

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

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département de : Génie de l'environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par

➤ **Boudjemaa Aissa**

Intitulé

Elaboration et caractérisation d'un hydrogel superabsorbant à base de trois monomères /charge naturelle d'Alfa, Application Comme réservoirs d'eau en agriculture

Soutenu le : 22/06/2024

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	Grade	Qualité	Etablissement
M. Hellati Abdelhak	Pr	Président	Univ-BBA
M. Karac Housseem	MCB	Examinateur	Univ-BBA
M. Dilmi Abdelkader	MCB	Encadreur	Univ-BBA
M.Tahar Mekhalif	MCA	CO-Encadreur	Univ-BBA

Année Universitaire 2024/2023

Remerciements

Avant tout, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir accordé la force et les moyens afin de pouvoir accomplir ce mémoire.

Ce mémoire n'aurait pas pu avoir lieu sans un encadrement de grande qualité, celui de **Mr.Dilmi Abdelkader**, Docteur en Génie Chimique pour avoir proposé et dirigé ce sujet de mémoire et pour son appui scientifique, sa disponibilité et son encouragement durant la préparation de mon projet de fin d'étude. Je tiens également à le remercier pour son aide précieuse et continue tout au long de l'élaboration de ce travail.

Il y a une personne de très grande importance, qui nous a accompagnée et qui nous a soutenue tout le temps par la force et l'énergie qui lui sont disponibles. Il s'agit de **Mr.Tahar Mekhalif** Maître de conférences (A), notre merveilleux, splendide et vertueuse Co-promoteur, dont nous ne pourrai mesurer l'apport dans l'accomplissement de cette formation. Dans tout ce que nous avons pu souffrir et obtenir, il a été derrière nous. Nous vous remercions infiniment.

Mes grands remerciements aussi aux membres de jury qui ont pris la peine d'évaluer mon travail.

Nous n'oublions pas de remercier l'équipe du laboratoire de **CRAPC** (Centre de Recherche d'Analyse Physico-Chimique) et **LEM** (Laboratoire Electrochimie et Matériaux) pour leur aide dans la réalisation des différentes manipulations, leur gentillesse et leur soutien effectif durant toute cette période.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des enseignants de département de **génie de l'environnement** à l'université de **Bordj Bou Arreridj** pour leur soutien tout au long de ma formation.

Dédicaces

Dédie ce mémoire aux personnes que nous avons tant aimé qu'ils assistent à
notre soutenance :

À Mes chers parents

À Mes chères sœurs

À Mon cher frère

Pour leur soutien moral et leurs sacrifices le long de notre formation.

À tous mes amis, qu'ils soient de laboratoire ou de l'extérieur, et
je sais qu'ils sont nombreux, merci pour votre soutenance et votre
encouragement.

Au demeurant, je m'excuse à tous ceux dont les noms ne figurent
pas sur cette liste et qui nous ont soutenues d'une manière ou d'une
autre sache que leur apport spirituel et matériel n'a pas été vain.

Je vous adresse tous mes sentiments de
reconnaissance renouvelée.

Comment peut-on échouer avec une telle armée derrière nous ?

خلاصة: يركز العمل الحالي على تطوير هيدروجيل فائق الامتصاص قابل للتحلل الحيوي، استنادًا إلى المونومرات الثلاثة وألياف الألفا الطبيعية، من أجل تحسين موارد المياه في الزراعة والبستنة، وبشكل أعم، لغرس نهج أكثر حكمة وحكمة في استهلاك المياه. تم تقييم قدرة امتصاص الهيدروجيل المقترح أولاً، مع الأخذ في الاعتبار على وجه التحديد متغيرين يمكن أن يلعب دوراً رئيسياً في بيئة التربة، وهما القوة الأيونية ودرجة الحموضة. أظهرت النتائج الأولية أن المادة سمحت بالتخزين الفعال والإفراج المطول عن الماء، على الرغم من أن سلوك التورم للمادة فائقة الامتصاص يعتمد على درجة الحموضة في المحاليل، وتركيز اليوريا كسماد، وتركيز المحلول الملحي ودرجة الحرارة. وتؤثر الهيدروجيل على زيادة إنتاج التربة الزراعية الصحراوية (تقليل الإجهاد المائي للنباتات من خلال توافر المياه الدائمة التي توفرها المادة الماصة الفائقة الامتصاص). وقد أظهرت النتائج الأولية أن المادة تسمح بالتخزين الفعال والإفراج المطول عن المياه. ويمكن أن يكون للاستخدام المتوخى للهيدروجيل على نطاق واسع تأثير ثوري على تحسين إدارة الموارد المائية في الزراعة.

الكلمات المفتاحية: الهلاميات المائية فائقة الامتصاص؛ ألياف الحلفة؛ البلمرة المشتركة؛ التورم؛ الإطلاق.

Résumé : Le présent travail porte sur le développement d'un hydrogel superabsorbant biodégradable, à base des trois monomères et fibres d'Alfa naturel, pour l'optimisation des ressources en eau en agriculture, horticulture et, plus généralement, pour inculquer une approche plus sage et plus avisée de la consommation d'eau. La capacité de sorption de l'hydrogel proposé a d'abord été évaluée, en tenant compte spécifiquement de deux variables qui pourraient jouer un rôle clé dans l'environnement du sol, à savoir **la force ionique et le pH**. Les résultats préliminaires ont montré que le matériau permettait un stockage efficace et une libération prolongée de l'eau Bien que les comportements de gonflement du superabsorbant dépendaient du **pH** des solutions, de la concentration d'Urée comme engrais, de la concentration de la solution **saline** et de la **Température**. L'hydrogel a une influence sur l'augmentation de production du sol agricole saharien (diminuer le stress hydrique des plants par la disponibilité d'eau permanent fournit par ce dernier). Les résultats préliminaires ont montré que le matériau permettait un stockage efficace et une libération prolongée de l'eau. L'utilisation envisagée de l'hydrogel à grande échelle pourrait avoir un impact révolutionnaire sur l'optimisation de la gestion des ressources en eau en agriculture.

Mots-clés : Hydrogels superabsorbants ; fibres d'Alfa ; copolymérisation ; Gonflement ; Libération.

Summary: This work focuses on the development of a biodegradable superabsorbent hydrogel, based on natural Alpha fibers, for the optimization of water resources in agriculture, horticulture and, more generally, to inculcate a wiser and more sensible approach to water consumption. The absorption capacity of the proposed hydrogel was initially assessed, taking into account specifically two variables that could play a key role in the soil environment, namely ion strength and pH. Preliminary results showed that the material enables effective storage and prolonged release of water Although the superabsorbent's swelling behavior depended on the pH of the solutions, the concentration of urea as fertilizer, the saline solution concentration, and Temperature. Hydrogel has an influence on increasing the production of the Saharan agricultural soil (reducing the water stress of plants by the availability of permanent water supplied by the plant). Preliminary results showed that the material enabled effective storage and prolonged release of water. The proposed use of hydrogel on a large scale could have a revolutionary impact on optimizing water resource management in agriculture.

Keywords: Superabsorbent hydrogels; Alpha fibers; copolymerization; swelling; release.

Tableau de matières

Remercîments	I
Dédicace.....	II
Résumé.....	
Tableau des matières.....	III
Liste des tableaux.....	VII
Liste des figures	VIII
Liste des abréviations.....	XII
Introduction.....	1

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

I-1. Notion d'hydrogels et de polymères superabsorbants	3
I-1-1. Les hydrogels	3
I-1-2. Classification des hydrogels	4
I-1-2-1. Classification basée sur le type de réticulation	4
➤ Réticulations chimiques.....	4
➤ Réticulations physiques	4
I-1-2-2. Classification basée sur la structure chimique du polymère	5
➤ Hydrogel non-ionique (neutre)	5
➤ Hydrogel ionique (polyélectrolyte)	6
I-1-2-3. Classification basée sur la source des polymères.....	6
a. Biodégradabilité	6
b. Compostabilité	6
c. Biocompatibilité.....	6
I-1-2-4. Hydrogels à base de polymères synthétiques.....	7
➤ Degré de réticulation	7
➤ Structure chimique du polymère	7
➤ Stimulants environnementaux	7
➤ Granulométrie et structure poreuse des hydrogels	8
I-1-3. Caractéristiques requises d'un matériau hydrogel.....	9
I-1-4. Sensibilité des hydrogels à l'environnement : Hydrogels "intelligents"	10
I-1-4-1. Hydrogels sensibles aux variations de pH	11
I-1-4-2. Hydrogels sensibles à la température	12

I-2. La cellulose comme Biomatériau pour l'obtention des hydrogels superabsorbants .	14
I-2-1. Structure de la cellulose.....	15
I-2-2. Modification chimique de la cellulose	19
I-2-3. Dissolution de la cellulose.....	20
I-2-4. Hydrogels à base de cellulose et stratégies de réticulation.....	22
I.3. Interaction d'un hydrogel super absorbant avec le sol	25
I.4. L'utilisation l'hydrogel selon le type de l'agriculture	26
I.5. Mécanisme d'absorption d'eau d'hydrogel	27
I.6. L'utilisation d'hydrogel dans l'agriculture.....	30
I.7. Principales caractéristiques d'hydrogels agricoles	30
I.8.L'application dans l'agriculture	31

Chapitre II : Partie expérimentale

Introduction.....	34
II-1. Synthèse de l'hydrogel (super absorbant)	34
II-1-1. Traitement et extraction de la fibre	34
II-1-1-1. Prétraitement des fibres d'Alfa naturel (AN)	34
II-1-1-2. Traitement alcalin ou Mercerisation (ANM)	36
II-1-1-3. Fonctionnalisation du biopolymère (ANMF)	37
II-1-2. Synthèse d'un Hydrogel à base de trois monomères et de la fibre d'ALFA mercerisé et fonctionnalisé (Copolymérisation).....	39
II.2. Techniques utilisés	41
II-2-1. Détermination du point isoélectrique.....	41
II-2-2. Détermination des fonctions de surface	42
• Acidité de surface	42
• Basicité de surface	43
II-2-3. Etude de gonflement de l'hydrogel (taux de gonflement)	43
II-2-3-1. Influence du pH du milieu sur la cinétique du gonflement.....	44
II-2-3-2. Effet de la force ionique du liquide sur la cinétique du gonflant.....	44
II-2-4. Suivre le profil de Gonflement et libération par la méthode spectrale UV-Visible	44
II-2-4-1. Traçage de la courbe d'étalonnage	44

II-2-4-2. Le profil du gonflement du l'absorbant (l'effet de la concentration sur le gonflement).....	45
II-2-4-3. Le profil de la libération du l'absorbant (l'effet de la concentration sur la libération)	46
II-2-5. Application de notre hydrogel sur le sol.....	46
II-2-5-1. La teneur en humidité	46

Chapitre III : Résultats et discussion

III. Introduction.....	47
III-1. Analyse granulométrique.....	47
III-1-1. Calcul des coefficients d'uniformité et la courbure	48
• Calcul du coefficient d'uniformité de Hazen Cu	48
• Calcul du coefficient de courbure Cc.....	48
III-2. Techniques utilisées et Caractérisations.....	50
III-2-1. Mise en évidence du greffage.....	50
III-2-1-1. Caractérisation spectroscopique FTIR	50
III-2-1-2. Etude de la morphologie des formes des fibres alfa non modifie, modifie et l'hydrogel par microscope électronique à balayage (MEB) et microscope Optique....	53
• Microscopie optique.....	53
• Microscopie à balayage électronique	53
III-2-1-3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	58
III-3. Etudes les propriétés électrique et fonctionnels	59
III-3-1. Détermination point isoélectrique de surface	59
III-3-2. Détermination basicité et acidité de surface dans les trois cas (ANM, ANMF et SAP).....	61
III-3-3. Détermination du degré de fonctionnalisation de la biomasse cellulosique:	62
III-4. Propriétés de diffusion des hydrogels synthétisés	63
III-4-1. Etude les propriétés de gonflement	63
III-4-1-1. Taux de gonflement en milieu neutre	63
III-4-1-2. Influence du pH du milieu sur le gonflement.....	66
III-4-1-3. Effet de la salinité sur le gonflement.....	68
III-4-1-4. Influence de la concentration d'Urée sur le gonflement	70
III-4-2. Effet de la concentration d'Urée sur la cinétique de libération pour le super absorbant	72
III-5. Applicatio sur notre super absorbant	73
III-5-1. Évaluation de l'humidité sur SPA	73

Conclusion	77
Références bibliographies	79
Annexes	86

Liste des Tableaux

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères :

Tableau I.1. Degré de polymérisation de cellulose provenant de différentes espèces végétales	16
---	----

Chapitre III : Résultats et discussion :

Tableau III.1. Résultats de l'analyse granulométrique	47
--	----

Tableau III-2. Les caractéristiques de surface des différents produits synthétisés.....	61
--	----

Annexes :

Tableau a.01. Variation du pH (Δ PH) en fonction du pH_i et pH_f de (ANM)	86
--	----

Tableau a.02. Variation du pH (Δ PH) en fonction du pH_i et pH_f de (ANMF)	86
---	----

Tableau a.03. Variation du pH (Δ PH) en fonction du pH_i et pH_f de SAP :	86
--	----

Tableau a.04. taux de gonflement G% en fonction du temps t(s) :.....	86
---	----

Tableau a.05. Influence du pH du milieu sur le gonflement.....	87
---	----

Tableau a.06. Influence de la salinité du milieu sur le gonflement	88
---	----

Tableau a.07. Valeurs des concentrations d'Urée et l'absorbance pour la courbe d'étalonnage $\lambda_{max} = 256$ nm	90
---	----

Tableau a.08. (test de gonflement) L'absorbance « nm » des échantillons en fonction du temps et la cinétique des concentrations en fonction de ratio « mmole / gAbsorbant ».	90
---	----

Tableau a.09. Test de Libération : La variation de l'absorbance et des concentrations de libération de l'Urée en fonction du temps :.....	91
--	----

Tableau a.10. Etude taux d'humidité mSAP= 4.5g sec	92
---	----

La liste des Figures

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Figure I- 1	Les chaines réticulées : d'hydrogel (a) physiquement (b) et chimiquement (c).	5
Figure I.2	Classification des hydrogels "intelligents.....	10
Figure .I.3	Hydrogels sensibles aux variations de pH.....	12
Figure I.4	Illustration du changement de configuration réversible du PNIPA à des .températures au-dessous et au-dessus du LCST.....	13
Figure I.05	Structure d'une chaîne de cellulose.....	15
Figure I.06	Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.....	17
Figure I.07	Alternance des régions cristallines et amorphes dans les micros fibrilles de .cellulose.....	17
Figure I.08	Conditions de conversion des différentes morphologies de cellulose.....	18
Figure I.09	Position des liaisons hydrogène dans : a) la cellulose I ; b) la cellulose II.	18
Figure I.10	Modifications chimiques classiques de la cellulose.....	19
Figure I.11	Complexation de la cellulose dans le système LiCl/DMAc.....	21
Figure I.12	Hydrogel super-absorbant.....	23
Figure I.13	Hydrogel distributeur de substances bioactives (exemple avec un diglycidyle).23	
Figure I.14	Mousse super-absorbante.....	24
Figure I.15.	Mécanisme de polymère dans l'agriculture.....	26
Figure I.16.	L'hydrogel utilisé à chaque type de culture.....	27
Figure I- 17	Schéma de la réticulation sur la surface des particules de SAP.....	28
Figure I-18.	Mécanisme d'absorption d'eau du polymère d'hydro.....	29
Figure I-19.	La structure de gel (hydrogel après la contacte avec l'eau).....	30
Figure I-20.	Structure d'hydrogel agricole.....	31
Figure I-21.	Mécanisme d'hydrogel d'absorption et libration d'eau.....	31
Figure I.22.	Hydrogel réservoir.....	33

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.01. Fibres d'Alfa avant le lavage (a) et après le lavage (b).....	35
Figure II.02. Broyage et Tamisage.....	35
Figure II.03. Traitement alcalin ou Mercerisation.	36
Figure II.04. Fonctionnalisation du biopolymère (ANMF).	37
Figure II.05. Réaction de fonctionnalisation de la cellulose par l'anhydride maléique.....	38
Figure II.06 Déprotonation de fonctions carboxyliques.....	39
Figure II.07. Copolymérisation (la synthèse de l'hydrogel).	40
Figure II.08. Réaction de copolymérisation de la cellulose avec trois monomères (HEMA, AA et M).....	40
Figure II.09. Déterminer le point isoélectrique pour les ANM, ANMF et SAP.	42
Figure II.10. Détermination acidité de surface.....	42
Figure II.11. Détermination Basicité de surface.	43
Figure II-12. SAP dans trois pH différents (02 ,07 et 12).....	44
Figure II.13. La répartition des tubes a essais d'Urée des 5 concentrations.	45
Figure II.14. La représentation de l'hydrogel sur deux types du sole (sableuse et argileuse).46	

