

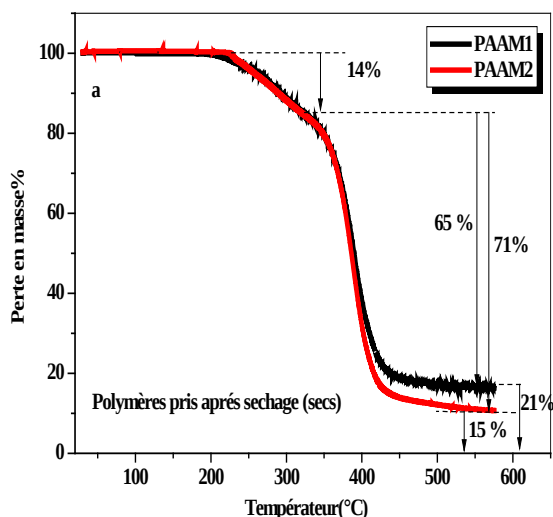


Figure 26 a: Variation en % de la perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAM1et PAAM2 séchés à 150°C pendant 16h

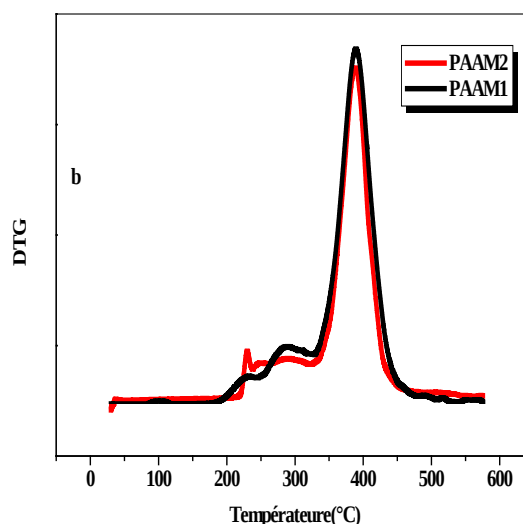


Figure 26 b: Dérivées premières des courbes de perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAM1et PAAM2 séchés à 150°C pendant 16h

Tandis que la figure 26, montre les courbes de la perte de masse (%) en fonction de la température des polymères PAAM1 et PAAM2 non séchés. Celles-ci présentent deux étapes de dégradation au lieu de trois étapes avant séchage. Nous pensons que l'essentiel de la perte de masse observée dans la première étape avec les polymères non séché se résume en une cumulation d'eau adsorbée sur les matrices polymériques. Ainsi, les deux étapes de dégradation

apparues sur les thermogrammes des polymères séchés sont identiques avec les étapes deux et trois des polymères non séchés et obéissent aux mêmes mécanismes.

Tableau X: Résultats de l'analyse thermogravimétrique des polyacrylamides PAAM1 et PAAM2 après séchage.

	T_{onset} (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{dmax} (°C)	Résidus
PAAM1	250	372	388°C	21
PAAM2	250	372	387°C	15

III-4-2- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 :

Les polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 ont été analysés par thermogravimétrie (ATG) dans le domaine de la température 30-600 °C à une vitesse de chauffe égale à 10°C/mn sous atmosphère inerte d'azote N₂. Ces derniers ont été aussi utilisés dans l'analyse sous les formes humides et secs après avoir subi un traitement thermique à 150°C pendant 16 heures.

L'étude thermogravimétrique montre un comportement thermique identique entre les polymères PAAMH1 et PAAMH2 et un comportement différent entre les formes humides et secs. Les figures 27 et 28 illustrent leurs thermogrammes et dérivées premières.

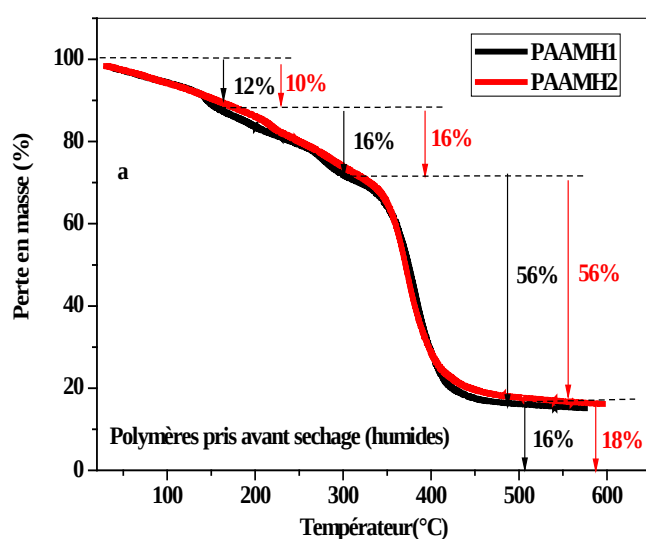


Figure 27 a: Variation en % de la perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2

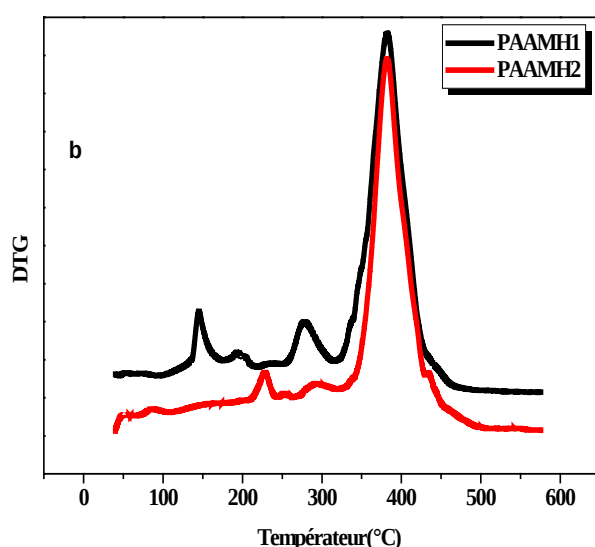


Figure 27 b: Dérivées premières des courbes de perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2

D'après la figure 27, qui illustre les variations de la courbe de la perte de masse (%) en fonction de la température, On remarque que les polymères PAAMH1 et PAAMH2 non séchés présentent trois étapes situées respectivement entre 30-155°C, 155-305°C et 305-600°C. Chaque étape correspond à une évolution thermique différente [69]. La première étape est liée à l'élimination d'eau. Lors de la seconde étape les polymères se décomposent avec la libération d'ammoniac NH_3 et d'eau. Dans la troisième étape, il se produit une coupure de chaînes avec une formation de groupements d'anhydride et imides. Enfin, les pourcentages de résidus obtenus avoisinent les 16 et 18 %. Le tableau XI résume les différentes valeurs de perte de masse en fonction des températures.

Tableau XI: Résultats de l'analyse thermogravimétrique des polyacrylamides PAAMH1 et PAAMH2 avant séchage.