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III-1. Courbe granulométrique $T=f$ (%R cumulé).	48
Figure III-2. Diagramme circulaire représentative ($\text{Refus}(\%) = f$ (diamètre (μm))).	49
Figure III-3. Spectres FTIR de la cellulose (alfa) ainsi que ses formes modifiées.	50
FigureIII-4. Des Image MEB avec un grossissement 1600 x ,50 μm : (a) / 3000 x, 30 μm : (b), et Micrographies des fibres obtenues au microscope optique a un grossissement 20 μm (c), Alfa non traitée (AN).	54

FigureIII-5. Des Image MEB avec un grossissement 1600 x ,50µm : (a) / 3000 x, 30µm: (b), et Micrographies des fibres obtenues au microscope optique a un grossissement 50 µm (c), Alfa traitée (ANM).....	55
FigureIII-6. Des Image MEB avec un grossissement 1600 x ,50µm : (a) / 3000 x, 30µm: (b), et Micrographies des fibres obtenues au microscope optique a un grossissement 20 µm (c), Alfa traitée (ANMF).	56
FigureIII-7. Des Image MEB avec un grossissement 1600 x ,50µm : (a) / 3000 x, 30µm: (b) copolymérisation Alfa traitée+ 3 monomères (SAP), et Micrographies des fibres obtenues au microscope optique a un grossissement 20 µm (c).....	57
FigureIII-8. Analyse thermogravimétrique de : (a) - AN, (b) - ANM, (c) - ANMF et l'hydrogel superabsorbant.	58
Figure III-9. Les courbes représentatifs de : (a) -Alfa naturel mercerisé (ANM), (b) -Alfa naturel mercerisé et fonctionnalisé (ANMF) ;(c) -L'hydrogel (super absorbant SAP).....	60
Figure III-10. Dosage reste de lavage après la fonctionnalisation par un acide.	63
Figure III-11. Le profil de la cinétique du gonflement en fonction du temps ($G\%=f(t)$ (min)).	64
Figure III-12. Ratio de la masse super-absorbant en fonction La quantité d'eau absorbé en pourcentage (ratio (g_{Abs}/g_{SPA})= $f(G\%)$).	64
Figure III-13. (a) Photographie de l'échantillon de SAP séché et (b) l'échantillon de SAP séchées a obtenu son gonflement d'équilibre dans de l'eau désionisée à 328k et pH = 7.....	65
Figure III-14. Le profil de la cinétique du gonflement par l'effet du pH ($(G\%)=f(t)$): (a) effet de gonflement a pH= 2 et 7, (b) effet de gonflement a pH= 12.	66
Figure III-15. L'état de super absorbant après une saturation a pH=12.	68
Figure III-16. Le profil de la cinétique du gonflement par l'effet de NaCl , $G(\%)=f(t)$	68
Figure III-17. Les bars en 3D représente taux de gonflement en milieu saline $G\%= f$ (la ration (g_{abs}/g_{SAP})).	69
Figure III-18. La Courbe d'étalonnage de l'urée $Abs = f(Concentration \times 10^{-3})$ (mol/l) . ..	71

Figure III-19. Le profil de la cinétique de gonflement par l'effet des concentrations d'Urée Concentration d'urée absorbé (mmol/g _{SAP}) =f (temps) min.	71
Figure III-20. Le profil de La cinétique de libération d'urée par le super absorbant.....	72
Figure III-21. Le profil de la cinétique taux d'Humidité en fonction de temps.....	73
Figure III-22. Le profil de la cinétique la masse de SAP en fonction du temps (min).	74
Figure III-23. Représentation le processus de libération humide dans les deux sols sec.	75
Figure III-24. La transformation réduite du SAP (la forme sèche).....	76

Annexes

Figure a.01. le processus de l'analyse granulométrique (balance analytique + tamiseur vibreur).	92
Figure a.02. spectrophotométrie UV-Visible shimatzu UV-1800.....	93
Figure a.03. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) shimatzu.	93
Figure a.04. Microscope Optique oxion.	94
Figure a.05. Simultaneous Thermal Analyzer –STA 449 F3 Jupiter.	94
Figure a.06. Scanning Electron Microscope (SEM) Inspect S-50	95

Liste des abréviations

SAP : superabsorbants polymère

pH : Potentiel d'hydrogène

pH_{pzc} : pH du point de charge zéro

pH_i : pH initial

pH_f : pH final.

µm : Micromètre

Å : Angstrom

SDBS : sodium n-dodecylbenzenesulfonate

AUL : Absorption sous charge

K_a : constante d'acidité

pK_a : constante logarithmique d'acide

°C : Degrés Celsius

PNIPAAm : poly (N-isopropylacrylamide)

LCST : (*Lower Critical Solution Temperature*)

DP : Degré de polymérisation

[η] : viscosité intrinsèque

RMN : Microscope à balayage électronique

FTIR : Infrarouge a transformée de fourrier

ATG : Analyse thermogravimétrique

DMF : *N,N*-diméthylformamide

N₂O₄ : tétraoxyde de diazote

DMSO : diméthylsulfoxyde

LiCl : Le chlorure de lithium

DMAc : diméthylacétamide

NMP : *N*-méthyl-2-pyrrolidinone

DMI : 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone

Liste des abréviations

MMT : montmorillonite

CMC : carboxyméthylcellulose

AA : d'acide acrylique

AM : d'acrylamide

AMPS : d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique

MBA : *N,N'*-méthylène-*bis*-acrylamide

ECH : l'épichlorhydrine

AN : Alfa naturel

ANM : Alfa naturel mercerisé

ANMF : Alfa naturel mercerisée fonctionnalisée

P_m(%):le pourcentage de perte de masse

HEMA : 2-hydroxyéthylméthacrylate

UV-Visible : Ultraviolet Visible

λ max : longueur d'onde maximale

nm : nanomètre

Introduction Générale

L'Algérie est un pays majoritairement aride et semi-aride car le pays présente un climat de type méditerranéen et caractérisé par une longue période de sécheresse estivale variant de **3 à 4 mois** sur le littoral, de **5 à 6 mois** au niveau des hauts plateaux, et supérieure à **6 mois** au niveau de l'Atlas Saharien [1]. Dans les zones arides, l'augmentation de la production agricole réside essentiellement dans l'aménagement des écosystèmes existant et la mise en œuvre de techniques appropriées de culture en sec.

Il y a un intérêt croissant pour l'utilisation d'hydrogels super absorbants en agriculture. Ceci est principalement dû à la nécessité de réduire la consommation d'eau et d'optimiser les ressources en eau dans l'agriculture et l'horticulture, et à un rôle dans la promotion d'une nouvelle approche de l'habitude et de la culture humaines envers l'eau, à être traité comme un avantage à économiser et non comme un excès à gaspiller [2].

Les polymères superabsorbants sont utilisés en agriculture depuis plusieurs décennies à l'échelle mondiale, particulièrement dans les régions à faible pluviométrie et à sol sableux. Leur fonction est de retenir l'eau ainsi que les engrais hydrosolubles et de le redistribuer à la demande de la plante [3].

Les polymères super absorbants ou hydrogels sont des réseaux de chaînes polymères hydrophiles réticulées entre elles via des interactions physiques ou chimiques. Ils ont la capacité de gonfler et d'emmagasiner une très grande quantité d'eau ou des solutions aqueuses par rapport à leur masse, ce qui en fait d'excellents absorbants [4].

Les hydrogels superabsorbants (**SAP**) sont tridimensionnels (**3D**), et réseaux hautement hydrophiles de chaînes polymères qui s'imbibent plus de **100 fois** leur poids sec d'eau [5]. L'excellent l'absorption d'eau de ces matériaux résulte de la présence de un grand nombre de groupements hydrophiles sur les chaînes polymères tels que carboxyle, amino, amide, hydroxyle et sulfonique [6].

Plusieurs recherches ont été publiées concernant le gonflement des hydrogels en solution aqueuse. En réalité, cette propriété dépend de plusieurs facteurs à savoir **le degré de réticulation, le degré d'ionisation, la quantité d'initiateur et la quantité du monomère** [7,8]. Le gonflement d'un polymère superabsorbant dépend aussi de certains paramètres

Introduction Générale

physico-chimiques tels que la **température**, le **pH** du milieu, la **composition** et la **concentration** en éléments chimiques de la solution absorbée [9-10].

Notre travail s'inscrit dans la thématique «**Elaboration et caractérisation d'un biocomposite a base 3 monomères /charge naturelle** ». Donc le but de notre travail est la synthèse d'un biopolymère (**super absorbant ou hydrogel**) renforcé par une charge organique (**fibre d'ALFA**).

Différentes analyses ont été faites tels que: spectroscopie infrarouge **FTIR**, étude **visuelle** (**MEB et Microscope Optique**), propriétés thermique (**ATG**), propriétés d'absorption (**taux de gonflement**) a été menée le long de ce travail, afin de tester l'efficacité des hydrogels et le test de **libération**. Le présent travail sera partagé en quatre chapitres :

- **Le premier chapitre** : est consacré à une synthèse bibliographique sur les hydrogels, permettant de mieux appréhender, de façon générale les concepts théoriques de base des polymères en solution que nous avons utilisés dans cette étude.
- **Dans le deuxième chapitre:** le matériel, les méthodes de synthèse et les différentes techniques de caractérisation, qu'ainsi les tests de performances (**d'absorption et de rétention**).
- **Le troisième chapitre** : l'ensemble des résultats des différentes techniques d'analyse et des tests de performance qui ont été réalisés au cours de cette étude.
- Enfin, nous achevons le manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail avec des recommandations future.

Chapitre

I

*Génialité sur les
hydrogels et bio
polymères*

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

I-1. Notion d'hydrogels et de polymères superabsorbants

I-1-1. Les hydrogels

Les hydrogels sont des structures tridimensionnelles de chaînes polymères hydrophiles, qui ont la propriété de gonfler dans l'eau ou dans les fluides biologiques sans se solubiliser et tout en conservant leur forme. Ils se distinguent par des propriétés réservoirs originales en interaction avec leur environnement puisqu'ils peuvent absorber l'eau de **10** à plus de **1000** fois leurs poids à l'état sec.

Un polymère peut se présenter sous forme liquide (plus ou moins visqueux) ou solide à température ambiante. À l'état solide, il peut être utilisé comme matériau moyennant des propriétés mécaniques suffisantes. Un polymère liquide à température ambiante peut être transformé en matériau s'il est réticulé, les élastomères sont des matériaux obtenus par réticulation de polymères linéaires liquides à température ambiante.

Les polymères ont un comportement viscoélastique. En effet, ils démontrent simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux. L'enchaînement des motifs monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés et hyperbranchés) ou systématiques et régulières. Du fait des degrés de liberté de la conformation (disposition dans l'espace) de chaque motif monomère, la conformation du polymère résulte de cet enchaînement mais également des interactions entre motifs.

Le phénomène de gélification peut être déclenché par différentes méthodes. La technique la plus simple consiste à ajouter un réticulant dans la solution de précurseurs du gel, une molécule réactive qui participe à la création du lien entre les chaînes de polymères.

D'autres méthodes utilisent une variation de **pH**, de **température**, application d'un champ électrique à la solution de précurseurs, irradiation par micro-ondes ou aux rayons gamma. Il est parfois nécessaire de modifier plusieurs paramètres pour obtenir une gélification complète, comme changeant le **pH** et la température à la fois. En général, les trois parties intégrantes de la préparation d'hydrogels sont le monomère, l'initiateur et le réticulant. Pour contrôler la chaleur de polymérisation et les propriétés des hydrogels finaux, des diluants

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

sont utilisés, comme de l'eau ou d'autres solutions aqueuses.

Les polymères superabsorbants désignés par **SAP** (en anglais, superabsorbent polymère) sont un cas particulier d'hydrogels superabsorbants. Ils sont des polymères hydrophiles réticulés qui ont la capacité d'absorber des quantités considérables d'eau ou de fluides aqueux atteignant des milliers de fois leur poids d'origine et ce en des périodes de temps relativement courtes [11].

Les hydrogels superabsorbants acryliques, copolymères d'acide acrylique et d'acrylate de sodium réticulés, sont les plus connus et les plus utilisés, et ils sont des particules solides capables d'absorber, en quelques dizaines de secondes, jusqu'à **1000 fois** leur masse d'eau.

I-1-2. Classification des hydrogels

Les hydrogels peuvent être classés selon leurs types de réticulation, méthode de préparation, origine, et charges ioniques [12].

I-1-2-1. Classification basée sur le type de réticulation

L'application ultérieure à laquelle est destiné l'hydrogel fini impose le choix du mode de synthèse et par suite le type de réticulations. Dans son état gonflé, la structure tridimensionnelle se maintient grâce aux réticulations qui empêchent les hydrogels de se dissoudre malgré l'absorption de quantités suffisantes de fluides. Ces réticulations sont illustrées par la **figure I-1**.

➤ **Réticulations chimiques:** Les chaînes sont liées par des liaisons covalentes de forte énergie (**150 et 900 kJ.mol⁻¹**) permettant de former des hydrogels permanents ou irréversibles pourvus de propriétés mécaniques intéressantes.

La voie de synthèse générale est la (co-)polymérisation-réticulation de monomères. Les gels sont formés par polymérisation d'un monomère ou deux monomères en présence d'un réticulant tel que le méthylène-bis-acrylamide qui, assure le pontage entre ses chaînes.

➤ **Réticulations physiques:** Pour ces hydrogels non-permanents aussi appelés gels réversibles, les nœuds de réticulation sont des associations intermoléculaires

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

dues à des liaisons faibles réversibles (énergie entre **1 et 40 kJ.mol⁻¹**: ponts d'hydrogène, interactions électrostatiques de type Van der Waals, ioniques ou par enchevêtrements physiques (forces hydrophobes).

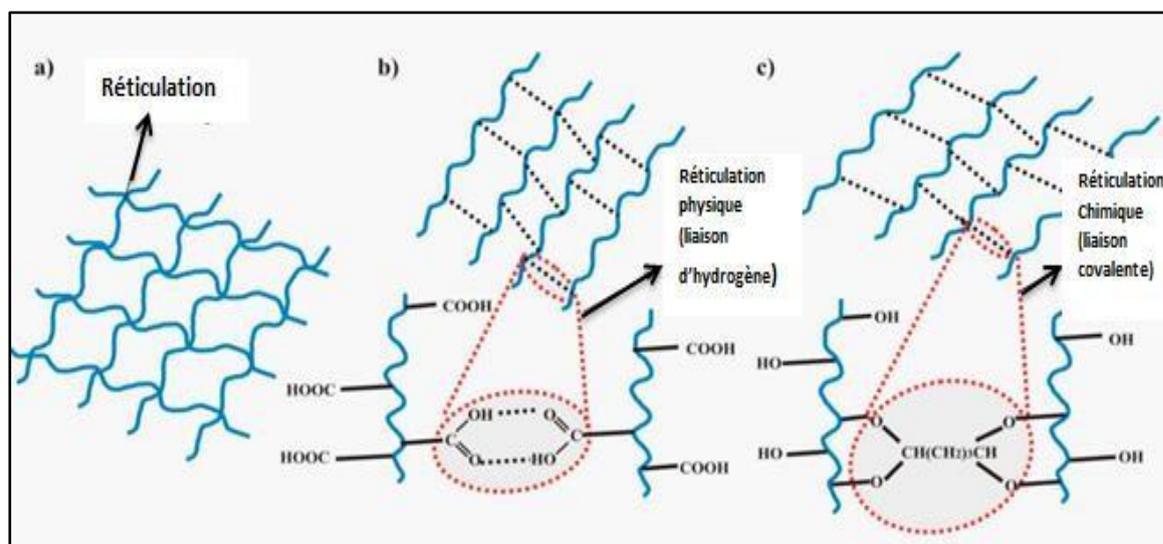


Figure I-1 : Les chaînes réticulées : d'hydrogel (a) physiquement (b) et chimiquement (c) [12].

I-1-2-2. Classification basée sur la structure chimique du polymère

Les hydrogels peuvent être classés principalement en deux groupes :

➤ **Hydrogel non-ionique (neutre)**

La présence des groupements hydrophiles (tels que **-OH, CONH₂, -COOH, -SO₃H**) sur les chaînes polymères du réseau d'hydrogel augmente le taux de gonflement comparativement aux systèmes contenant des groupes hydrophobes. Quand l'hydrogel neutre est immergé dans l'eau tant que liquide gonflant, une pression osmotique à l'extérieur et à l'intérieur du gel est générée à cause de la concentration initiale élevée du polymère. Cette pression entraîne le liquide à pénétrer vers l'intérieur du réseau dispersant ainsi ses chaînes. L'hydrogel voit son volume s'accroître de plus en plus, faisant naître de la sorte la réaction élastique du réseau due à l'élongation des chaînes. Le réseau continu à absorber le solvant jusqu'à ce que les forces élastiques contrebalancent la pression osmotique. On dit alors que l'hydrogel a atteint un équilibre de gonflement.

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

➤ Hydrogel ionique (polyélectrolyte)

Dans les hydrogels polyelectrolytes les chaînes porteuses de groupements ionisables leur donnant un caractère anionique ou cationique ou les deux à la fois (amphotères). Ces groupements qui vont se dissocier en réseau polymérique chargé et contre-ions libres [13].

Les contributions osmotiques et forces élastiques rétractives restent opérationnelles, mais les forces motrices du gonflement dans cette classe d'hydrogels, sont les forces répulsives électrostatiques entre les groupements chargés. En effet, les contre-ions à l'intérieur du réseau vont engendrer une pression osmotique supplémentaire appelant plus de molécules de liquide vers l'intérieur. De plus les charges de même signe se repoussent mutuellement induisant une plus grande expansion des chaînes. Par conséquent, le réseau polyélectrolyte absorbe beaucoup plus que son homologue neutre. Aussi, les hydrogels anioniques s'ionisent au-dessus du **pKa** des groupements chargés. Donc, ils absorbent de l'eau à pH élevé et se rétrécissent en milieu acide. Les hydrogels cationiques, quant à eux, se gonflent à faible **pH** et se rétrécissent à **pH basique**.

I-1-2-3. Classification basée sur la source des polymères

Les hydrogels peuvent être classés en fonction de leurs origines naturelles ou synthétiques.

a. Biodégradabilité : elle correspond à la défragmentation des chaînes polymères sous l'action des microorganismes. Elle est très complexe, et impose de connaître à la fois le milieu dans lequel la biodégradation a lieu (terrestre, aquatique, aérobie, anaérobie).

b. Compostabilité : la biodégradabilité seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, les matériaux biopolymères doivent être compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité spécifiques à la biodégradation.

c. Biocompatibilité : les matériaux biocompatibles sont acceptés par les cellules vivantes en assurant une fonction désirée, avec une réponse appropriée et sans effets indésirables.

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Ainsi, la mise au point d'hydrogels respectueux de l'environnement super gonflants à base de biopolymères a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs ressources abondantes, leur faible coût de production, leur propriétés intrinsèques (biodégradabilité, biorésorbabilité, biocompatibilité, compostabilité). Toutes ces caractéristiques leur confèrent différentes applications médicales, pharmaceutiques, les produits hygiéniques et l'emballage.

Les hydrogels à base de polysaccharides sont les plus étudiés, de sorte que le terme d'hydrogel naturel implique souvent l'hydrogel avec un composant polymère glucidique [14].

I-1-2-4. Hydrogels à base de polymères synthétiques

Ils sont à base de polymères synthétiques issus de la pétrochimie, tels que **le poly (éthylène glycol), poly (acrylamide) et le poly (acide acrylique)** [15].

Les hydrogels peuvent être conçus avec des réponses contrôlables quant au rétrécissement ou à l'expansion avec des changements dans les conditions environnementales externe. L'absorption des hydrogels est influencée par plusieurs paramètres à savoir :

➤ **Degré de réticulation**

Les hydrogels fortement réticulés ont une structure plus compacte et serrée et gonflent moins que ceux dont le réseau est plus lâche (nœuds de réticulation en nombre plus faible).

➤ **Structure chimique du polymère**

Les hydrogels contenant des groupements hydrophiles gonflent à des degrés très élevés comparés aux hydrogels contenant des groupements hydrophobes. L'existence de ces derniers sur les chaînes de l'hydrogel font que celui-ci se contracte minimisant ainsi leur exposition à l'eau. Il en résulte une plus faible teneur en eau des hydrogels porteurs de groupements hydrophobes.

➤ **Stimulants environnementaux**

Les hydrogels sensibles aux stimuli d'origine physique (**température, champ électrique, lumière**) ou chimique (**pH et force ionique du milieu gonflant**) connaissent des changements inattendus dans leurs actions de croissance, leur structure de réseau, leur

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

résistance mécanique et leur perméabilité.

Plus la force ionique de la solution externe est élevée, plus faible est la capacité d'absorption. En règle générale, la capacité d'absorption d'eau des hydrogels en solution saline est bien inférieure à celle dans de l'eau distillée.

Les hydrogels thermosensibles et les hydrogels sensibles au pH sont les plus utilisés dans diverses applications, ils sont nommés hydrogels intelligents [16].

➤ Granulométrie et structure poreuse des hydrogels

Le gonflement rapide des particules d'hydrogels est principalement assuré par leurs petites tailles, ce qui permet de fournir le meilleur rapport performance/coût.

Un autre paramètre important qui affecte les capacités d'absorption et de rétention d'un hydrogel est sa porosité et la taille moyenne de ses pores. Ces pores sont les sites d'interaction des stimulants externes avec les groupements hydrophiles du polymère réticulé. Une structure poreuse favorise la pénétration des molécules d'eau (fluide) dans le réseau.

Le réseau peut être macroporeux (**0,1 - 1 μ m**), microporeux (**100 - 1000 Å**) ou nanoporeux (**10 - 100 Å**), en fonction du type de polymère réticulé, la méthode de préparation et le taux d'hydratation.

Généralement, la taille des pores diminue quand la concentration en polymère et le taux du réticulant augmentent dans le réseau.

Par ailleurs, la connaissance de la porosité d'un hydrogel est souvent primordiale pour sa mise en application. Des études ont montré que la structure poreuse peut être augmentée par l'introduction d'un agent qui génère des pores appelé agent porogène [17].

La méthode la plus fréquente est l'utilisation des tensioactifs qui peuvent s'auto-assembler pour former des micelles en milieu aqueux, et servent de modèle générant des pores durant le processus de gélation.

Par conséquent, des hydrogels absorbants poreux, pourvu de gonflement rapide et dont la taille des pores peut être contrôlée en faisant varier la concentration en tensioactif, ont été

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

développés par cette approche qui est économique et techniquement réalisable. Parmi les tensioactifs, nous citons le **Triton X-100** et le sodium n-dodecylbenzenesulfonate (**SDBS**) qui ont été utilisés pour préparer des superabsorbants d'amidon-greffé-**poly (acrylic acide)** [18], et de sodium alginate-greffé-**poly (acrylic acide-co-acrylamide)**, respectivement [19].

I-1-3. Caractéristiques requises d'un matériau hydrogel

Les caractéristiques fonctionnelles d'un hydrogel idéal [20], peuvent être listées comme suit:

- Capacités d'absorption et de rétention de liquide appropriées aux exigences de l'application.
- Grandes capacités d'absorption libre ou sous charge (**AUL**) dans la solution saline.
- Faible teneur en monomère résiduel.
- Grande durabilité et stabilité dans l'environnement de gonflement et pendant le Stockage .
- La **biodégradabilité** la plus élevée sans formation d'espèces toxiques suite à la dégradation.
- Le cout le plus bas.
- Neutralisation du **pH** après enflure dans l'eau.
- Inodore et non toxique.
- Une bonne capacité de remouillage (si nécessaire), l'hydrogel doit être en mesure de restituer la solution imbibée ou de la maintenir; en fonction de l'exigence de l'application par exemple, dans des applications agricoles ou hygiéniques.

De toute évidence, il est impossible qu'un échantillon d'hydrogel remplisse simultanément toutes les caractéristiques requises mentionnées ci-dessus. En fait, l'utilisation

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

de composants synthétiques pour atteindre le niveau maximal de certaines de ces caractéristiques entraînera une inefficacité du reste. Par conséquent, dans la pratique, les variables de réaction de production doivent être optimisées pour l'application visée de sorte qu'un équilibre approprié entre les propriétés soit atteint.

Par exemple : les hydrogels utilisés dans l'administration de médicament doivent répondre **au pH ou à la température**.

I-1-4. Sensibilité des hydrogels à l'environnement : Hydrogels "intelligents"

Certains hydrogels peuvent réagir à des stimuli extérieurs et subir des modifications relativement importantes de leur structure et de leurs propriétés telles que le gonflement, la perméabilité ou encore la résistance mécanique. Ces hydrogels sont appelés hydrogels "intelligents". Ils peuvent être classés selon les différents types de stimuli (chimiques ou physiques) auxquels ils sont sensibles (voir Fig. I.2) [21].

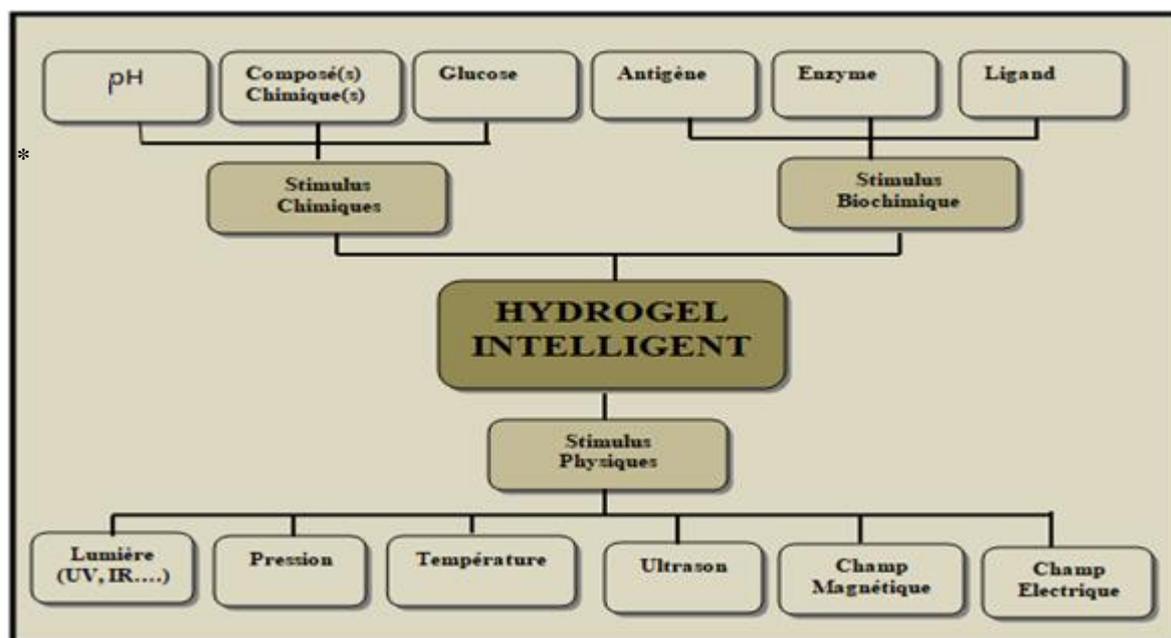


Figure I.2 : Classification des hydrogels "intelligents"[21].

Les stimuli chimiques, tels que le **pH** ou l'ajout d'un composé chimique, peuvent changer les interactions entre les chaînes de polymère ou entre le polymère et le solvant à l'échelle moléculaire. Les stimuli d'origine physique, tels que la température, un champ

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

électrique ou magnétique ou encore une contrainte mécanique, peuvent affecter les interactions moléculaires. Certains hydrogels ont été développés pour combiner deux mécanismes de réponse à deux stimuli. On les appelle des réseaux polymères à réponse double. Plus récemment, les stimuli biochimiques sont considérés comme une nouvelle catégorie à part entière. Elle comprend la réponse des hydrogels à des antigènes, des enzymes, des ligands ou d'autres agents biochimiques et présente un grand intérêt pour certaines applications biomédicales [21].

I-1-4-1. Hydrogels sensibles aux variations de pH :

Les hydrogels sensibles aux variations de **pH** contiennent des groupements acides -i.e. acides carboxyliques ou des groupements basiques -i.e. amines- qui acceptent ou libèrent des protons en fonction du **pH** de l'environnement, générant des polymères ionisés connus sous le nom de polyélectrolytes. C'est le cas, notamment des protéines. Les hydrogels constitués de polyélectrolytes présentent de grandes différences dans leurs propriétés de gonflement en fonction du **pH** de l'environnement (**voir Fig.I.3**).

Les groupes acides ou basiques des polyélectrolytes subissent une ionisation de la même façon que les groupes acides ou basiques des monoacides ou monobases. Cependant, l'ionisation des polyélectrolytes est plus difficile en raison des effets électrostatiques exercés par d'autres groupes ionisés adjacents. Cela tend à produire une constante apparente de dissociation (K_a) différente de celle du monoacide ou de la monobase correspondant.

Ces groupements ionisés entraînent le gonflement des hydrogels bien au-delà de ce qui peut être obtenu par les polymères non chargés. Puisque le gonflement des hydrogels polyélectrolytes est principalement dû à la répulsion électrostatique entre les charges présentes sur la chaîne de polymère, l'extension du gonflement est influencée par toute condition qui module la répulsion électrostatique, tel que le **pH**, la force ionique, et le type de **zwitterion**.

Les hydrogels sensibles aux variations de **pH** sont très fréquemment utilisés dans le développement de formulations administrées par voie orale. Le **pH** de l'estomac est très différent du **pH** neutre-alcalin des intestins, et une telle différence est suffisamment importante pour entraîner des comportements très différents en milieu gastro-intestinal. Ces

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

hydrogels sont particulièrement utilisés dans diverses applications, tel que la fabrication de muscles artificiels, les valves chimiques, l'immobilisation d'enzymes et de cellules, etc. [22]

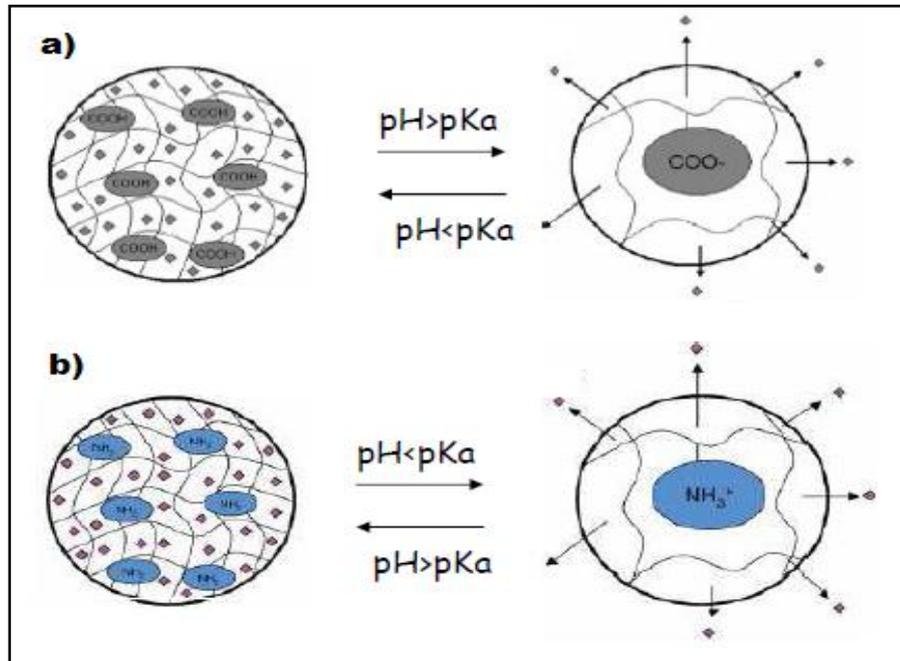


Figure .I.3 : Hydrogels sensibles aux variations de pH.

(a) : Cas d'un hydrogel contenant des groupements acides carboxyliques.

(b) : Cas d'un hydrogel contenant des groupements amines [22].

I-1-4-2. Hydrogels sensibles à la température :

Les hydrogels sensibles à la température sont des systèmes répondant à une diminution ou à une augmentation de la température. Les hydrogels physiques thermosensibles subissent une transition sol-gel à une température critique. La gélatine est liquide pour des températures typiquement supérieures à 35°C (cette température de transition varie en fonction du grade et de la concentration en polymère). Les hydrogels chimiques thermosensibles répondent quant à eux par un changement de volume plutôt que par une transition sol-gel. Certaines interactions moléculaires, comme les interactions hydrophobes ou les liaisons hydrogènes, jouent un rôle

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

essentiel dans le changement de volume des gels à la température critique : les liaisons hydrogènes entre le polymère et l'eau deviennent défavorables par rapport aux interactions polymère-polymère. Cela entraîne la déshydratation du système (évacuation de l'eau du réseau) et une rétraction de la structure polymérique. Le poly (N-isopropylacrylamide) (**PNIPAAm**) est le polymère sensible à la température le plus utilisé puisqu'il présente une transition de phase dans l'eau à **34°C**, proche de la température corporelle (voir Fig.I.4) [23].

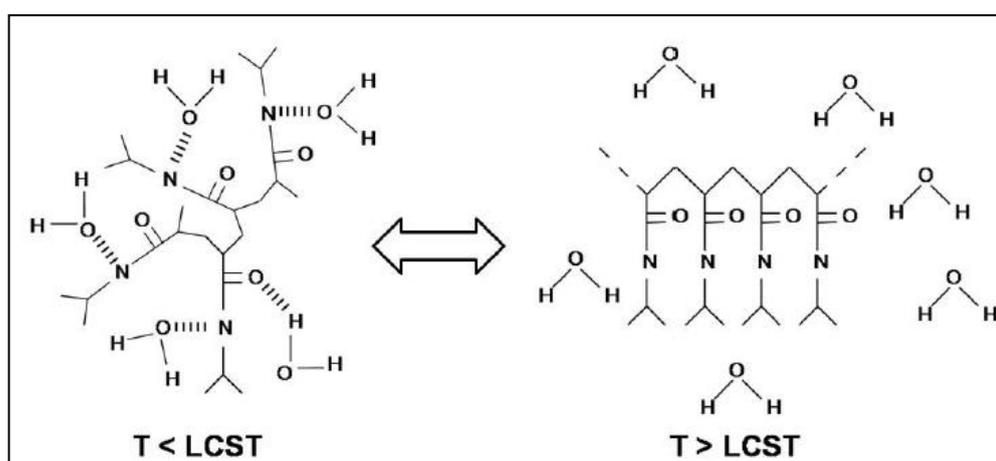


Figure I.4 : Illustration du changement de configuration réversible du PNIPAAm à des températures au-dessous et au-dessus du LCST [23].