	T_{onset} (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{dmax} (°C)	Résidus
PAAMH1	155	372	381°C	16
PAAMH2	155	372	381°C	18

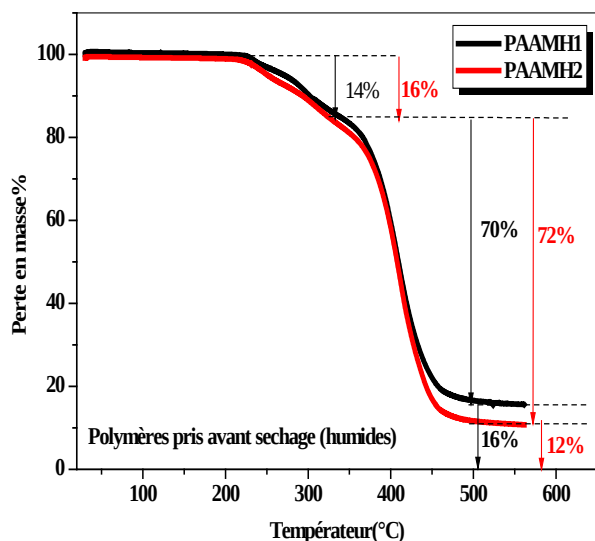


Figure 28 a: Variation en % de la perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 séchés à 150°C pendant 16h

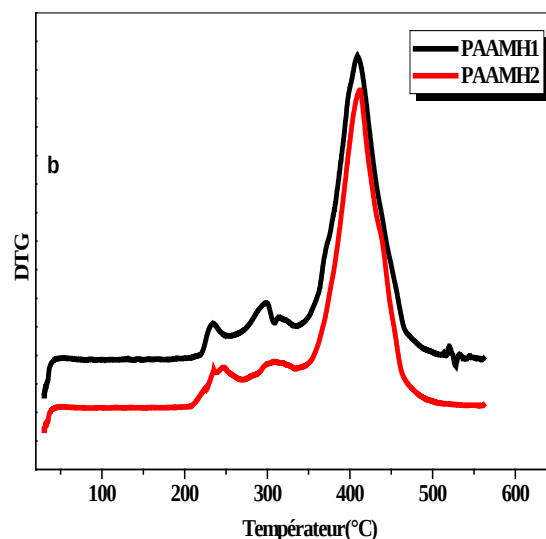


Figure 28 b: Dérivées premières des courbes de perte de masse en fonction de la température des polyacrylamide non hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 séchés à 150°C pendant 16h

La figure 28 présente, les courbes de la perte de masse (%) en fonction de la température des polymères PAAMH1 et PAAMH2 après séchage. Celles-ci exhibent deux étapes de dégradation. Chaque étape correspond à une évolution thermique différente dont la première est liée à l'élimination d'eau et la libération d'ammoniac NH_3 et la seconde consiste en une coupure de

chaînes avec une formation de groupements anhydride et imides. Quant aux résidus obtenus, ceux-ci ont avoisiné les 16% et 12% respectivement pour le PAAMH1 et PAAMH2. Le tableau XII regroupe les données thermogravimétriques de l'analyse des polyacrylamides PAAMH1 et PAAMH2 après séchage.

Tableau XII: Résultats de l'analyse thermogravimétrique des polyacrylamides PAAMH1 et PAAMH2 après séchage.

	T _{onset} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{dmax} (°C)	Résidus
PAAMH1	324	415	482°C	16
PAAMH2	324	413	482°C	12

III-5- Potentiométrie:

La potentiométrie est une technique très utilisée dans l'étude de la complexation. Elle permet de déterminer les constantes d'équilibre et les concentrations des espèces chimiques présentes à l'équilibre dont le principe s'articule sur le fait que lors de la complexation il y a apparition ou disparition de protons donc variation de pH [70]. L'ionisation du ligand pur ou en présence du métal est suivie par la variation du pH lors de l'addition d'une base.

III-5-1-Caractérisation des polyacrylamides neutres PAAM1, PAAM2 et hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2:

Les polyacrylamides neutres PAAM1 et PAAM2 et hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 ont été analysés par dosages potentiométriques. Les mesures ont été effectuées sous agitation en utilisant un pH-mètre de type **CD 810 TACUSSEL électronique**.

Pour cela, plusieurs solutions polymériques de concentration d'1g/L des polymères cités précédemment ont été préparées. Ainsi, chacune d'elle est dosée par une solution aqueuse de soude (NaOH 0,01N) pour suivre l'évolution de leur pH en fonction du volume de soude versé. Cette évolution est illustrée sur les figures (29 et 30).

En effet, ces figures montrent les courbes respectives de la variation du pH des solutions polymériques aqueuses du PAAM1 avec le PAAMH1 et du PAAM2 avec le PAAMH2 en fonction du volume d'une solution aqueuse de soude (0,01N) versée. Ces dernières illustrent les propriétés acides de ces polymères. Nous remarquons que les polymères hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 sont plus acides que les polymères neutres ceci est dû d'abord à leurs courbes de

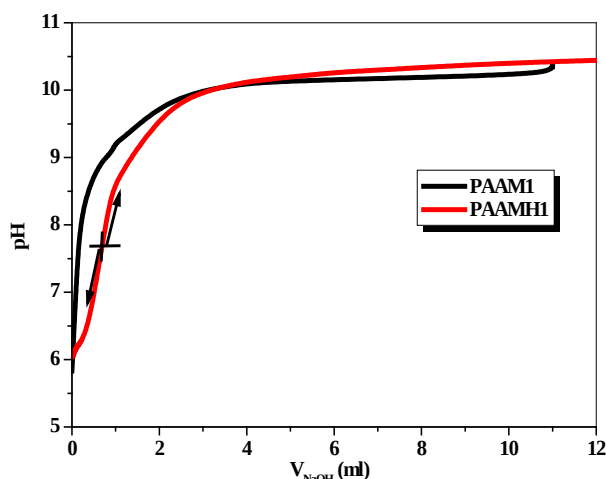


Figure 29: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM1 et du PAAMH1 en fonction du volume de NaOH (0,01N).

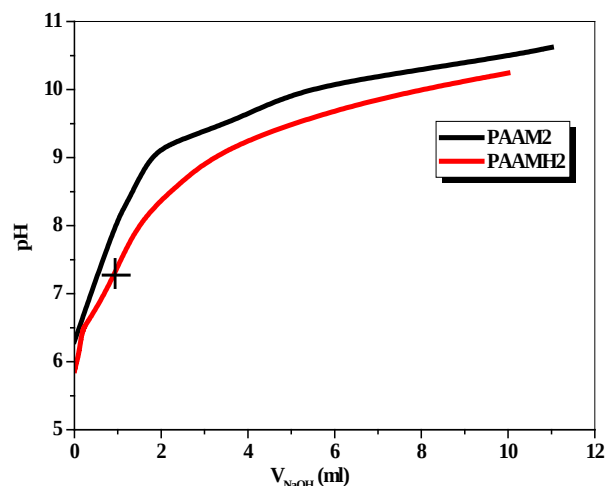


Figure 30: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM2 et du PAAMH2 en fonction du volume de NaOH (0,01N).

neutralisation qui présentent un abaissement de pH par rapport à celles des ligands seuls (PAAM1 et PAAM2), ensuite au déplacement de leurs points d'inflexion (points d'équivalence) vers les valeurs élevées du volume de soude versé.

III-5-2- Caractérisation du PAAM1 et du PAAM2 complexés par les ions Cu^{2+} :

Les solutions de polyacrylamides neutres PAAM1 et PAAM2 ($C = 1\text{ g/L}$) considérés comme ligands sont mélangés respectivement avec les solutions d'ions Cu^{2+} de concentrations $C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ pour former des solutions complexes de type PAAM1-Cu et PAAM2-Cu. Ces dernières ainsi que celles des polymères purs (ligands) ont été dosées par des solutions aqueuses de soude (NaOH) 0,01N. Les figures (31 et 32) présentent respectivement les résultats expérimentaux des courbes de neutralisation des ligands PAAM1 et PAAM2 seuls pris comme références puis en présence d'ions métalliques Cu^{2+} .