Sous forme de gel, le **PNIPAAm** démontre un changement de volume discontinu autour d'une température de transition appelée **LCST** (*Lower Critical Solution Temperature*).

Il passe ainsi d'un état gonflé, c'est-à-dire avec une forte concentration en eau, à un état dégonflé, où les molécules d'eau sont éjectées hors de la structure. Cette transition s'explique par la composition du matériau. Le **PNIPAAm** est formé d'un mélange de composants hydrophiles et hydrophobes, soit le groupement amide (hydrophile) et le groupement isopropyl (hydrophobe). Lorsque la température se situe sous la température de transition, il y a domination des liens hydrogène se trouvant entre les segments hydrophiles de l'hydrogel et les molécules d'eau. Celles-ci se lient donc aux groupes polaires des molécules d'hydrogel, et l'organisation se fait autour des groupes hydrophobes. La situation se renverse lorsque la température s'élève au-dessus du **LCST**. Les liens hydrogène s'affaiblissent au profit des

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

liens hydrophobes. Les molécules se replient sur elles-mêmes et en conséquence, les molécules d'eau sont éjectées hors de la structure [21].

I-2. La cellulose comme Biomatériau pour l'obtention des hydrogels superabsorbants

La cellulose est le polymère de glucose naturel le plus abondant, qui se trouve être le principal constituant de plantes et de fibres naturelles telles que le coton et le lin. Certaines bactéries (par exemple, **Acetobacterxylinum**) sont également capables de synthétiser de la cellulose.

La cellulose et ses dérivés sont écologiques, car ils sont dégradables par plusieurs facteurs, bactéries et champignons présents dans l'air, l'eau et le sol [24], capables de synthétiser des protéines spécifiques de la cellulose, des enzymes (c'est-à-dire des cellulases).

La biodégradation de la cellulose a fait l'objet de nombreuses recherches et conduit progressivement à une diminution du poids moléculaire, à une diminution de la résistance mécanique et à une augmentation de la solubilité. De plus, les taux de biodégradation plus élevés de la cellulose sont probablement dus à des degrés de cristallinité plus bas qui conduisent à l'amélioration de sa solubilité dans l'eau [25].

L'excellente biocompatibilité de la cellulose, des celluloses et de la dégradation induite par la cellulase a conduit à une large utilisation des matrices polymériques à base de cellulose dans des applications biomédicales. En ce qui concerne dans les applications in vivo, il convient de rappeler que la cellulose est un matériau biodurable.

En effet, la résorption de la cellulose dans les tissus animale et humain ne se produit pas, car les cellules ne sont pas capables de synthétiser des cellulases.

Une telle considération souligne la distinction fondamentale entre **biodégradabilité et biorésorbabilité** : le premier fait référence à la capacité du matériau à être dégradé par des micro-organismes, ce dernier indique la capacité du matériau à être digéré ou métabolisé lorsqu'il est implanté dans vivo, ainsi que la faible dégradation observée et le manque de connaissances sur le mécanisme de résorption in vivo possible, suggèrent que les implants à base de cellulose soient considérés comme biodurable. Néanmoins, la modification chimique

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

et / ou la réticulation de celluloses solubles dans l'eau avec des fractions biorésorbables peut donner des dispositifs résorbables à base de cellulose [26].

I-2-1. Structure de la cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire, composé uniquement de D-glucopyranose reliés par des liaisons β -1,4. L'unité répétitive, composée de deux glucoses, est appelée cellobiose (Figure I.05) [27].

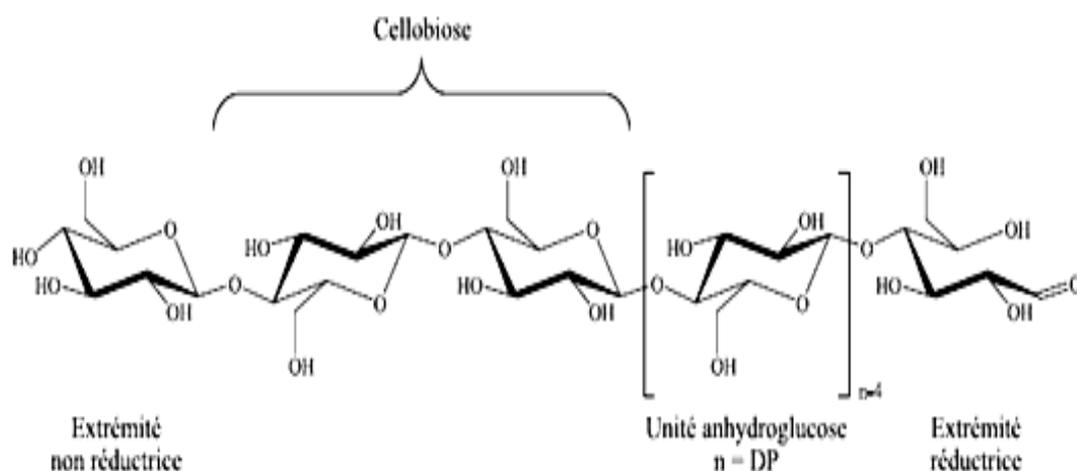


Figure I.05 : Structure d'une chaîne de cellulose [27].

Les deux extrémités d'une chaîne sont chimiquement différentes, l'une est appelée extrémité réductrice et correspond à l'extrémité dont la fonction alcool anomérique de l'unité anhydroglucose est libre. De ce fait, la forme hémiacétal est en équilibre avec la forme aldéhyde minoritaire. L'autre extrémité est appelée extrémité non réductrice, car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique empêchant l'équilibre avec la forme aldéhyde. La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation (**D.P**), autrement dit le nombre d'unités anhydroglucose qui composent la chaîne. Le **D.P** varie en fonction de l'espèce végétale fournissant la cellulose et la méthode de son extraction (tableau I.1).

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Tableau I.1 : Degré de polymérisation de cellulose provenant de différentes espèces

Végétales [28].

Espèces végétales	DP
Epicéa épinette	8000
Bouleau	10000
Chanvre, lin	9000
Coton	20000
Algue valonia	26500

Le D.P. peut être déterminé de différentes manières, par dosage en réduisant la fonction aldéhyde de la chaîne, par diffusion de la lumière, par chromatographie d'exclusion stérique ou encore par mesure de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'un couple polymère/solvant en utilisant la loi de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) : [29]

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

K et **a** sont des constantes variant en fonction du couple solvant/polymère et de la température, **M** désigne la masse moléculaire moyenne du polymère. Cette méthode donne un résultat inférieur au D.P. réel de la cellulose, principalement à cause de la dégradation entraînée par les solvants utilisés [30].

La cellulose forme de nombreuses liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires (**Figure. I.06**), de la même manière, des molécules d'eau vont se lier intimement à celle-ci par des liaisons hydrogène.

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

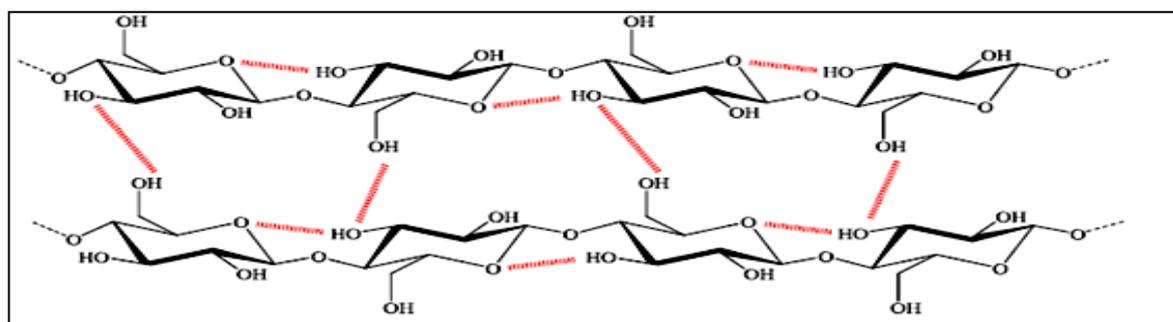


Figure I.06 : Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.

Ce sont toutes ces liaisons hydrogènes qui confèrent à la cellulose ses principales propriétés, la rendant notamment insoluble dans l'eau et lui conférant sa structure fibrillaire et partiellement cristalline. Les micro fibrilles de cellulose possèdent des parties cristallines parfaitement ordonnées ainsi que des zones amorphes, au contraire, désordonnées (**Figure I.07**).

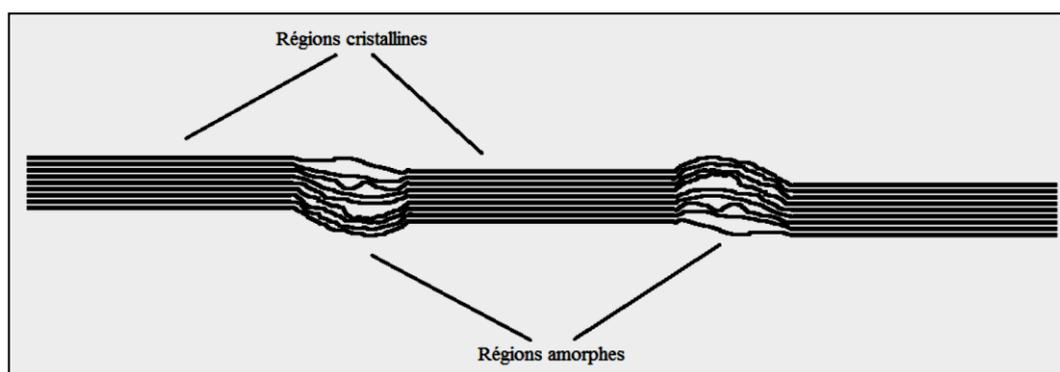


Figure I.07 : Alternance des régions cristallines et amorphes dans les micros fibrilles de cellulose [31].

Les régions cristallines sont les plus stables chimiquement car l'empilement cristallin ne permet d'accéder qu'aux chaînes externes lors des réactions, au contraire des régions amorphes où la majorité des chaînes va être accessible aux composés chimiques.

La cellulose possède un polymorphisme important, l'existence de sept morphologies a été démontrée par des études de RMN, FTIR et de diffraction des rayons X : I α , I β , II, III, IIII, IVI, IVI. La **Figure I.08** présente les conditions nécessaires pour passer d'une forme à une autre :

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

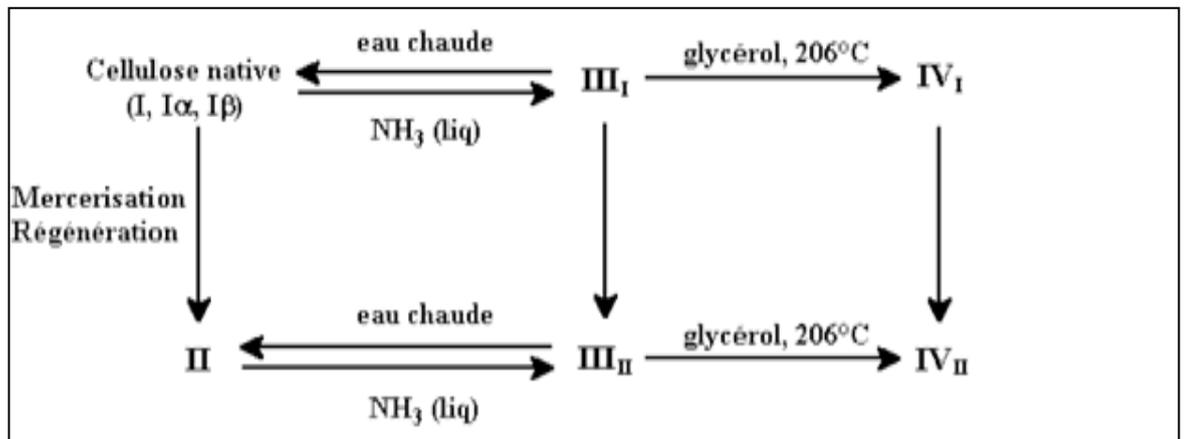


Figure I.08 : Conditions de conversion des différentes morphologies de cellulose [31].

Les formes les plus courantes sont les morphologies I et II. La cellulose I est la cellulose native, la cellulose II est obtenue irrémédiablement par **mercerisation** de la cellulose I en la plongeant dans une solution de soude à 18 % ou par régénération de la viscose (reformation de la cellulose à partir de la cellulose substituée par du sulfure de carbone). Les celluloses III et IV sont obtenues respectivement par un traitement à l'ammoniac et par chauffage dans le glycérol.

Les chaînes de la cellulose I sont toutes orientées de façons identiques alors que celles de la cellulose II sont orientées antiparallèlement (**Figure I.09**).

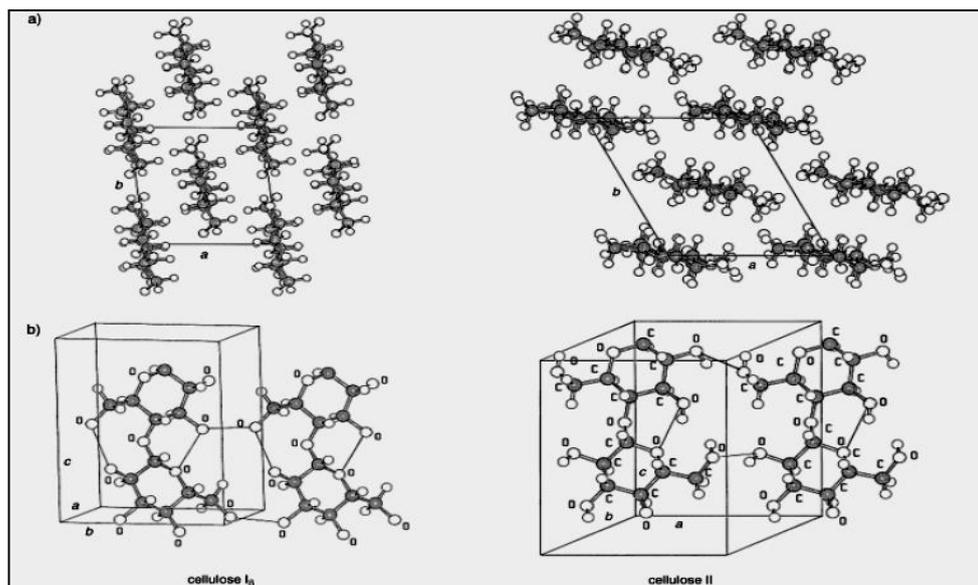


Figure I.09 : Position des liaisons hydrogène dans : a) la cellulose I ; b) la cellulose II [32].

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Ce changement d'orientation des chaînes entraîne une modification des liaisons hydrogène intermoléculaires, une modification de l'angle inter-feuille et donc la formation d'un plus grand nombre de liaisons hydrogène lui conférant une stabilité thermodynamique accrue.

Chimiquement parlant la cellulose peut être considérée comme un polyol dont bon nombre de groupements hydroxyle sont engagés dans des liaisons hydrogène.

I-2-2. Modification chimique de la cellulose

La modification chimique de la cellulose peut s'avérer ardue compte tenu de ses caractéristiques structurales particulières. Les différents types de modifications possibles sur la cellulose [33] (**Figure I.10**) peuvent être classés en deux catégories : les réactions modifiant le squelette cellulosique et celles touchant les groupements hydroxyles des unités anhydroglucose.

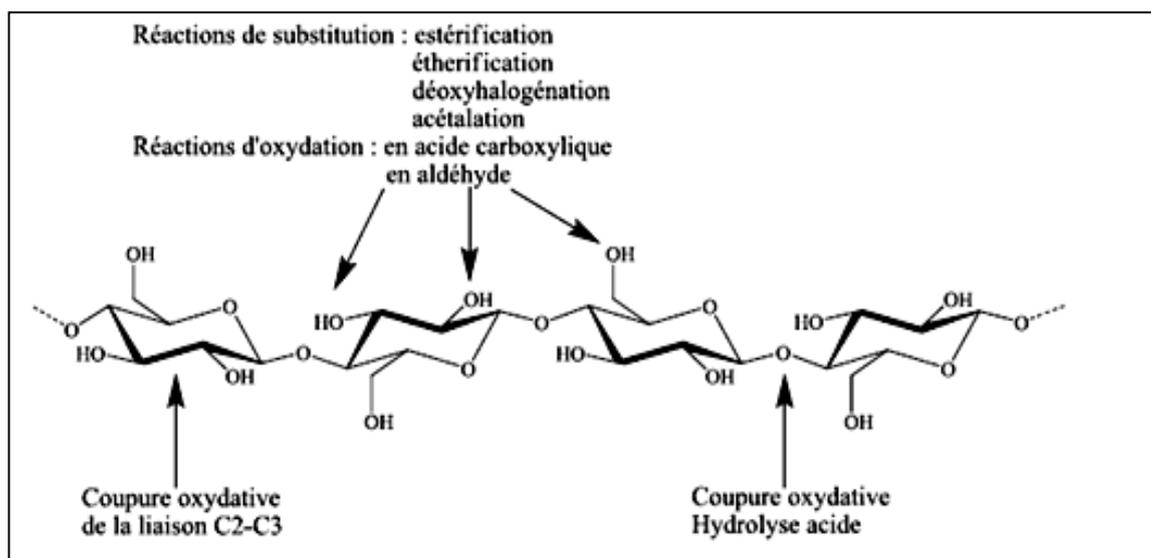


Figure I.10 : Modifications chimiques classiques de la cellulose [33].

En raison du grand nombre de liaisons hydrogène qu'elle contient, la cellulose doit la plupart du temps subir un traitement préalable permettant son activation afin de faciliter les réactions chimiques.

La cellulose peut être activée soit pour permettre la dissolution ou une modification

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

chimique. Plusieurs procédés existent, certains sont connus depuis longtemps, comme la mercerisation, inventée en 1844 (traitement de la cellulose dans une solution de soude à 18 %) [34] ou la préparation de l'hydrocellulose de Girard [35] (traitement acide rapide de la cellulose conduisant à une hydrolyse partielle), ces deux traitements permettent de rompre les liaisons hydrogène et entraînent donc un gonflement des fibres. Tous sont suivis par des lavages successifs avec des solvants déshydratants, tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stockage au dessiccateur. Ces opérations permettent d'éviter la réhydratation de l'échantillon et la formation de nouvelles liaisons hydrogène. Cependant, la structure finale de la cellulose après activation reste floue.

I-2-3. Dissolution de la cellulose

Un autre moyen de faciliter les réactions chimiques consiste à travailler dans un milieu homogène. Par ailleurs, il est impossible de réaliser des modifications à la température de fusion de la cellulose, car celle-ci se dégrade avant de fondre. Reste la solution de dissoudre la cellulose dans un solvant, mais les liaisons hydrogène rendent la cellulose native insoluble dans la plupart des solvants organiques et dans l'eau. Les solvants capables de dissoudre la cellulose peuvent être classés en deux familles : les solvants dérivatisants et les non dérivatisants. Dans la première famille, le solvant réagit avec la cellulose pour former des intermédiaires cellulosiques organo-solubles et hydrolytiquement instables, on peut citer les couples **DMF/N₂O₄** ou **DMSO/formaldéhyde**. Les inconvénients de ces solvants résident dans leur toxicité importante et dans le fait qu'ils entraînent parfois des réactions parasites débouchant sur des incertitudes structurelles.

Ces difficultés de dissolution ont conduit au développement de la deuxième famille de solvants, « les solvants non dérivatisants ». Ces derniers ne modifient pas chimiquement la cellulose. Parmi les solvants aqueux, on trouve les solutions d'hydroxyde de cuprammonium (Cuam) et d'hydroxyde de cupriéthylénediamine (Cuen). Le système chlorure de lithium/*N,N*-diméthylacétamide est le plus utilisé des solvants organiques non dérivatisants. McCormick et coll [36]. ont développé le système **LiCl/DMAc** en 1979, en formant un complexe avec les groupements hydroxyle de la cellulose (**Figure I.11**), le lithium permet de rompre les liaisons hydrogène et d'obtenir une solution de cellulose homogène et limpide. Ce système est d'autant plus intéressant qu'il ne dégrade presque pas la cellulose [37]. Cette dernière a

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

néanmoins besoin d'un traitement préalable pour être dissoute. Une série d'échange de solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ et MeOH/DMAc est nécessaire pour pouvoir effectuer la dissolution dans le LiCl/DMAc à une température de $70\text{ }^\circ\text{C}$. Le chlorure de lithium peut être remplacé par le bromure de lithium et le DMAc par la *N*-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP), le *N,N*-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (DMI) ou encore la *N*-méthylpyridine [39]. Enfin, ont récemment montré que l'on peut dissoudre la cellulose en utilisant le mélange de solvant fluorure de tétrabutylammonium trihydrate/ DMSO . Néanmoins, le système DMAc/LiCl précédemment évoqué reste le plus utilisé aussi bien pour la modification chimique que pour sa dissolution dans un but analytique.

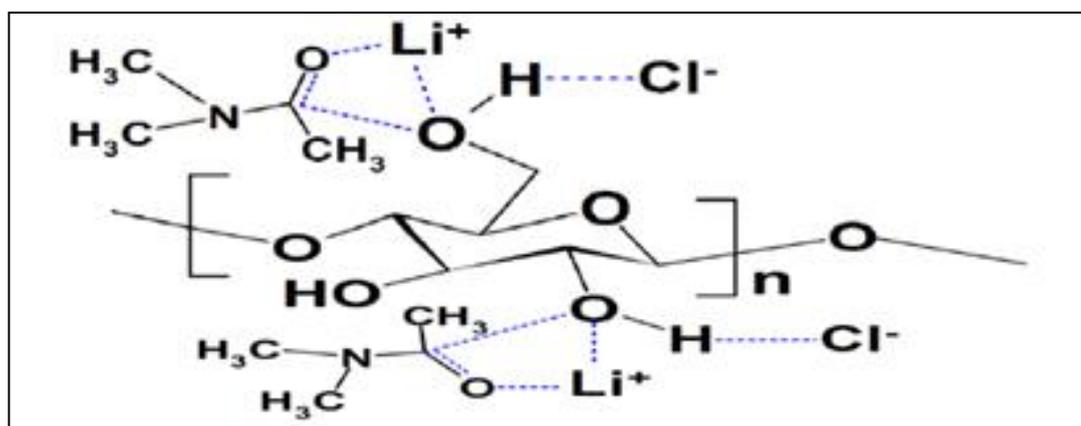


Figure I.11 : Complexation de la cellulose dans le système LiCl/DMAc .

Dans le cas de la cellulose de faible D.P., Isogai et Atalla [39] ont obtenu une solution aqueuse limpide à 5 % de soude contenant 2 % cellulose après une congélation et une décongélation de la solution. De même, Zhang [40] ainsi que ses collaborateurs ont élaboré une méthode utilisant une solution aqueuse d'urée contenant également soit de l'hydroxyde de lithium ou de sodium et l'ont utilisée pour réaliser plusieurs réactions de modification de la cellulose. De la même manière que pour le système LiCl/DMAc et ses analogues, la congélation de la solution aqueuse de cellulose va permettre de briser les liaisons hydrogènes interchaînes et ainsi les ions sodium ou lithium vont pouvoir former les complexes cellulosiques solubles en milieu aqueux.

Depuis 2002, un nouveau type de solvants non dérivatisants est utilisé pour dissoudre

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

la cellulose : les liquides ioniques [41]. Ces sels, possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieur à la température ambiante, présentent des propriétés particulièrement intéressantes pour la solubilisation de composés organiques et même inorganiques. De bons résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium. En effet ce liquide ionique permet une dissolution plus rapide de la cellulose de **D.P.** faible et moyen, il permet également l'obtention de solutions de concentrations supérieures, en comparaison avec le système **DMAc/LiCl**. Plusieurs modifications de la cellulose ont été réalisées avec succès dans ces solvants, [42] montrant ainsi que les liquides ioniques peuvent être considérés comme des solvants efficaces pour la dissolution de la cellulose.

Les modifications chimiques de la cellulose, et plus généralement des polysaccharides, ont commencé au **19^{ème} siècle**. Celles-ci ont été réalisées dans le but de créer de nouveaux matériaux lignocellulosiques comme la viscose, la nitrocellulose et bien d'autres.

I-2-4. Hydrogels à base de cellulose et stratégies de réticulation

Une étude bibliographique a montré qu'une des principales applications de la réticulation des matériaux lignocellulosiques est la préparation d'hydrogels servant dans de nombreux domaines d'applications comme l'agroalimentaire ou les biomatériaux. Ces hydrogels sont constitués d'un réseau tridimensionnel qui piège une grande quantité d'eau.

Les gels peuvent être divisés en deux catégories [43] basées sur le type des liens formant le réseau : les gels physiques, formés par liaisons ioniques ou hydrogène, et les gels chimiques formés par **création de liaisons covalentes**. Parmi tous les exemples de préparation d'hydrogels covalents à partir de matériaux lignocellulosiques on peut citer le travail de Ma et coll [44]. Qui utilisent une méthode de polymérisation radicalaire. Ils développent un hydrogel super-absorbant (**Figure I.12**) en incluant des particules de montmorillonite (**MMT**) dans un réseau créé par copolymérisation de carboxyméthylcellulose (**CMC**), d'acide acrylique (**AA**), d'acrylamide (**AM**), d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique (**AMPS**) et de *N,N'*-méthylène-*bis*-acrylamide (**MBA**).

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

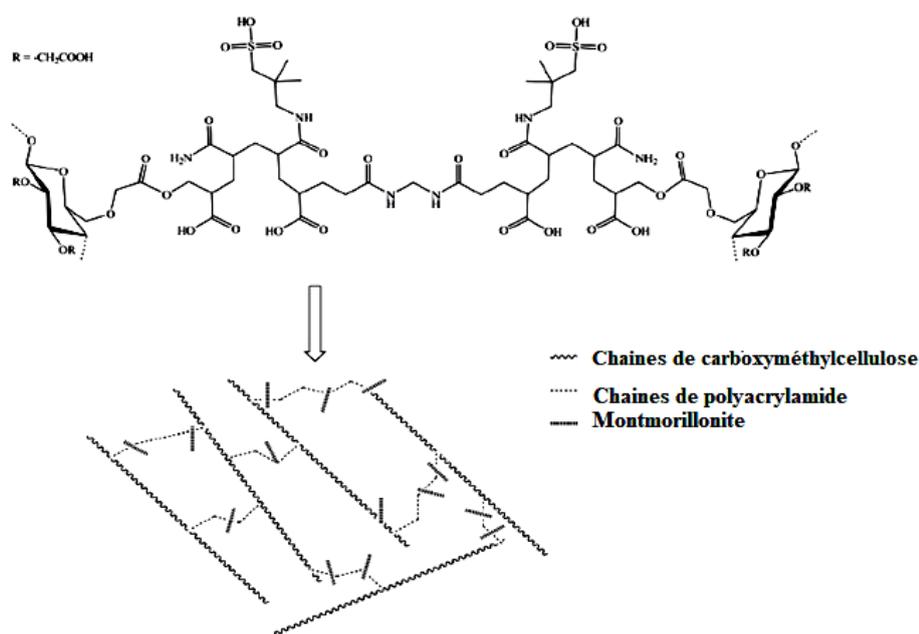


Figure I.12 : Hydrogel super-absorbant [44].

Lawal et coll [45]. ont choisi d'utiliser des di- ou des polyglycidyles de longueurs différentes pour transformer en esters les groupements carboxylate de la carboxyméthylcellulose afin de préparer un hydrogel dans le but de l'utiliser pour la distribution de substances bioactives (Figure I.13). Il est possible de faire varier les propriétés d'absorption du gel obtenu en faisant varier la longueur de la chaîne et le nombre de fonctions époxyde dans le cas des polyglycidyles. En effet une chaîne plus longue et une plus faible quantité d'époxydes conduisent à une plus grande capacité d'absorption et à l'inverse une diminution de la capacité de relargage des composés absorbés.

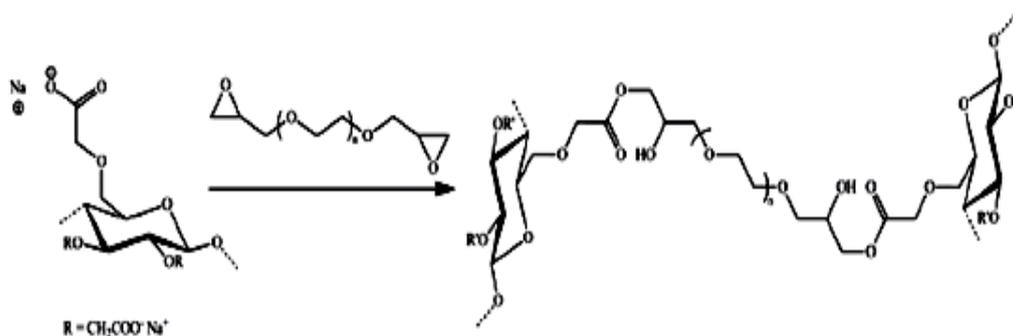


Figure I.13 : Hydrogel distributeur de substances bioactives (exemple avec un diglycidyle) [45].

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Zhang et coll [46]. décrivent quant à eux la préparation d'un hydrogel combinant deux réseaux tridimensionnels similaires aux exemples précédents. Le premier formé par réaction de poudre de cellulose avec l'épichlorhydrine (ECH), puis le deuxième par polymérisation radicalaire des monomères de *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) après leur absorption par le gel de cellulose conduisant à une réticulation croisée. L'hydrogel résultant de ce processus montre une structure homogène et une bonne propriété d'absorption.

La réticulation a également été utilisée à d'autres fins. Venditti et coll [47]. ont par exemple obtenu une mousse super-absorbante en réticulant les hémicelluloses par l'intermédiaire de l'acide citrique (Figure I.14).

Cette mousse possède notamment des propriétés supérieures à celles de les hémicelluloses réticulées par de l'acide citrique, comme une augmentation du pouvoir absorbant ou la diminution de la perte de matière en milieu aqueux.

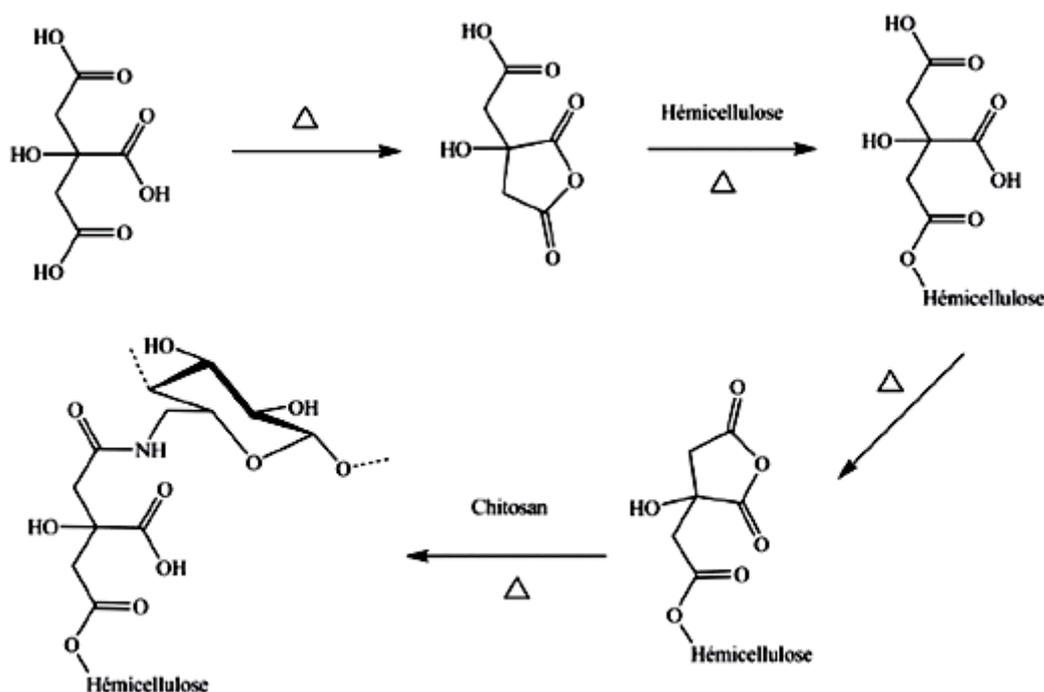


Figure I.14 : Mousse super-absorbante [47].

Toujours en utilisant l'acide citrique comme agent de réticulation, Yang et coll [48]. ont obtenu des films d'amidon avec une meilleure résistance à la tension, à la dissolution dans l'eau ou dans l'acide formique, et une stabilité thermique accrue.

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Bordély et coll [49]. se sont quant à eux intéressés à la synthèse de nanoparticules à partir d'acide hyaluronique réticulé par l'intermédiaire de la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine).

L'étude réalisée a permis de montrer que les propriétés structurales des particules d'échelle nanométrique obtenues ont pu être contrôlées en variant les quantités de diamine, d'acide hyaluronique ainsi que les paramètres du milieu réactionnel.

Le dernier exemple [50] concerne l'augmentation de la force humide du papier. La réticulation est réalisée par l'intermédiaire d'une diamine (**dihydrzide d'acide adipique**) qui réagit avec les groupements carboxylates de la carboxyméthylcellulose adsorbée à la surface des fibres de pâte Kraft. Tejado et coll. constatent une augmentation allant jusqu'à **500 %** de la force humide des feuilles de papier formées en laboratoire.