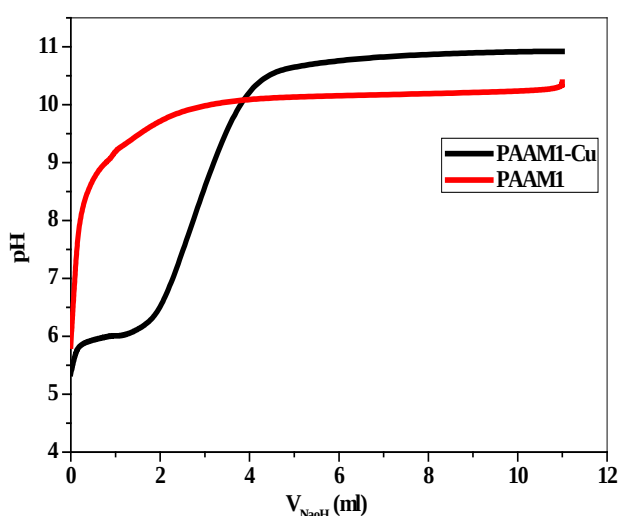


Figure 31: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM1 seul et en présence d'ions Cu^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

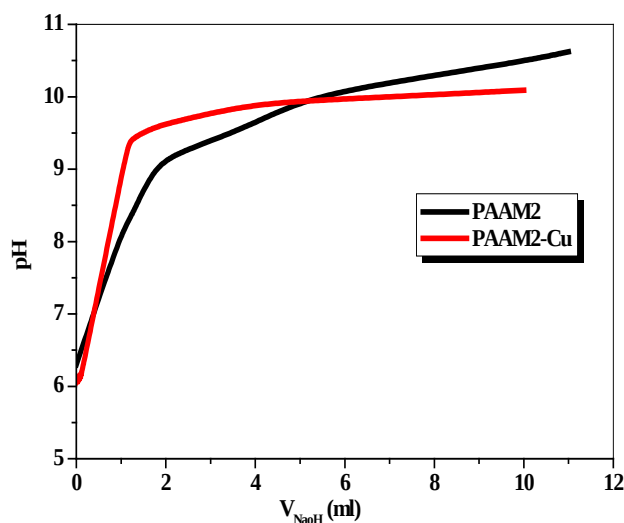
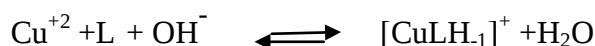


Figure 32: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM2 seul et en présence d'ions Cu^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

Sur la figure 31 on peut remarquer la présence sur la courbe relative au complexe PAAM1-Cu d'un point d'inflexion (point d'équivalence) bien apparent et déplacé vers les valeurs élevées du volume de soude marqué à pH = 8,2 correspondant à $V_2 = 2,7$ ml ensuite un abaissement des valeurs du pH de la courbe de titrage du complexe par rapport à celle du ligand seul. Ceci indique que l'excès de soude versé a servi à neutraliser les protons supplémentaires libérés lors de la complexation. Par contre sur la figure 32, on n'observe pas le même phénomène. Ce résultat, pourrait être interprété comme étant une absence de complexation entre le polymère PAAM2 et les ions métalliques Cu^{2+} .

Nous pouvons, cependant, émettre l'hypothèse de la formation des espèces en équilibre selon le schéma réactionnel suivant :



Enfin ces résultats semblent être en accord avec ceux obtenus par la technique de spectroscopie d'absorption Ultra-violet-Visible.

III-5 -3- Caractérisation du PAAM1 et du PAAM2 complexés par les ions Ni^{2+} :

Les solutions polymériques PAAM1 et PAAM2 de même concentrations que les précédentes (1g/L) considérés aussi comme ligands, sont mélangés respectivement avec les solutions d'ions Ni^{2+} ($C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M) pour former des solutions complexes de type PAAM1-Ni et PAAM2-Ni. Ces dernières ont été dosées par une solution aqueuse de soude (NaOH) (0,01N). Les courbes de titrage potentiométrique des solutions polymériques complexes PAAM1-Ni et PAAM2-Ni et celles des ligands obtenues ont été regroupées dans les figures 33 et 34.

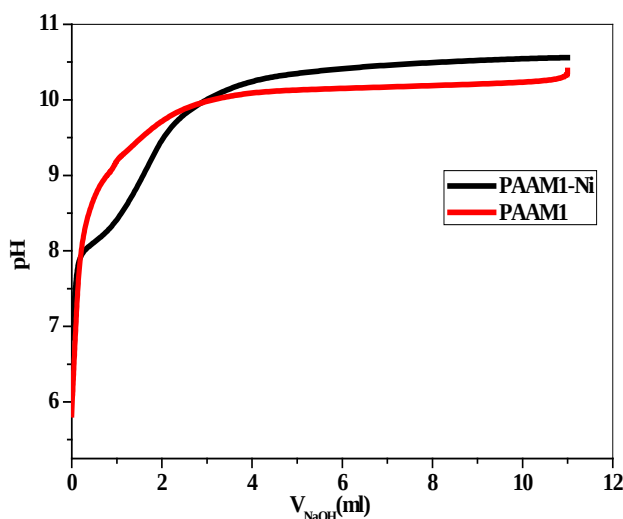


Figure 33: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM1 seul et en présence d'ions Ni^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

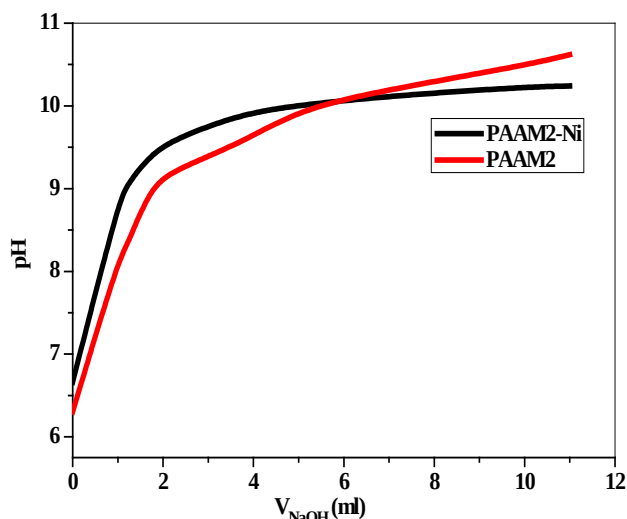
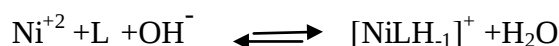


Figure 34: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM2 seul et en présence d'ions Ni^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

Sur la figure 33, on peut observer d'abord un point d'inflexion du polyacrylamide complexé PAAM1-Ni marqué à pH= 9,15 correspondant à V= 0,08 ml légèrement déplacé vers les valeurs élevées du volume de NaOH ensuite un faible abaissement des valeurs du pH de la courbe du complexe par rapport à celle du ligand. Ces phénomènes peuvent être attribués à la formation de complexes qui entraînent la libération de protons supplémentaires.

Quand à la figure 34, celle-ci ne montre aucune différence notable entre les courbes de neutralisations du complexe et celle du ligand. Ceci, nous laisserait penser à une absence de la complexation entre le PAAM2 et les ions Ni^{2+} .

Comme pour les complexes PAAM1-Cu et PAAM2-Cu nous pouvons émettre l'hypothèse de la formation des espèces en équilibre selon le schéma réactionnel suivant :



En conclusion, comme on peut le constater, les ions métalliques bivalents Cu^{2+} possèdent un pouvoir complexant meilleur que celui des ions Ni^{2+} . Enfin ces résultats semblent être en accord avec ceux obtenus par la technique de spectroscopie d'absorption Ultra-violet-Visible.

III-5 -4- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés et complexés PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu :

Les figures 35 et 36 illustrent les courbes de neutralisation des solutions polymériques pures PAAMH1, PAAMH2 et complexées PAAMH1-Cu, PAAMH2-Cu.