Le développement de nouveaux matériaux à partir de polysaccharides est donc un sujet de recherche contemporain comme le montrent les exemples précédents et les domaines d'applications possibles sont très vastes.

I.3. Interaction d'un hydrogel super absorbant avec le sol:

Lorsque l'hydrogel est mélangé avec le sol, il forme une masse semblable à de la gélatine amorphe associée à l'hydratation et est apte d'absorption et de désorption pendant une durée prolongée, joue ainsi le rôle d'une alimentation lente d'eau dans le sol [51] Les particules d'hydrogel sont également considérées comme « réservoir d'eau miniature » dans le sol et l'eau sera détaché de ces réservoirs sur le mandat racine par différence de pression osmotique. Dix En raison de la réduction du volume respectable de l'hydrogel que l'eau est libéré à l'usine, hydrogel crée à intervalles le sol, le volume des pores libre offrant un espace supplémentaire pour l'air et l'infiltration de l'eau, le stockage et la croissance des racines. Par conséquent hydrogel acte de polymère de base à libération lente de l'eau et des engrais dissous dans le sol (**figure 15**) [51].

Conservation de l'eau par hydrogel crée dans un contexte étant l'efficacité de la tension à la sécheresse à court terme et la réduction des pertes en phase d'établissement. Capacité de la consommation d'eau et la production de matière sèche mesure carré réactions de cultures

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

positives à hydrogel, une fois que les polymères sont mélangés dans le sol, ils ont conservé de grandes quantités d'eau et de nutriments atteignent jusqu'à cent fois de son poids d'origine tant que support pour l'agent potentiel protégé comme les pesticides et les herbicides. Et en ce qui concerne la conservation de pour **100 %** de garder l'eau là-bas pour l'absorption des plantes, qui sont libérés au besoin par la plante, par conséquent, la croissance des plantes a été renforcée avec l'approvisionnement en eau limitée, cependant, dans la région de précipitations ajouter polymère hydrogel sol utilisent des taux d'infiltration du sol [51].

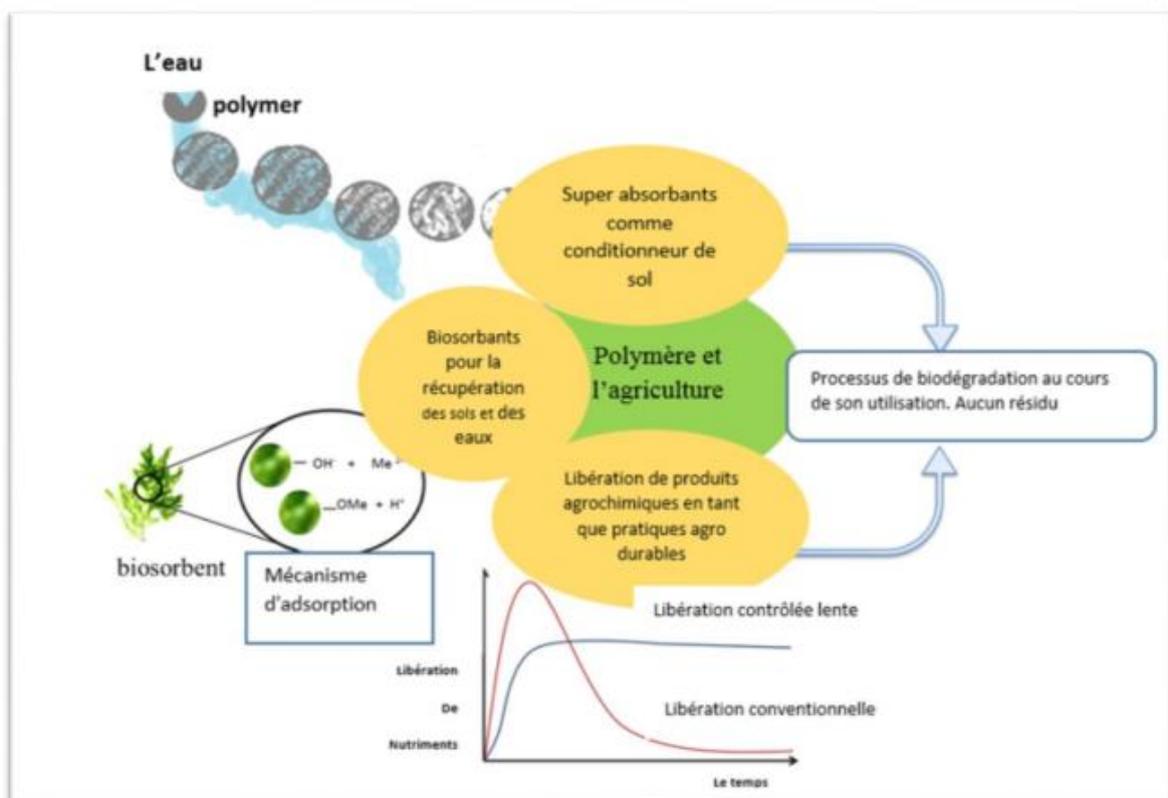


Figure 15. Mécanisme de polymère dans l'agriculture [51].

I.4. L'utilisation l'hydrogel selon le type de l'agriculture :

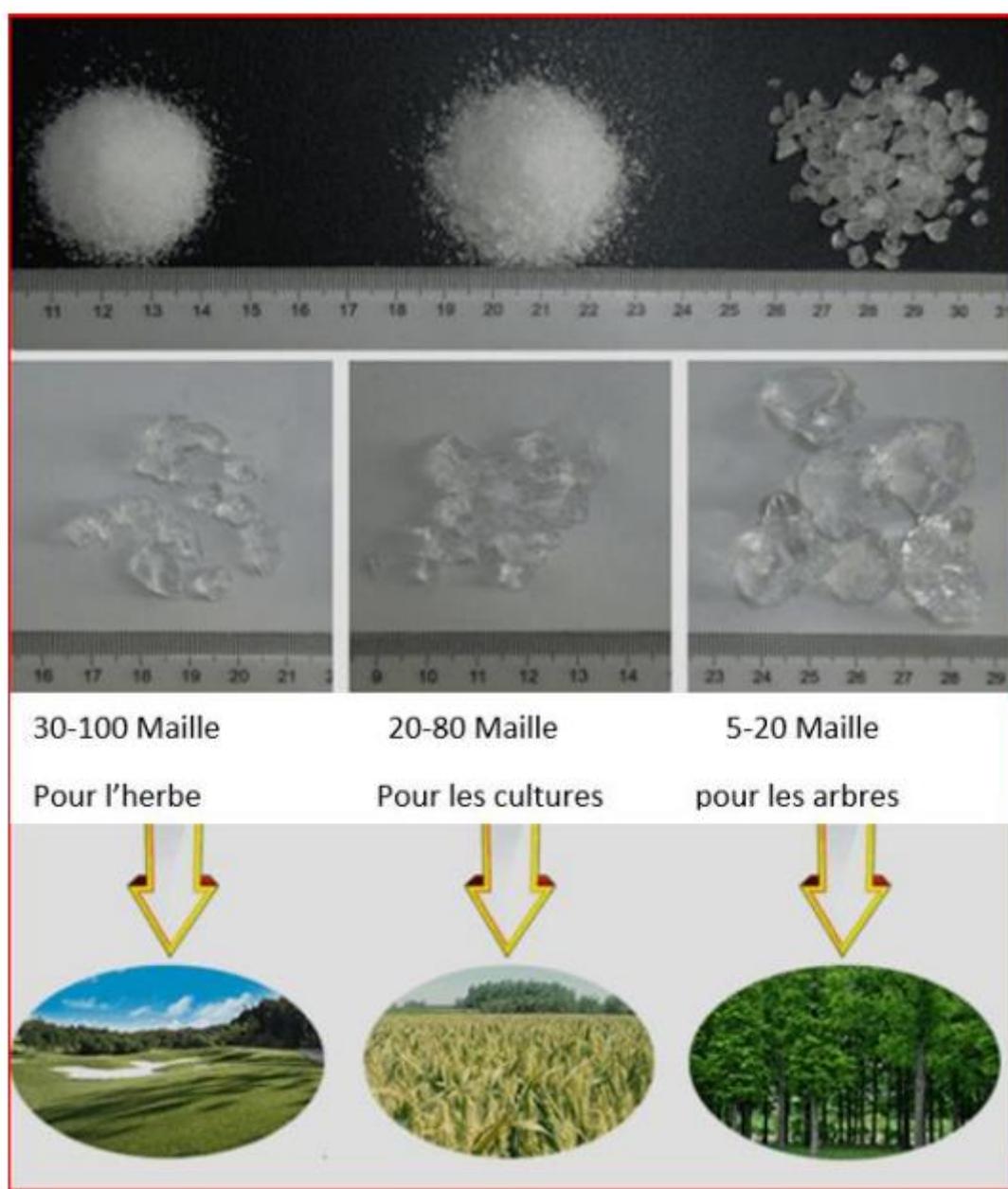


Figure 16. L'hydrogel utilisé à chaque type de culture (site d'internet).

I.5. Mécanisme d'absorption d'eau d'hydrogel :

Selon le processus de fabrication et les matériaux utilisés, le taux de gonflement des **SAP** varie de la fraction de minute à l'heure [52]. Les réticulations entre les chaînes polymères forment un réseau tridimensionnel et empêchent le gonflement du polymère jusqu'à l'infini, c'est-à-dire la dissolution. Ceci est dû aux forces élastiques de rétraction du réseau qui s'accompagne d'une diminution de l'entropie des chaînes, car elles deviennent plus rigides que

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

leur état initialement enroulé, montré en **figure I-17**. Il existe ainsi un équilibre entre ces forces de rétraction et la tendance des chaînes à gonfler à une dilution infinie. Le degré de réticulation a un effet direct sur le niveau de gonflement du polymère et la résistance du réseau, c'est-à-dire l'augmentation de la densité de réticulation diminue la capacité de gonflement et augmente la résistance du gel.

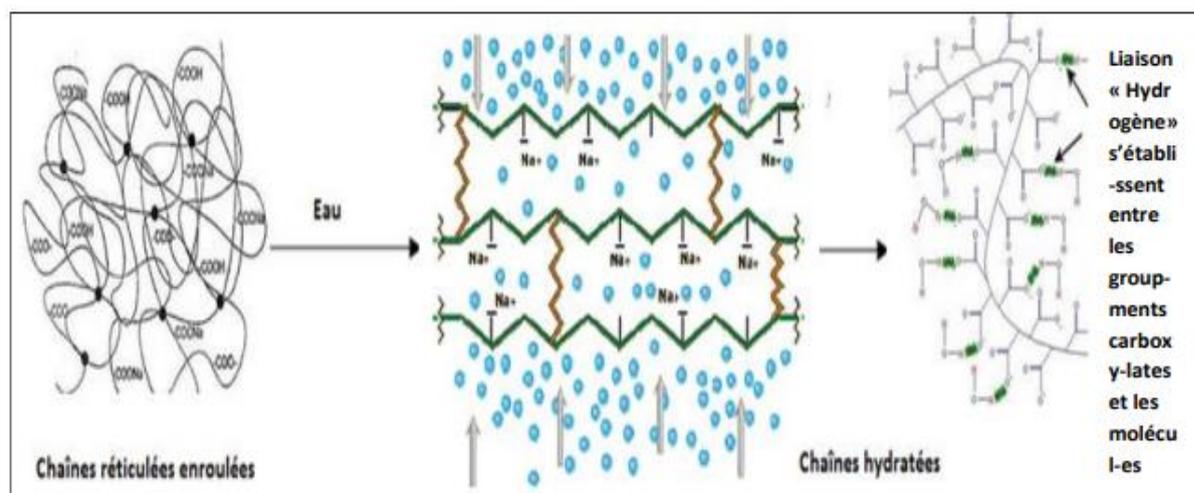


Figure I- 17 : Schéma de la réticulation sur la surface des particules de SAP [52].

Les groupes hydrophiles (à savoir. **Acrylamide, acide acrylique, acrylate, acide carboxylique**, etc.) De la chaîne polymère sont responsables de l'absorption d'eau dans des hydrogels. Les groupes acides sont liés à la chaîne principale du polymère. Lorsque ces polymères sont mis dans l'eau, celle-ci pénètre dans le système d'hydrogel par osmose et d'hydrogène réagissent et sortent sous forme d'ions positifs. Cela laisse les ions négatifs sur la longueur de la chaîne polymère.

Quand un hydrogel sec (**xérogel**) est placé au contact avec le liquide (eau), les premières molécules d'eau entrant dans le réseau vont hydrater les régions les plus polaires des groupements hydrophiles tels que les carboxylates COO^- , conduisant à l'eau primaire liée. Dès que les groupements polaires sont hydratés, le réseau gonfle, puis les groupements hydrophobes (dans le cas des polymères **amphiphiles**) interagissent à leur tour avec les molécules d'eau menant à une organisation particulière de l'eau de solvation des régions

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

hydrophobes ou une eau secondaire liée. Les molécules d'eau liées, primaire et secondaire, sont souvent combinées et sont désignées par l'eau totale liée. Quand les zones hydrophiles et hydrophobes auront interagi avec les molécules d'eau liées, le réseau va imbiber de l'eau additionnelle, en raison de son potentiel osmotique.

Ce gonflement additionnel s'oppose aux forces de liaisons qui constituent le réseau, conduisant ainsi à une élasticité du réseau par rétraction. L'eau de gonflement additionnel est appelée eau libre et est présumée remplir l'espace entre les chaînes du réseau et/ou le centre des pores plus larges. Ainsi, le polymère va atteindre un niveau de gonflement maximal d'équilibre. Le mécanisme par lequel le liquide est distribué à travers l'hydrogel superabsorbant n'est pas entièrement clair. Toutefois, d'une manière générale, le transport des liquides à travers le polymère **SAP** est accompli grâce à des phénomènes de capillarité et de diffusion. Le mécanisme de transport est effectué en premier lieu par capillarité dont la vitesse à laquelle le polymère sera entièrement imprégné dépend des paramètres cités préalablement.

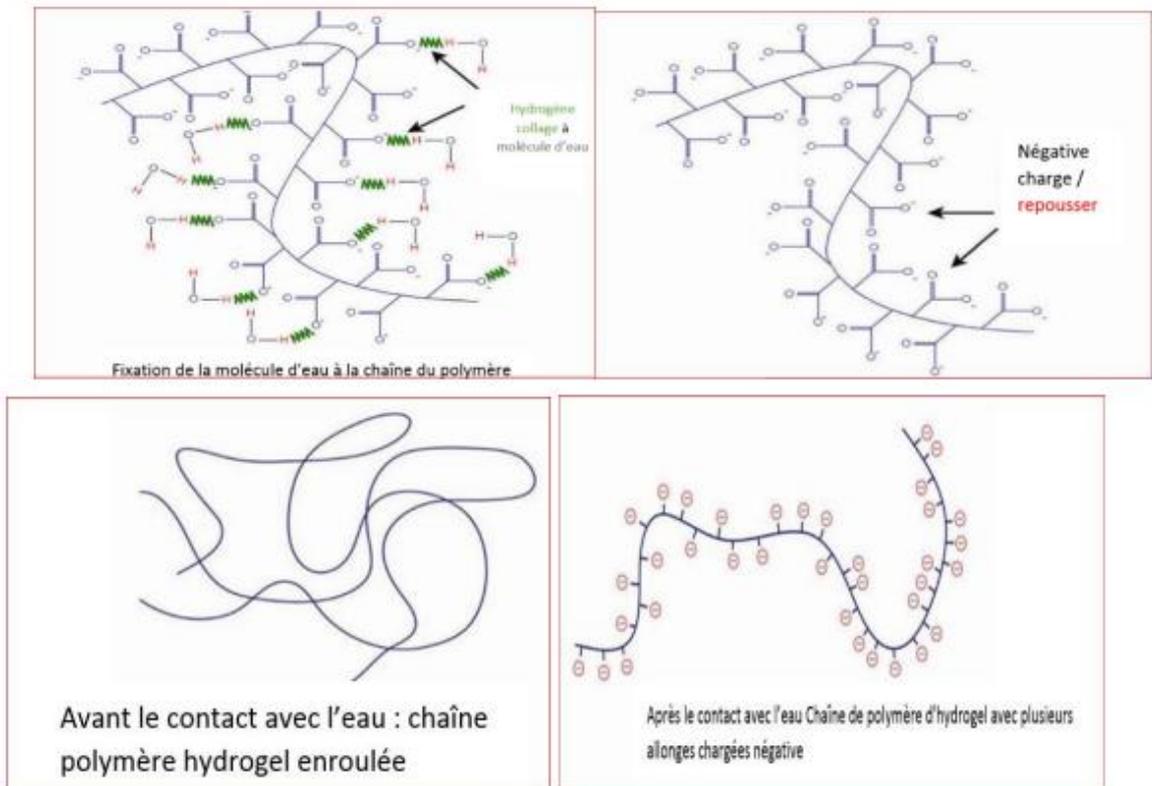


Figure I-18. Mécanisme d'absorption d'eau du polymère d'hydro [53].