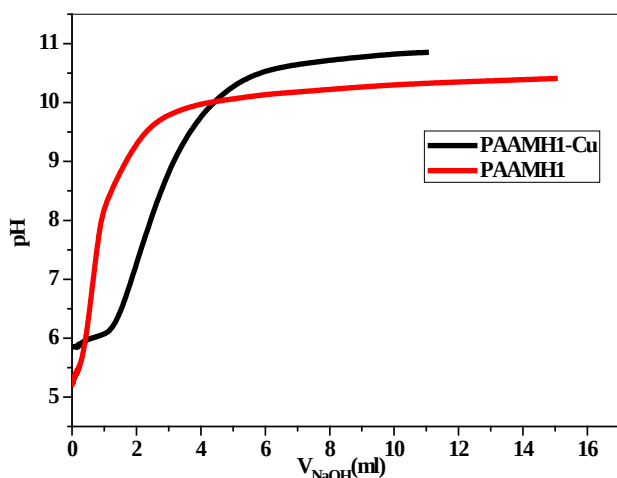


Figure 35: Courbes de la variation du pH des solutions (1g/L) de PAAMH1 seul et en présence d'ions Cu^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

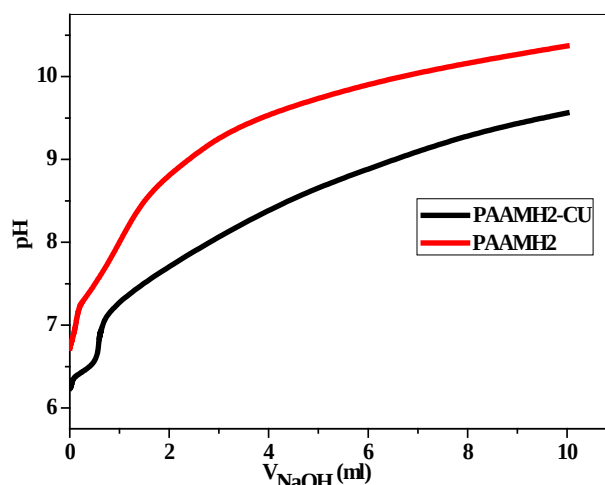


Figure 36: Courbes de la variation du pH des solutions (1g/L) de PAAMH2 seul et en présence d'ions Cu^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

Celles-ci montrent que les courbes de la variation du pH des deux polyacrylamides hydrolysés et complexés en fonction du volume de soude (NaOH) présentent chacune un point d'inflexion marqué à pH = 8,26 correspondant à V = 2,66 ml pour le PAAMH1-Cu et à pH = 6,7 correspondant à V = 0,72 ml pour le PAAMH2-Cu plus déplacé vers les valeurs élevées du volume de soude comparativement à ceux des ligands seuls PAAMH1 et du PAAMH2. Ces mêmes courbes présentent aussi un abaissement de pH par rapport à celles des ligands. Ceci est une preuve d'une probable complexation entre les polymères hydrolysés et les ions Cu^{2+} . Cette complexation est d'autant plus importante entre le PAAMH1 et Cu^{2+} qu'entre PAAMH2 et Cu^{2+} comme l'indique les valeurs des volumes de soude versée lors du dosage des deux complexes.

III-5 -5- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés et complexés PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni :

Après la formation des complexes PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu, nous avons réalisé ceux des polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 avec les ions bivalents Ni^{2+} de type PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni. Ces complexes ont été ensuite analysés par dosage potentiométrique à l'aide d'hydroxyde de sodium ($\text{NaOH}=0,01\text{N}$). Les courbes obtenues sont regroupées sur les figures 37 et 38.

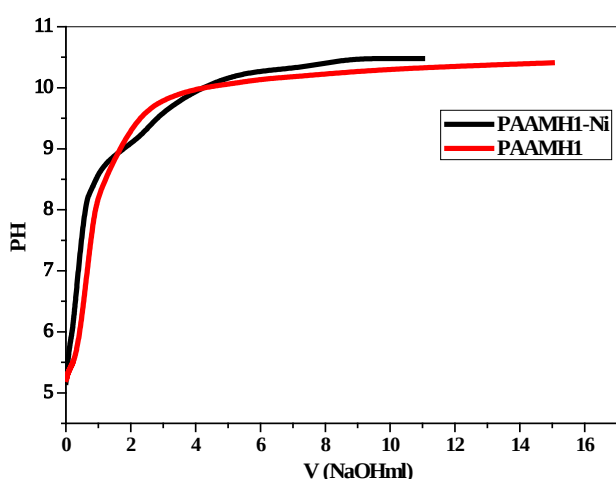


Figure 37 : Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH1 seul et en présence d'ions Ni^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

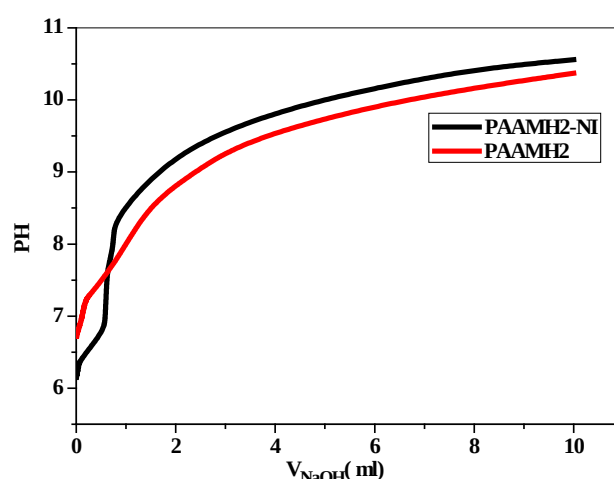


Figure 38 : Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH2 seul et en présence d'ions Ni^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

Comme pour les complexes précédents (PAAMH1-Cu et PAAMH2-Cu), les courbes de neutralisation des polymères complexés PAAMH1-Ni et PAAMH2-Ni présentent chacune un point d'inflexion plus déplacé vers les valeurs élevées du volume de soude que ceux des polymères hydrolysés ce qui nous laisserait supposer qu'une complexation aurait eu lieu.

III-5-6- Stabilité relative des complexes :

Les figures (39-42) regroupent les courbes de neutralisation des polymères PAAM1, PAAMH1, PAAM2 et PAAMH2 seuls et en présence des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} en fonction du volume de soude. Celles contenues dans les figures (39 et 40), relatives aux polymères PAAM1 et PAAMH1, permettent d'établir un ordre de stabilité relatif. Ce dernier obéit à la séquence :

$\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ pour les solutions de PAAM1, PAAMH1.

Les figures (41 et 42) présentent les courbes de titrage des polymères PAAM2 et PAAMH2 et de leurs complexes PAAM2-Cu et PAAMH2-Ni, celles-ci montrent clairement que les complexes susceptibles de se former entre le polymère neutre PAAM2 et les ions métalliques Cu^{2+} et Ni^{2+} seraient instables. Cette instabilité empêche leurs formations. Tandis que le polymère hydrolysé PAAMH2 a développé des liens complexes très faibles avec ces deux ions, ce qui ne permet pas d'établir un ordre de stabilité. La non formation de complexes entre les deux ions métalliques peut être expliqué par la taille des chaînes polymériques du PAAM2 et PAAMH2. Ces deux polymères sont de masses viscosimétriques très élevées et leurs chaînes adoptent une formes pelote, ce qui rend les groupements amides, carboxyliques et carboxylates à l'origine des liens complexes avec les ions métalliques Cu^{2+} et Ni^{2+} très inaccessibles.

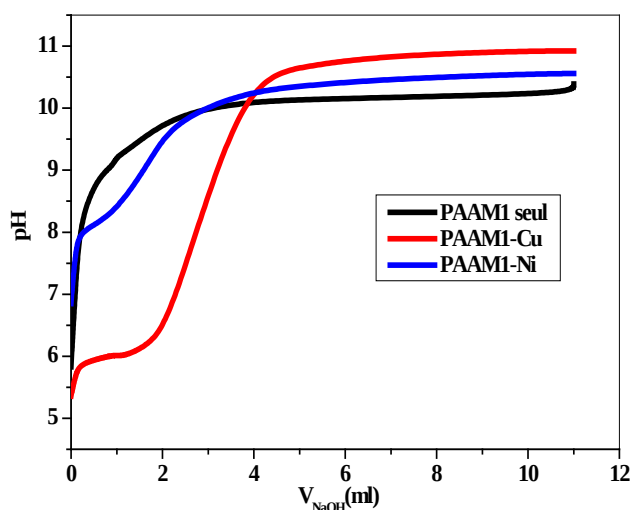


Figure 39: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM1 seul et en présence d'ions Cu^{2+} et Ni^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

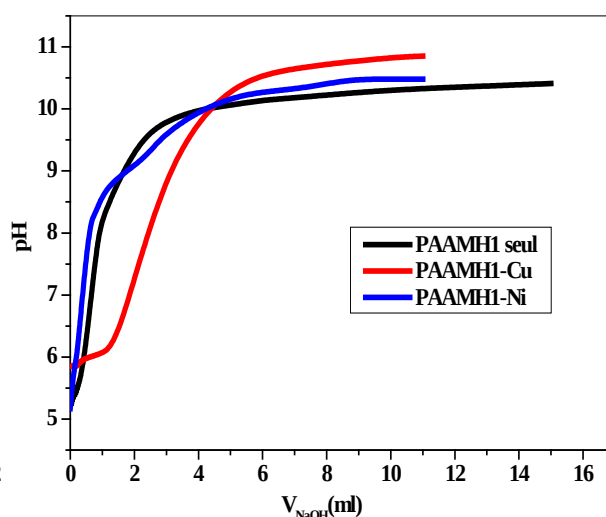


Figure 40 : Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH1 seul et en présence d'ions Cu^{2+} et Ni^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

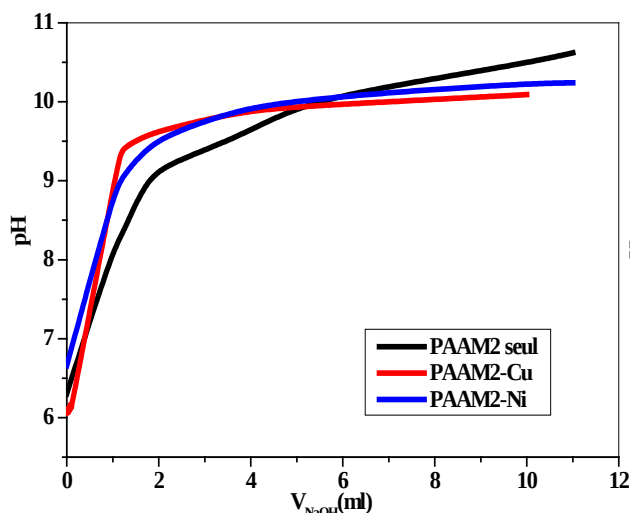


Figure 41: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAM2 seul et en présence d'ions Cu^{2+} et Ni^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

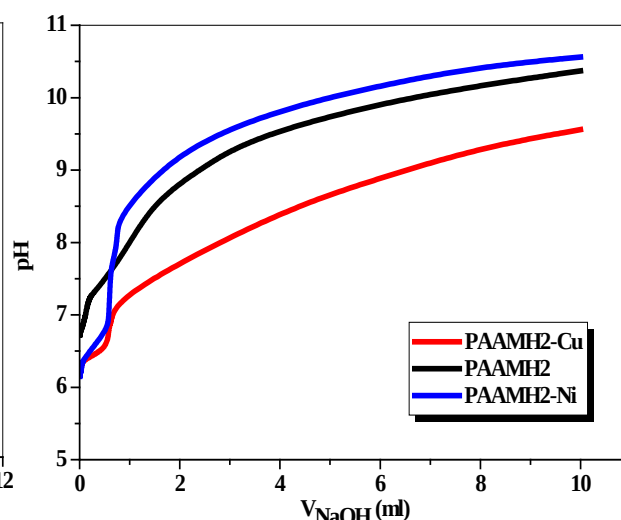


Figure 42: Courbes de la variation du pH des solutions (1 g/L) de PAAMH2 seul et en présence d'ions Cu^{2+} et Ni^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) en fonction du volume de NaOH (0,01N).

III-5 -7- Détermination des constantes d'acidité des polymères par dosage acido-basique par la soude (0.1N) :

Afin de former les solutions polymériques de type PAAMH1-H^+ et PAAMH2-H^+ , des solutions de polyacrylamides hydrolysés (ligands) PAAMH1 et PAAMH2 de concentrations $C = 0.01 \text{g/L}$, ont été préparées avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration $C = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ respectivement. Ces dernières ont été ensuite titrées par une solution de soude (NaOH) de concentration $C = 0.1 \text{M}$ dans le but de déterminer les constantes d'acidité des polymères PAAMH1 et PAAMH2. Enfin, leurs courbes de variation de pH en fonction du volume de soude (0.1N) ajouté sont regroupées dans la figure 43.

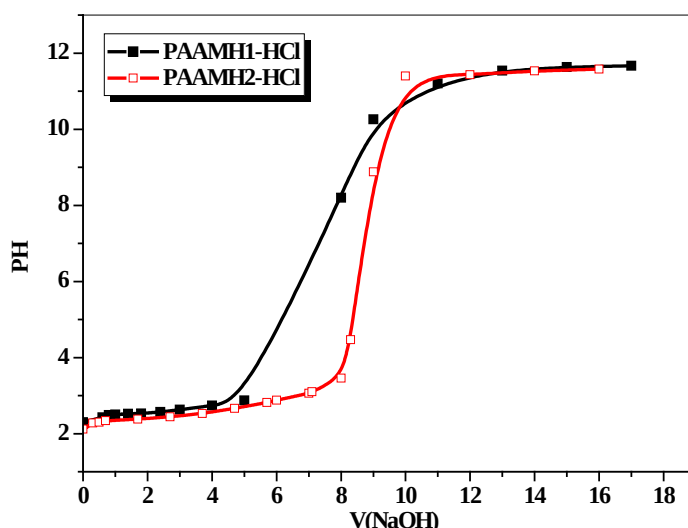


Figure 43: Détermination de la constante d'acidité des PAAMH1-H^+ et PAAMH2-H^+ par dosage acido-basique par la soude 0.1N.

Sur cette figure, on remarque que la courbe de neutralisation du polymère PAAMH2-H^+ présente un point d'inflexion dont le volume en soude vaut 8,70 ml supérieur à celui du point d'inflexion

de la courbe de neutralisation du polymère PAAMH1- H^+ égal à 7,5 ml donc plus acide. Enfin, les protons neutralisés proviennent essentiellement des groupements ammoniums et carboxyliques.

Les valeurs des constantes d'acidité calculées sont regroupées dans le tableau XIII. Celles-ci sont déterminées à partir des courbes de neutralisation en considérant que le pH est égal au pK_a au point de demi-neutralisation.

Tableau XIII: Constantes d'acidité des ligands PAAMH1 et PAAMH2.

	PAAMH1	PAAMH2
pK_a	2.53	2.56
K_a	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$

III-6- Conductimétrie:

III-6-1- Caractérisation des polyacrylamides neutres PAAM1 et PAAM2:

Pour mettre en évidence l'effet de l'anion compensateur, nous avons réalisé une étude conductimétrique sur les solutions polymériques dans un milieu chlorhydrique. Pour cela, nous avons préparé des solutions polymériques PAAM1 et PAAM2 de concentration égale à 1g/L sur lesquelles nous avons fait réagir des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration variant de 10^{-3} à $2 \cdot 10^{-1}N$. Ces dernières ont été analysées par la technique Conductimétrie. Les courbes obtenues sont représentés dans les figures 44 et 45. Par contre, le tableau XIV regroupe les valeurs des mesures de conductivité des solutions de PAAM1-HCl et PAAM2-HCl.