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

D'où l'hydrogel a maintenant plusieurs charges négatives sur toute sa longueur (**figure I.18**). Ces charges négatives se repoussent. Cela force la chaîne polymère pour se détendre et d'ouvrir. Ils attirent également les molécules d'eau et les lier avec une liaison hydrogène. L'hydrogel peut absorber plus de 400 fois son poids d'eau par ce mode. Lorsque ses environs commencent à sécher, l'hydrogel distribue progressivement jusqu'à 95% de son eau stockée. Lorsqu'il est exposé à l'eau à nouveau, il Réhydrate et répétez le processus de stockage de l'eau. Ce processus peut durer jusqu'à 2-5 ans, par lequel hydrogel biodégradable temps se décompose [53].



Figure I-19. La structure de gel (hydrogel après la contacte avec l'eau) ([site d'internet](#)).

I.6. L'utilisation d'hydrogel dans l'agriculture

Hydrogels sont utilisés pour améliorer la capacité du sol à absorber l'eau. Ils sont préparés par greffage et la réticulation de polymères absorbant l'eau (polyacrylamide) sur une chaîne de polymère de squelette dérivé de cellulose (cellulose carboxyméthyl). Ces hydrogels sont plus **biodégradables** et donc plus sûrs à l'environnement [54]. Contrairement à des polymères super absorbants utilisés dans les applications hygiéniques qui doivent posséder le taux rapide d'absorption du fluide et la capacité de conserver sous une charge élevée, les hydrogels agricoles devraient non seulement avoir la capacité d'absorber l'eau, mais ils doivent libérer le même progressivement para port aux exigences spécifiques des plantes [55].

I.7. Principales caractéristiques d'hydrogels agricoles

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Hydrogels agricoles sont des polymères naturels contenant un squelette de cellulose (figure I-20.). Ils peuvent aussi donner de bons résultats à des températures élevées (40-50 °C) et sont donc en mesure de fonctionner pour les régions semi-arides et arides. Ils peuvent absorber un minimum de **400 fois** de leur poids sec de l'eau pure et libérer progressivement en fonction des besoins de la plante cultivée [55].

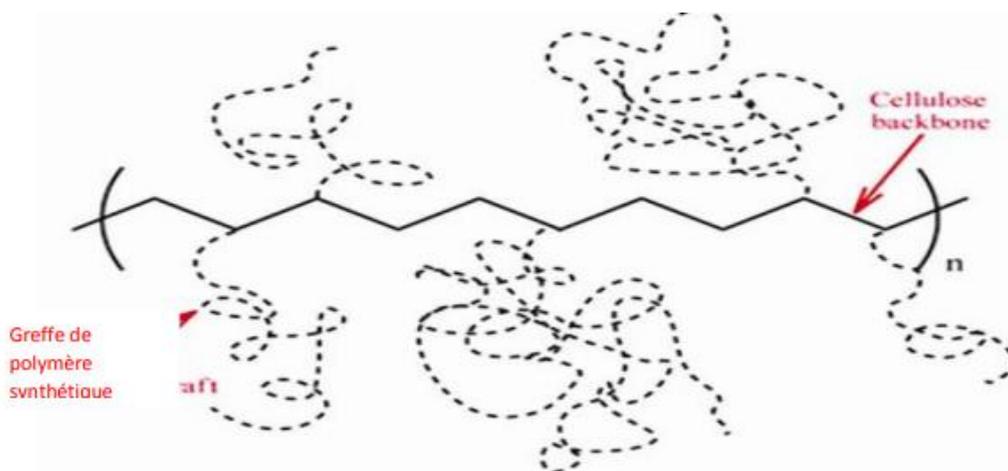


Figure I-20. Structure d'hydrogel agricole [55].

I.8.L'application dans l'agriculture

Les polymères hydrogels jouent un rôle vital dans les utilisations agricoles comme matériaux de construction pour créer un climat favorable à la croissance des plantes dans les régions arides et semi-arides.



Figure I-21 : mécanisme d'hydrogel d'absorption et libération d'eau [51].

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Il pourrait utiliser comme ingrédients conservant sous différentes formes comme suit : [51]

- 1) des additifs de semences pour soutenir la germination des graines ou des revêtements de semences [56].
- 2) Les racines des semis de Trempage avant l'établissement [57].
- 3) Immobilisant substances de croissance des plantes [56].
- 4) Le revêtement protecteur (agents herbicides et des pesticides pour une libération lente) [58].
- 5) Biocides et Herbicides polymères.
- 6) Eau - polymères insolubles.
- 7) Polymères pour l'assainissement des sols [51].

Les hydrogels superabsorbants sont une classe particulière de gels macromoléculaires, obtenus par stabilisation chimique de polymères hydrophiles dans un réseau tridimensionnel, dans lequel la phase dispersée est de l'eau, présente en quantité substantielle. Actuellement, les hydrogels superabsorbants sont largement utilisés comme matrice absorbante pour les produits d'hygiène (tels que les couches pour bébés), et cette activité attrayante a motivé l'intérêt des entreprises multinationales pour le développement de nouvelles technologies, en mettant l'accent à la fois sur la « définition chimique » et les processus de production de ces matériaux [59].

Cependant, la plupart des superabsorbants actuellement sur le marché sont des produits à base d'acrylate ; par conséquent, ils ne sont pas biodégradables et, surtout, certaines préoccupations existent quant à leur toxicité pour une utilisation en agriculture ou pour toute application liée à la consommation humaine. De ce fait, l'attention renouvelée des institutions et de l'opinion publique envers l'Environnement a conduit les fabricants de produits à base d'hydrogel à envisager le développement de superabsorbants biodégradables [60]. Les hydrogels à base de cellulose s'inscrivent parfaitement dans la tendance actuelle alternative et écologique par rapport aux hydrogels superabsorbants à base d'acrylate

Chapitre I : Génialité sur les hydrogels et bio polymères

Sannino et ses collègues ont récemment développés une nouvelle classe d'hydrogels superabsorbants à base de cellulose [61, 62, 63, 64] microporeux totalement biodégradables et biocompatibles. De tels hydrogels sont capables d'absorber jusqu'à un litre d'eau par gramme de matière sèche, sans le relâcher sous compression.

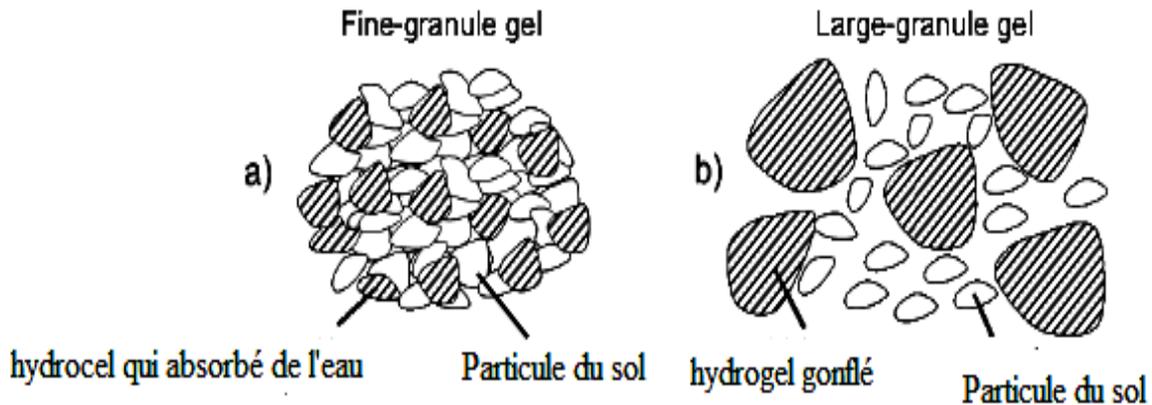


Figure I.22. Hydrogel réservoir.

(a) Lors du mélange du sol avec un gel à granules fines, le débit d'air est limité et une couche mélange gel / substrat pourrait se former, ce qui limite encore les flux d'air et d'eau à l'intérieur le sol.

(b) Avec un gel à gros granules, on obtient un meilleur écoulement d'air à travers le sol, ce qui entraîne dans l'oxygénation plus élevée des racines des plantes. Les images (a) et (b) ne représentent qu'un des possibles distributions spatiales d'hydrogel et de particules de sol [61].

Chapitre

II

*Partie
expérimentale*

Chapitre II : Partie expérimentale

Introduction

Ce travail est effectué au sein de **LEM a (l'Université de Sétif) laboratoire d'Electrochimie et Mâtereaux** qui repose sur une étude Analytique et les propriétés d'hydrogels d'un polymère super absorbant à base de **trois monomères et Alfa** comme source de charge, qui a été synthétisé au cours de ce travail. Afin de bien mener cette étude une caractérisation de l'hydrogel a été effectuée, et cela dans le cadre de déterminer leurs structures, en utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**), **étude visuelle (MEB et Microscope Optique) et Analyse thermogravimétrique (ATG)**. Ensuite une étude des propriétés d'absorption (**taux de gonflement et libérations**) afin de tester l'efficacité des hydrogels, spécialement celui qui a été synthétisé en utilisant des solutions (**salines ou non**) physiologiques habituellement utilisée pour caractériser l'absorption de l'hydrogel dans les endroits arides et agricoles.

La fibre végétale **d'Alfa** se présente sous forme d'une feuille enroulée de forme circulaire ou parfois elliptique (**Figure II.01**). Dans notre étude la fibre d'Alfa utilisée provient des **montagnes Tamsa, Daïra Sidi Ameer 1a Wilaya M'Sila**. A noter que la région **M'Sila** est une région semi-aride. Le taux de pluviométrie est relativement faible.

II-1. Synthèse de l'hydrogel (super absorbant) :

II-1-1. Traitement et extraction de la fibre :

Dans cette étude nous avons opté pour un traitement simple sur la fibre, car un traitement complexe rendra la fibre plus chère et moins compétitive sur le marché. En plus, le but de ce travail est de trouver un matériau écologique avec des bonnes caractéristiques mécaniques.

Cependant, l'utilisation des traitements chimiques complexes régénère des déchets toxiques difficiles à recycler. Ainsi, Le traitement que nous avons choisi pour ces fibres (**Figure II.01 et II.02**) est alcalin à base de **NaOH**.

II-1-1-1. Prétraitement des fibres d'Alfa naturel (AN) :

Chapitre II : Partie expérimentale

Premièrement, on commence par laver les fibres à l'eau distillée, car ce lavage permet d'éliminer les saletés, les poussières et une partie des cires. Il rend ainsi les fibres plus ouvertes au prochain traitement, elles sont séchées dans une étuve à 45°C pendant **48h** jusqu'à ce que le poids des fibres soit constant. Puis ces fibres sont broyées afin d'obtenir une poudre fine. On constate une diminution environ de **02%** de la masse des fibres.



Figure II.01. Fibres d'Alfa avant le lavage (a) et après le lavage (b).

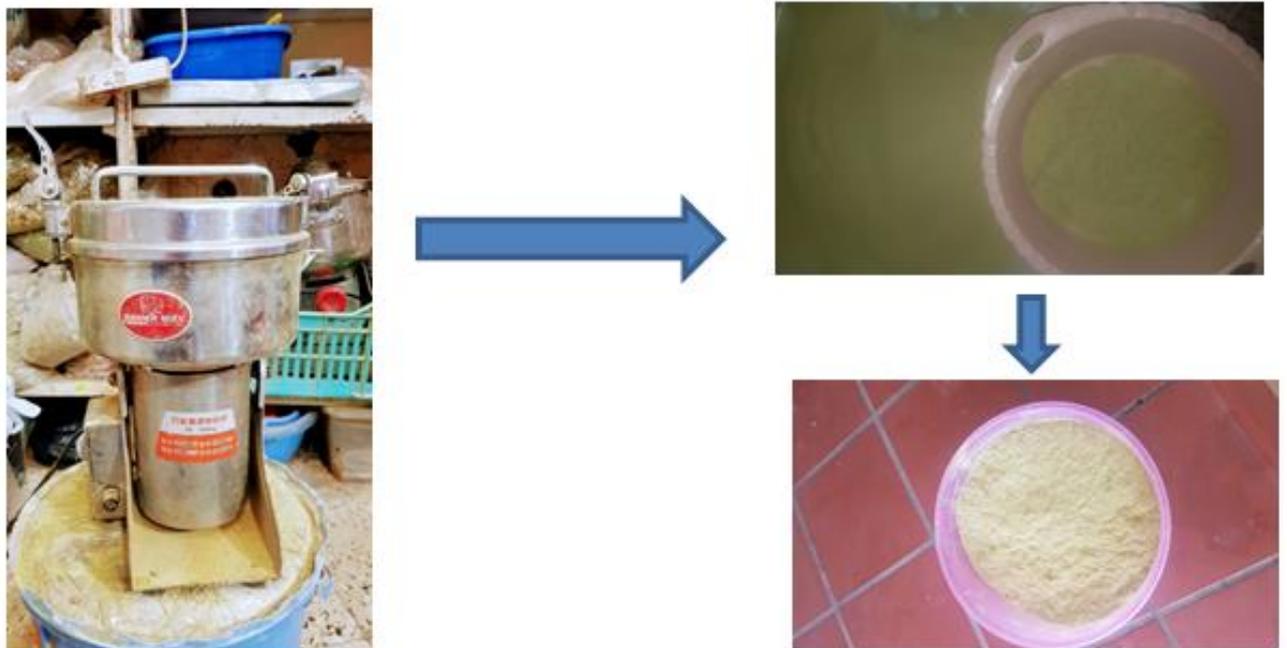


Figure II.02. Broyage et Tamisage .

Chapitre II : Partie expérimentale

II-1-1-2. Traitement alcalin ou Mercerisation (ANM) :

Après le prétraitement des fibres et broyées sont mettre ensuite dans une solution à **20% (5 N) en NaOH** à température **25 °C** pendant **18 H** [65]. Enfin, les fibres sont lavées plusieurs fois avec l'eau distillée et l'acétone jusqu'à **pH= 7**, et séchées à l'étuve a une température **40 C°** pendant **18H**. Afin d'éliminer tous traces d'eaux retenus dans les fibres d'Alfa mercerisés ces derniers sont traités par une solution concentrée de méthanol. Voire (**Figure II.03.**). On remarque que la couleur de l'ANM est devenue jaune.

$$Pm(\%) = \frac{M1 - M2}{M1} * 100$$

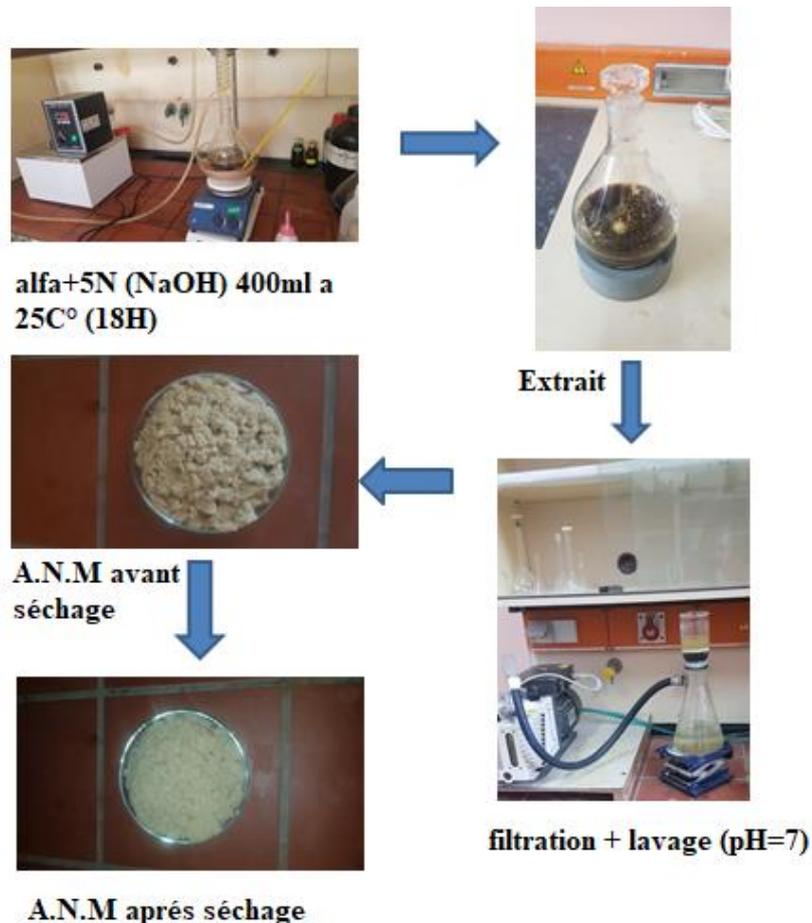


Figure II.03. Traitement alcalin ou Mercerisation.