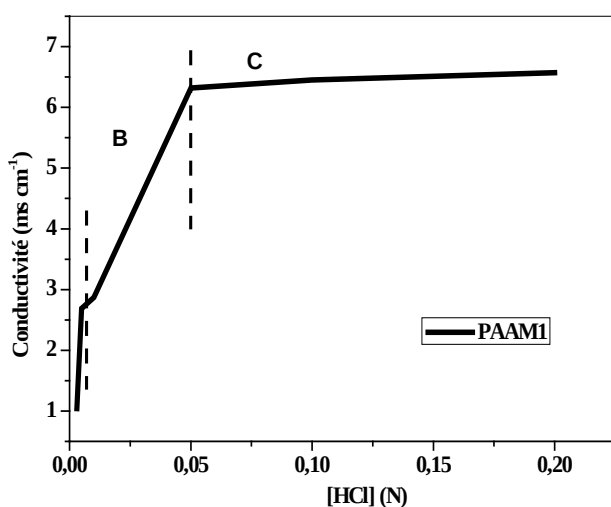


Figure 44 : variation de la conductivité des solutions (1 g/L) de PAAM1 en fonction de la concentration de HCl.

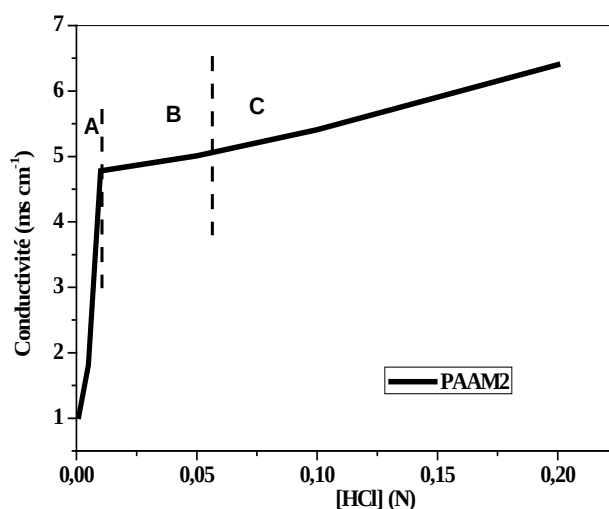


Figure 45: variation de la conductivité des solutions (1 g/L) de PAAM2 en fonction de la concentration de HCl.

On distingue trois domaines pour chacune des solutions A, B et C :

- le premier domaine (A) correspond à la protonation des polymères PAAM1 et PAAM2.
- le deuxième domaine (B) correspond à l'équilibre de protonation au sein des solutions polymériques de PAAM1 et de PAAM2.
- le troisième domaine (C) correspond à l'excès d'acide dans les solutions polymériques de PAAM1 et de PAAM2.

Tableau XIV: Préparation et conductivités des solutions polymériques de types PAAM1-HCl et PAAM2-HCl

Solutions	1	2	3	4	5	6
Volumes de PAAM1 ou de PAAM2	10	10	10	10	10	10
Volume de HCl	0.2	1	2	10	20	40
Complément à 100 ml par H ₂ O	89.8	89	88	80	70	50
Concentrations de HCl obtenues (M)	10^{-3}	5.10^{-3}	0.01	0.05	0.1	0.2
Conductivité des solutions de PAAM1 (m.s.cm ⁻¹)	1.04	2.69	2.87	6.32	6.45	6.57
Conductivité des solutions de PAAM2 (m.s.cm ⁻¹)	1.03	1.81	4.78	5.01	5.41	6.4

Les résultats du tableau XIV montrent que les valeurs de conductivité des solutions polymériques obtenues ne sont pas élevées ce qui indique que le taux de protonation de ces deux polymères est faible, ceci pourrait être expliqué par le fait que le PAAM1 et le PAAM2 ne soient pas des polyélectrolytes.

III-6-2- Caractérisation des polyacrylamides hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2:

Le même protocole est suivi pour les solutions du PAAMH1 et du PAAMH2. Nous avons préparé des solutions de PAAMH1 et de PAAMH2 de concentrations constantes et égales à 1 g/L et des solutions de HCl de concentration variant de 10^{-3} à 2.10^{-1} N, celles-ci une fois mélangées, ont été analysés par la technique conductimétrie. Les figures obtenues sont représentés dans les figures 46 et 47 Le tableau XIV regroupe toutes les valeurs des mesures de conductivité des solutions de PAAMH1-HCl et PAAMH2-HCl. Les figures 39 et 40 illustrent la variation de la conductivité des solutions en fonction de la concentration de HCl dans la solution. Comme précédemment, on observe trois domaines pour chacune des solutions :

- le premier domaine (A) correspond à la protonation des polymères PAAMH1 et PAAMH2.
- le deuxième domaine (B) correspond à l'équilibre de protonation au sein des solutions polymériques de PAAMH1 et de PAAMH2.
- le troisième domaine (C) correspond à l'excès d'acide dans les solutions polymériques de PAAMH1 et de PAAMH2.

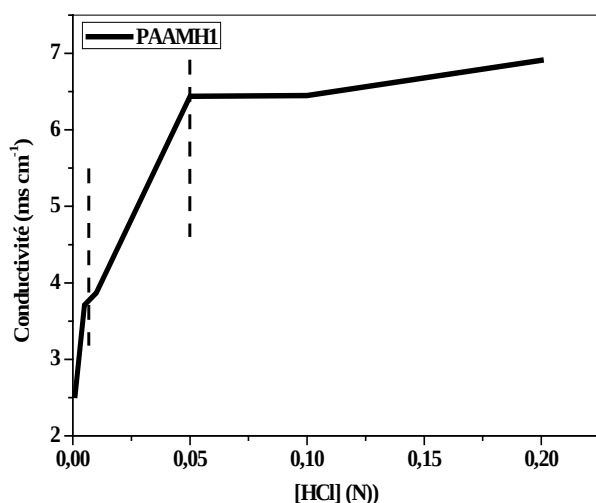


Figure 46: variation de la conductivité des solutions (1 g/L) de PAAMH1 en fonction de la concentration de HCl.

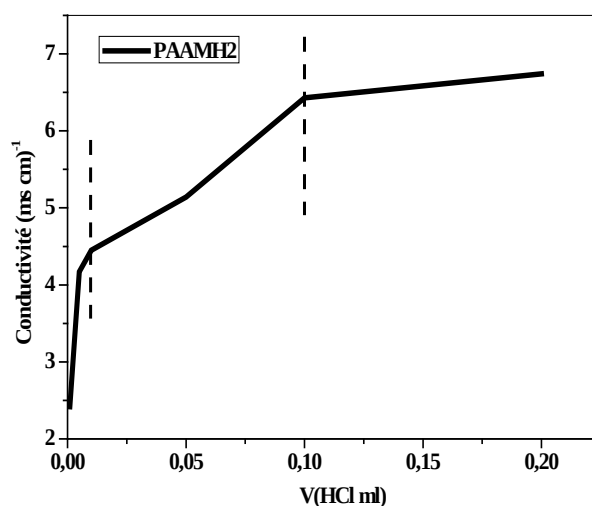


Figure 47: variation de la conductivité des solutions (1 g/L) de PAAMH2 en fonction de la concentration de HCl.

Tableau XV: Préparation et conductivités des solutions polymériques de types PAAMH1-HCl et PAAMH2-HCl

Solution n°	1	2	3	4	5	6
Volume de PAAMH1 ou PAAMH2	10	10	10	10	10	10
Volume de HCl	0.2	1	2	10	20	40
Complément à 100ml par de l'eau	89.8	89	88	80	70	50
Concentration de HCl obtenue (M)	10^{-3}	5.10^{-3}	0.01	0.05	0.1	0.2
Conductivité de la solution de PAAMH1 (m.s.cm ⁻¹)	2.53	3.71	3.87	6.44	6.45	6.91
Conductivité de la solution de PAAMH2 (m.s.cm ⁻¹)	2.42	4.17	4.45	5.14	6.43	6.74

Les résultats du tableau XV montrent comme le tableau précédent que les valeurs de conductivité des solutions polymériques de PAAMH1 et de PAAMH2 sont assez faibles ce qui peut indiquer que la protonation de ces deux polymères n'a pas eu lieu malgré qu'ils soient des

polyélectrolytes. En conclusion, le milieu chloridrique (HCl) n'est peut-être pas favorable à la protonation des deux polyélectrolytes.

Pour déterminer la contribution des polyélectrolytes au transport du courant, on a mesuré les conductivités spécifiques de ces derniers en fonctions de NaOH 0,1N. Les courbes obtenues sont regroupées dans les figures 48 et 49.

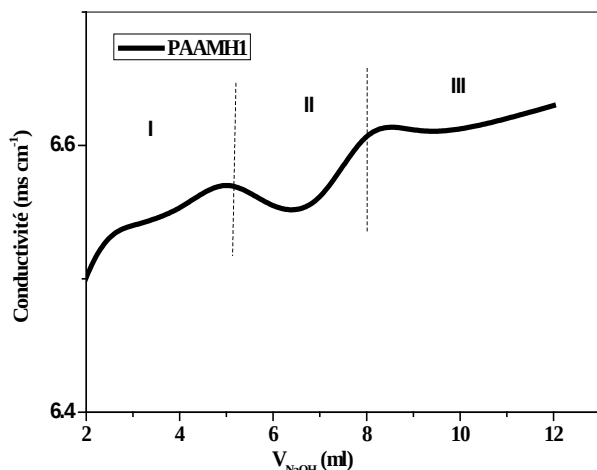


Figure 48 : Variation de la conductivité du PAAMH1 protoné en fonction du volume de NaOH 0,1N.

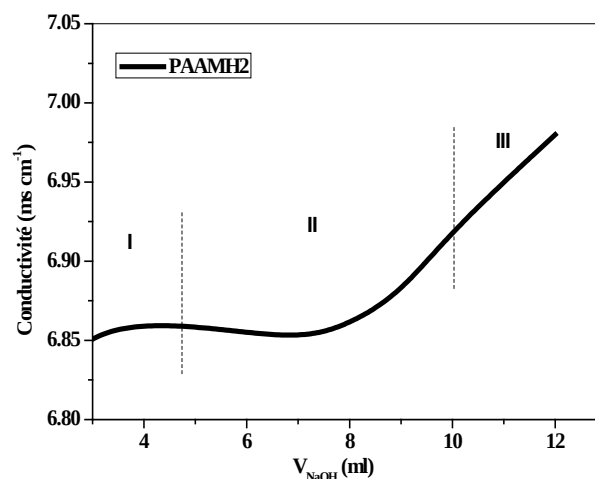


Figure 49 : Variation de la conductivité du PAAMH2 protoné en fonction du volume de NaOH 0,1N.

Nous pouvons la subdiviser en trois régions :

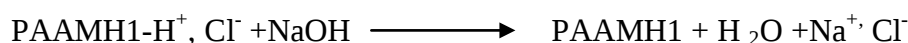
Zone I (avant équivalence) : la conductivité augmente car il y a compensation

(Neutralisation) progressive de la charge du polymère.

Zone II (équivalence) : la conductivité prend les plus faibles valeurs car la neutralisation du polyélectrolyte est totale pour le PAAMH2 par contre pour le PAAMH1 reste consente.

Zone III (après équivalence) : la conductivité augmente de nouveau, à cause de l'excès de la base NaOH après neutralisation pour le PAAMH2 mis elle est faible pour PAAMH1.

Les équilibres de titrage peuvent être décrits comme suit :



Conclusion

IV- Conclusion :

Nous avons synthétisé deux polymères de polyacrylamide (PAAM) de masses moyennes viscosimétriques différentes, moyenne (PAAM1) et élevée (PAAM2). Ensuite, une quantité de chacun des deux est hydrolysé thermiquement afin d'obtenir des polymères à caractère polyélectrolyte (PAAMH1 et PAAMH2). Enfin, tous les polymères élaborés ont été caractérisés par les techniques de spectroscopie FTIR, de viscosimétrie et d'ATG. Les résultats des caractérisations obtenus ont confirmé les structures des polymères neutres et leur hydrolyse. En effet, la spectroscopie FTIR a mis en évidence celle de chaque polymère neutre par ses bandes et pics caractéristiques et hydrolysé par la présence de nouvelles bandes et pics dus aux groupements carboxyliques (COOH) et carboxylates (COO⁻), leur conférant un caractère polyélectrolyte. Le caractère polyélectrolyte des polymères hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2 a été confirmé par la technique de viscosimétrie puisque on a observé une augmentation de la viscosité réduite de chacun d'eux, très rapidement à dilution infinie. Enfin, la valeur de la masse moyenne viscosimétrique du polymère neutre PAAM2 déduite à partir de la relation de Mark-Houwink est très élevée et supérieure à celle du polymère neutre PAAM1.

Une quantité de chaque polymère neutre et hydrolysé est complexée respectivement par les ions métalliques bivalents Cu²⁺ et Ni²⁺ puis analysées par les techniques de spectroscopie UV-Visible, conductimétrie et potentiométrie.

Les résultats de spectroscopie électronique d'absorption UV-Visible ont montré que le complexe le plus stable, est obtenu entre les ions métalliques bivalents Cu²⁺ et le polyacrylamide PAAM1. C'est-à-dire le polymère de faible masse moléculaire. Cependant, il s'est formé des complexes de stabilité réduite entre d'une part les ions Ni²⁺ et le PAAM1 et d'autre part entre les ions Cu²⁺ et Ni²⁺ respectivement avec les polymères hydrolysés PAAMH1 et PAAMH2. On note que le PAAM2 de masse moléculaire élevée n'a permis la formation d'aucun complexe ni avec les ions Cu²⁺ ou Ni²⁺.

Les résultats de spectroscopie électronique d'absorption UV-Visible sont confirmés par ceux de l'analyse potentiométrique. En effet, selon cette dernière, il est clairement montré que le complexe le plus stable obtenu s'est formé entre les ions Cu²⁺ et le PAAM1 et que d'autres complexes se seraient formés entre le polymère PAAM1 et les ions Ni²⁺, entre les polymères hydrolysés et les ions Cu²⁺ et Ni²⁺ mais leurs stabilités restent limitées, alors que le PAAM2 n'a donné lieu à aucune forme complexe. Enfin, les ions Cu²⁺ permettent la formation de complexes plus stables que ceux formés à partir des ions Ni²⁺.

Les résultats de conductimétrie ont révélé une faible conductivité en milieu chlorhydrique des polymères neutres et hydrolysés au vu des faibles valeurs de conductivité obtenues. Enfin, si la masse moyenne viscosimétrique des polymères a influencé la stabilité des complexes, celle-ci n'a eu aucune influence sur la conductivité des polymères.

En perspective, le calcul des constantes de stabilité des complexes formés et les concentrations des espèces présentes en solution est envisagé. Une étude de conductimétrie dans d'autres milieux acides (HNO_3 , H_2SO_4 etc...) sera menée afin d'évaluer le caractère conducteur de ces polyélectrolytes. L'étude des ions métalliques tels que le Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} etc...devraient être aussi menée en solution polymérique afin d'estimer leur pouvoir complexant.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Klein J, Weitzman, Makromol Chem **1978**; 179(8):1895.
- [2] Smith EA, Oehme FW., J Chromatrogr. Sci. **1993**; 31(5):192.
- [3] Teixeira SCS, Proceedings 3rd Congresso Brasileiro de Polôameros, **1995**, 925.
- [4] Jose L, Pillai VNR., Eur Polym J., **1996**; 32(12):1431.
- [5] Eudokia K. Oikonomou, Nicolitsa Lezi, Georgios Bokias, Joannis K. Kallitsis, Ilias Iliopoulos, European Polymer Journal, Volume 45, Issue 12, **2009**, 3426-3432
- [6]. E.S. Abdel-Halim, Salem S. Al-Deyab, Carbohydrate Polymers, Volume 86, Issue 3, **2011**, 1306-1312.
- [7] Xu, Rui-Bo; Li, Yu-Yang; Tian, Miao; et al., Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, Volume: 22 Issue: 5, **2012**, 1062-1068.
- [8] Abbo, Hanna S., Titinchi, Salam J. J., Applied Catalysis A-General, Volume: 435, 2012, 148-155.
- [9] Kim SR, Yuk SH, Jhon M., Eur Polym J., **1997**, 33(7):1009.
- [10]. Sojka, R.E., Lentz, R.D. and Westermann, D.T., Soil Sci. Soc. Am. J., **1998**, 62: 1672.
- [11]. Lentz, R.D., Sojka, R.E. and Robbins, C.W., J. Environ. Qual., **1998**, 27: 305.
- [12] Xiao, C., Weng, L., Lu, Y. and Zhang, L. (2001)., J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., **2001**, A38: 761.
- [13] Onda N, Furusawa K, Yamaguchi N, Komuro S. J. Appl. Polym. Sci. **1979**; 23: 3631.
- [14] Halverson F, Panzer HP. In: Grayson M, editor. Encycl. of Chem. Technol., **1980**, vol. 10. New York: John Wiley & Sons.
- [15] Bune YV, Barabanova AI, Bogachev YS, Gromov VF., Eur Polym J., **1997**, 33(8), 1313.
- [16] Thomas WM, Wang DW. Acrylamide polymers. In: Mark HF, Bikales NM, Overberg CG, Menges G, editors. Encycl polym sci. eng, vol. 1. New York: John Wiley & Sons, **1988**, 169.
- [17] Lachtermacher MG. Proceedings in 4th Congresso Brasileiro de PolôÂmeros, **1997**.
- [18] Silva RC, Gomes AS. Proceedings in 4th Congresso Brasileiro de PolôÂmeros, **1997**.
- [19] Volpert E, Selb J, Candau F., **1998**, 39(5), 1025.
- [20] HarryP.Gregor, Lionel B. Luttinger, Ernst M.Loeb, J.Phys. Chem., **1955**, 59(1), 34-39.
- [21]. E.S. Abdel-Halim, Salem S. Al-Deyab, Carbohydrate Polymers, Volume 87, Issue 2, **2012**, 1863-1868.
- [22] Miretzky, A. Fernandez Cirelli , Journal of Hazardous Materials, Volume 180, Issues 1–3, **2010**, 1-19.
- [23]-Freitas J.S., deSalomão G.C., Gomes M.F.T., Ecl. Quím. (São Paulo), **2000**, 25, 19-29.
- [24]- E. Mavropoulos, A. M. Rossi, A. M. Costa et al., Environ. Sci. Technol., **2000**, Vol. 36, 1625-1629.
- [25] H. Morawetz and P.Zimmering, J.Phys.Chem.,**1954**, 58,753.
- [26] E.W.Westhead and H.Morawetz, J.Am.Chem.Soc., **1958**, 80, 237.
- [27] H. Morawetz and E.W. Westhead, J.Polym .Sci., **1955**, 16, 273.
- [28] H. Morawetz and E. Gaetjens, J.Polym .Sci., **1958**, 32, 526.

- [29] G. Smets and A.M. Hesbain, *J. Polym. Sci.*, **1959**, 40, 217.
- [30] J. Moens and G. Smets, *J. Polym. Sci.*, **1957**, 23, 931.
- [31] M. Higuchi et R. Sunju, *Polym.*, **1972**, 3, 370.
- [32] J. Moens and G. Smets, *J. Polym. Sci.*, 1957, 23, 931.
- [33] T.D. Zicherman Thèse de master, Polytechnic of NEW-YORK **1978**.
- [34] S.J. Guerrero, P. Boldarino et J.A. Zurimendi, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30, 955.
- [35] H. Kheradmand, J. Francois and V. Plazanet, *Polymer*, **1988**, Vol 29, 860.
- [36] S.J. Guerrero, P. Boldarino et J.A. Zurimendi *J. of Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30, 955.
- [37] Fun Sin'-to and Te-Shchu-kou, *Khim. Tekhnol. Polim.*, **1959**, 9, 80394.
- [38] Sakurada, I., Ohmura, Y., and Sakaguchi K., *Kobunshi, Kagaku*, **1967**, Vol. 24, 6183723.
- [39] J. François et Al. *Makromol. Chem.*, **1981**, 192, 2775.
- [40] F. Oosawa ; «Polyelectrolytes », Ed. Marcel Dekker, **1971**.
- [41] S.A. Rice, M. Nagasawa, «Polyelectrolyte solutions », ed. Academic Press, **1961**, New York and London.
- [42] M. Hara, «Polyelectrolyte », Ed. Marcel Dekker, **1993**.
- [43] P.J. Flory, « Principles of Polymer Chemistry », Ed. Cornell University Press, **1953**, Ithaca & London.
- [44] C., Esquenet. Thèse de doctorant, Université Joseph Fourier, France, **1992**.
- [45] G.S. Manning, «Limiting laws and counter-ion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties», *J. of Chemical Phys.*, **1969**, 51, 924-933.
- [46] G.S. Manning, *J. of Chemical Phys.*, **1969**, 51, 934-938.
- [47] M. Rinaudo; «contribution a l'étude des polyélectrolytes», peintures-pigments-vernis, **1967**, Vol. 43, 2.
- [48] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 5388.
- [49] T.A. Orfino et J.P. Flory *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 283.
- [50] T.G. Fox et J.P. Flory *J. Phys. Colloid. Chem.*, **1949**, 53, 197.
- [51] M.L. Boutamine Thèse de magister, **1985**, Institut de Chimie, USTHB, Alger.
- [52] W. Kuhn et Al. *Helv. Chem. Acta.*, **1948**, 58, 1994.
- [53] S. Lifson et A. Katchalsky *J. Polym. Sci.*, 1953, II, 409.
- [54] N.S. Schneider et P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 762.
- [55] J.J. Hermans et J.T.G. Overbeek, *Rec. Trav. Chem.*, **1948**, 67, 761.
- [56] J.P. Flory, *J. Phys. Chem.*, **1953**, 21, 162.
- [57] H. Morawetz, "Macromolecules in solution", **1975**, Interscience.
- [58] M. Nagasawa, *J. Polym. Sci., Symposium*, **1975**, 49, I.
- [59] R.M. Fuoss, *J. Polym. Sci.*, **1948**, 4, 96.
- [60] A. Boudaoud, C. Saharaoui ; «singular thin viscous sheet », *Phys. Rev.*, **2001**, 64.
- [61] E. Merck; «Méthodes d'analyses complexométriques par les Titriplex », Merck, Darmstadt.
- [62] J. Klein et K.D. Conrad, *Makromol. Chem.*, **1980**, 181, 227.
- [63] C. Methenitis, J. Morcellet and M. Morcellet. *Eur. Polym. J.*, **1987**, 23, 287.
- [64] M. Wellman, T. G. Mecca, W. Mungall and C. R. Hare, *J. Am. chem. Soc.*, **1968**, 90, 805.
- [65] T. Sakuri, O. Yamaouchi and A. Nakahara. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1976**, 49, 169.
- [66] B. Sarkar. *J. Ind. Chem. Soc.*, **1982**, 89, 1403.
- [67] I. Nagypal and A. G-ergely. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 1109.

- [68] M. Fontanille, Y. Gnanou, Cours de Chimie et Physico-chimie des Polymères, 2^e et 3^e cycles. **2005**, Dunod, Paris, 4-8.
- [69]. M.E.S. ReSilva, E.R. Dutra, V. Mano, J.C. Machado, Polymer Degradation and stability, **2000**, 67, 491- 495.
- [70] R.Meyer, C.Denier, Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, Bull. Un. Phys, **1996**, 784,895.