Chapitre II : Partie expérimentale

II-1-1-3. Fonctionnalisation du biopolymère (ANMF):

Un échantillon de **05g** de cellulose (ANM) mercerisée, a été ajouté à **20g** d'**anhydride maléique** fondu dans un ballon à réaction immergé dans un bain d'huile à **80°C**, sous agitation magnétique et à reflux (**Figure2**). La réaction de fonctionnalisation de la fibre cellulosique est catalysée par l'ajout du **50 ml** du **pyridine** et **50 ml** du **DMSO** déshydraté - «ajout du **Mg₂SO₄** pour éliminer tous trace d'eau se trouvant dans le **DMSO** pendant **24h** » - dans le mélange réactionnel. Après **60h** le mélange est filtré.

Le mélange de biopolymères tels que modifiés est lavé avec du l'eau jusqu'à un **pH neutre = (07)** ; lavé intensément avec d'éthanol ensuite séché à **45°C** pendant **24 h**.

Le nouveau biopolymère (ANMF) est enfin échangé **proton / sodium** on le traite par une solution de **NaOH à 2 M** sous agitation pendant **1 heures** (**Figure II.04**).

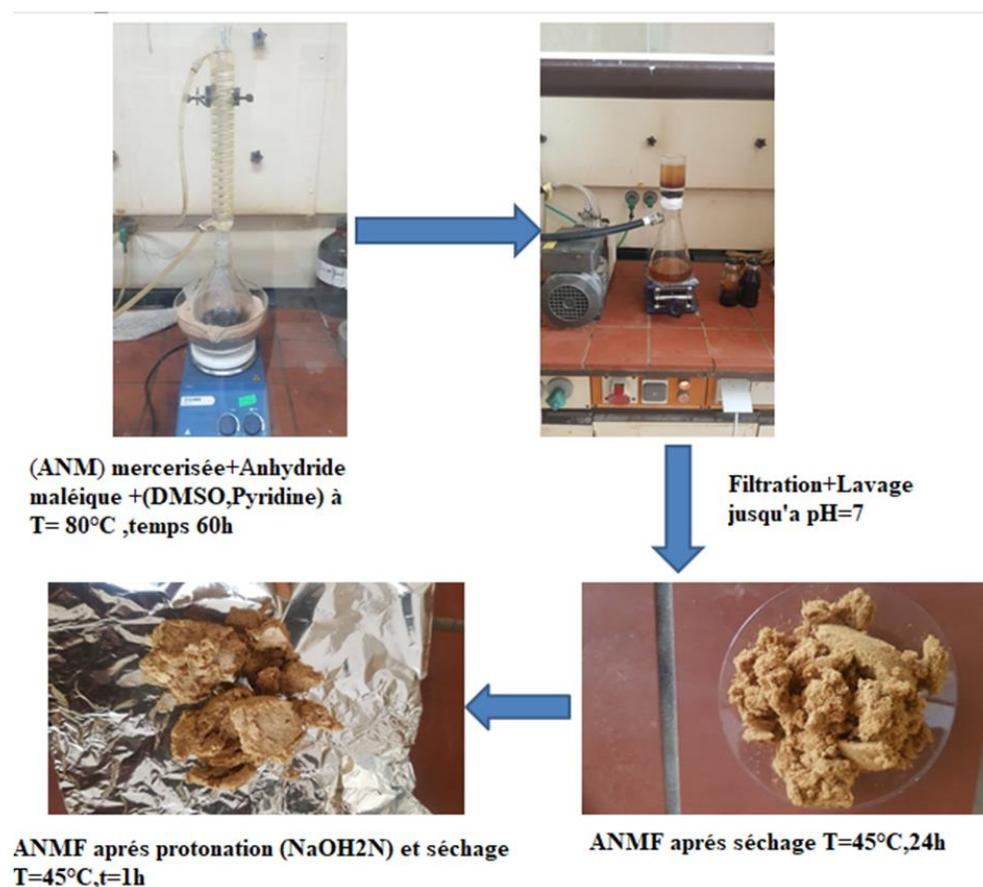


Figure II.04. : Fonctionnalisation du biopolymère (ANMF).

Chapitre II : Partie expérimentale

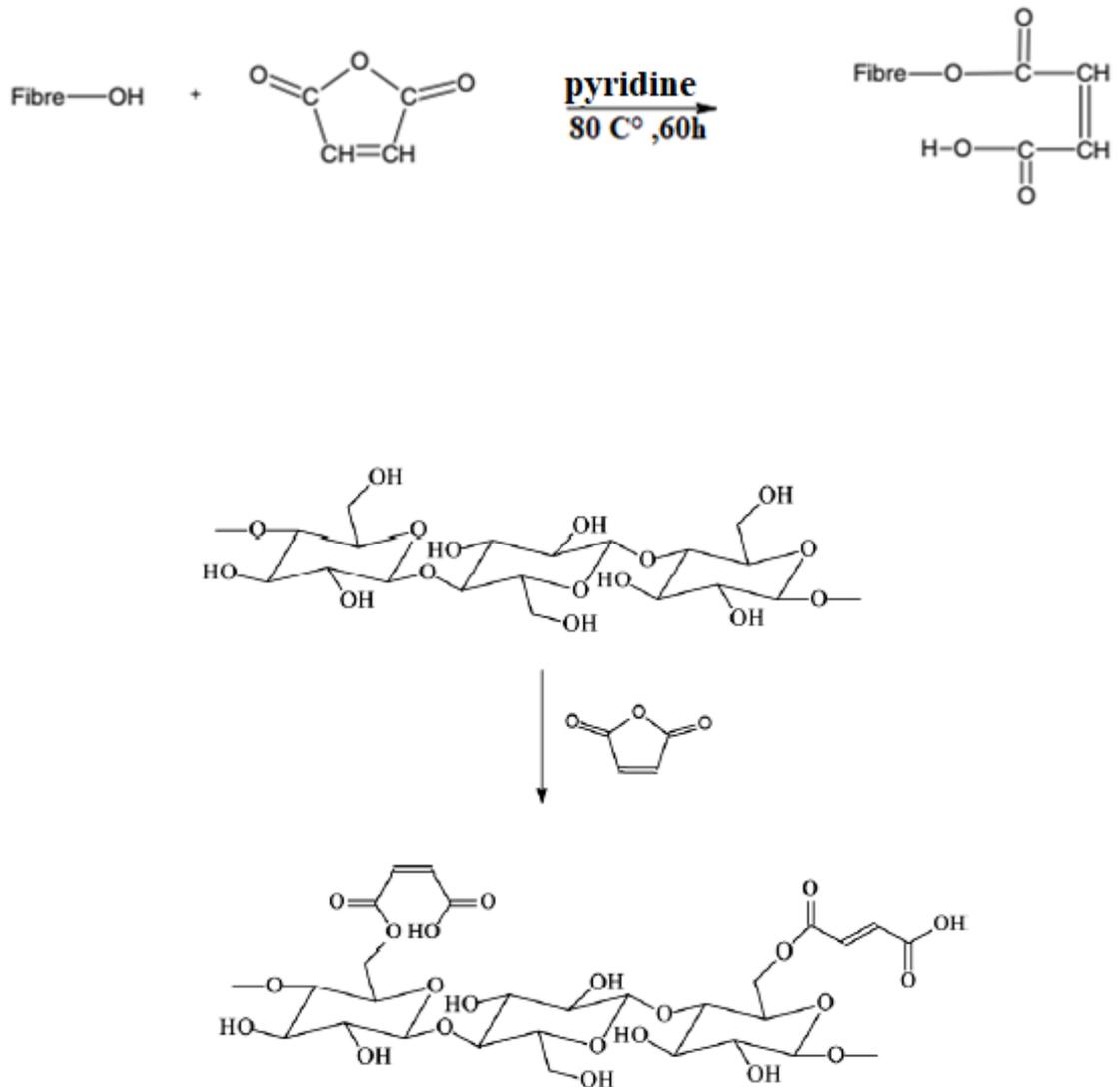


Figure II.05. Réaction de fonctionnalisation de la cellulose par l'anhydride maléique.

Le degré des groupements fonctionnels introduits par la Réaction de fonctionnalisation de la cellulose par l'anhydride maléique a conduit à l'apparition des fonctions carboxyliques dans la biomasse cellulosique.

La concentration des groupements carboxyliques introduits dans la biomasse peut être déterminée par la méthode du dosage indirect (de la solution obtenu après filtration) par une

Chapitre II : Partie expérimentale

solution de **HCl** de concentration **2M** en utilisant la phénolphaléine comme indicateur. La solution passe du rose pâle à jaune. La concentration de fonctions carboxyliques est calculée selon la méthode décrite dans la littérature [66].

$$C_{\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{M}$$

Où C_{NaOH} est la concentration de la solution de **NaOH** (**mmol / L**), C_{HCl} est la concentration de solution de **HCl** (**mmol / L**), V_{NaOH} est le volume de solution de **NaOH** (**L**), V_{HCl} est le volume de **HCl** utilisé dans titration de la base non réagie en excès (**L**) et **M** est la modification biomasse (**g**).

- Pour éliminer toutes traces de (Na^+) le l'ANMF subit une filtration et lavage jusqu'à **pH=7**. (Figure II.06)

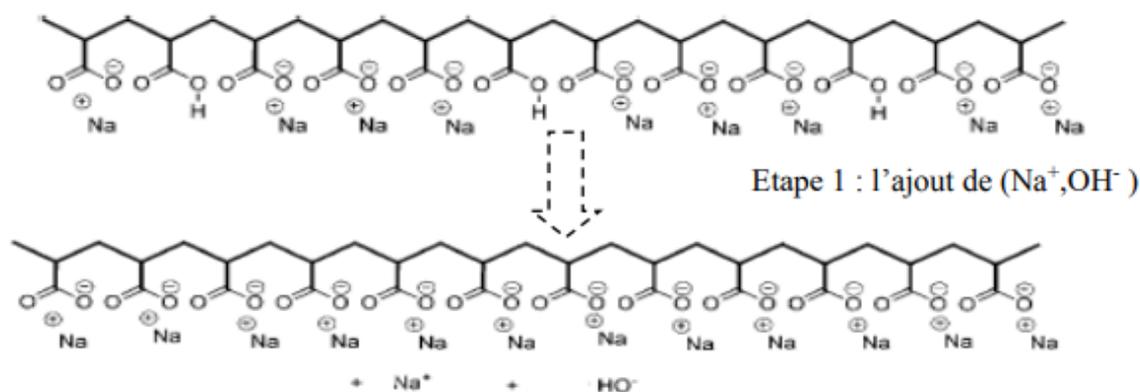


Figure II.06 : Déprotonation de fonctions carboxyliques.

II-1-2. Synthèse d'un Hydrogel à base de trois monomères et de la fibre d'ALFA mercerisé et fonctionnalisé (Copolymérisation):

Pour réaliser la synthèse de notre hydrogel on a procédé comme suit :

Chapitre II : Partie expérimentale

On mélange en premier lieu, Dans un ballon Bicol, **50 ml** d'une solution d'eau oxygéné (H_2O_2) à **0,2** Molaire avec **1%** d'une solution de $H_8N_2S_2Fe,6H_2O$ (amorceur), monté sur un bain d'huile équipé d'une arrivée d'azote et porté a reflux sous agitation à **70°C** pendant **10 minute**, puis on ajoute **04 g** de la fibre d'Alfa mercerisé et fonctionnalisée (HNMF), préparées précédemment, **0.25 ml** de l'agent de réticulation l'éthylène glycol, **02 ml** du monomère 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA), **02ml** de l'acide acrylique et enfin **02 ml** d'acrylamide (poids de trois monomères = $\frac{1}{2}$ poids de ALFA) . La polymérisation a été poursuivie pendant **4 heures**. L'hydrogel formé est ensuite récupérées lavées plusieurs fois avec des (H_2O puis avec de méthanol), Filtré, le produit obtenue et finalement séché à une température de **60°C** dans une étuve pendant **24 h**. (Figure II.07).

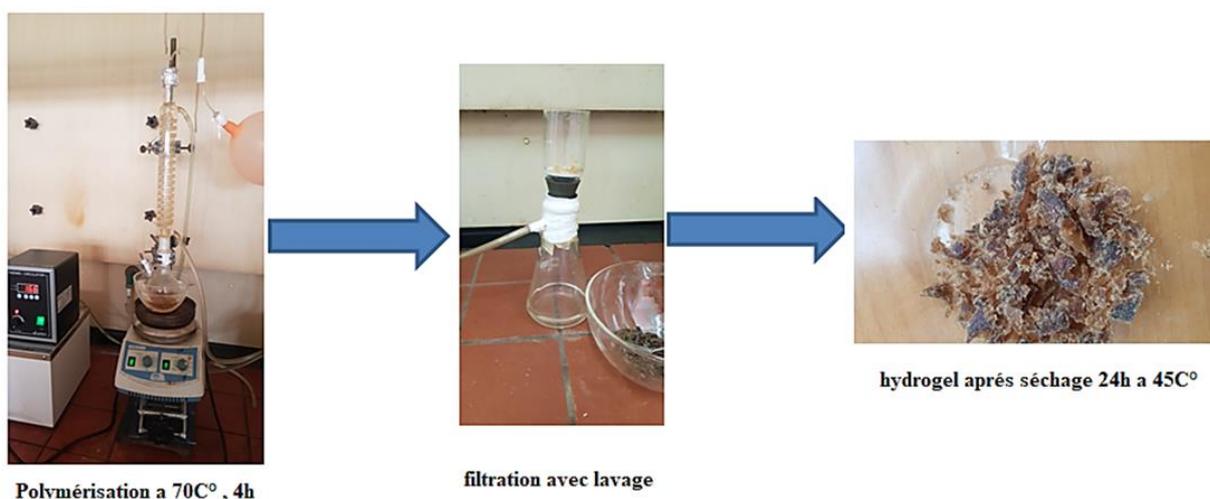


Figure II.07. Copolymérisation (la synthèse de l'hydrogel).

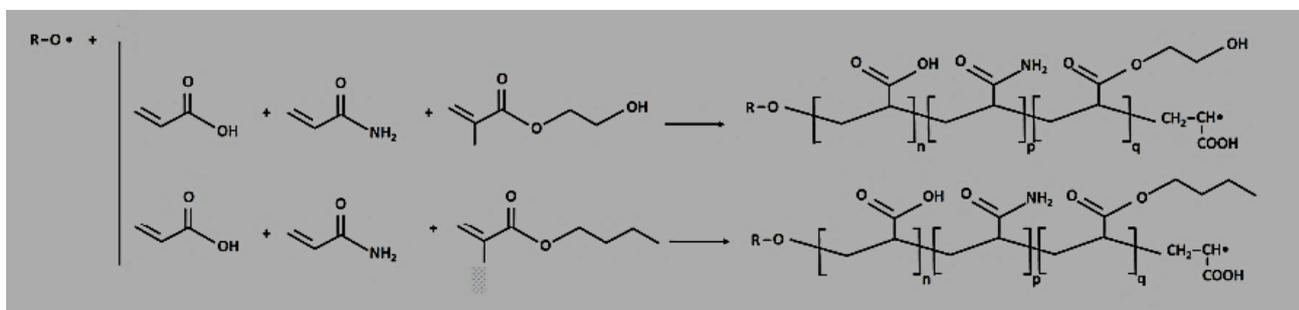


Figure II.08. Réaction de copolymérisation de la cellulose avec trois monomères (HEMA, AA et M). (Lhadi OTMANI, PhD, Doctor in polymers materials, At Research Unite of Emergent Materials.(RUEM), setif

Chapitre II : Partie expérimentale

II.2. Techniques utilisés :

II-2-1. Détermination du point isoélectrique :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [67]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [67].

Le point de charges nulles pH_{pzc} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants :

➤ Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, $Ad \xrightarrow{pH < pH_{pzc}} Ad^+$, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

➤ Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution $Ad \xrightarrow{pH > pH_{pzc}} Ad^-$, donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement [68].

Pour déterminer expérimentalement le point isoélectrique (Figure II.09) des adsorbants, on met dans sept (7) Bicher différents 25ml de NaCl à 0.5M avec 25mg d'adsorbant. Les différentes suspensions (NaCl +adsorbant), sont ajustées à des pH allant de 2 à 12 en ajoutant soit HCl 0.1M ou du NaOH 0.1M. ces différents pH sont les pH initiaux (pH_i) des suspensions. Les sept suspensions sont agitées pendant 24 heures.

Ce temps écoulé, le pH final de chaque solution est mesuré (pH_f). Les expériences ont été reconduites jusqu'à trois fois pour la reproductibilité des résultats. On porte sur un graphe $\Delta pH = f(pH_i)$ ou $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$ l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique. Les résultats obtenus sont représentés sur la (Figure III-09).

La nature des fibres cellulosique d'alfa peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} et le pH_{pzc} dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique

Chapitre II : Partie expérimentale

ou bien physique), le **pHpzc** est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [69]. Les valeurs des points isoélectriques de différents supports sont représentées dans (les **tableaux a.01, a02 et a03**). (Annexes)



Figure II.09. Déterminer le point isoélectrique pour les ANM, ANMF et SAP.

II-2-2. Détermination des fonctions de surface :

- ❖ **Acidité de surface** : L'acidité de surface (**Figure II.10.**) est estimée en mixant 0.05gd'adsorbant avec 100 ml de solution de NaOH 0.01M dans un erlen fermer. La suspension est agitée pendant 1 heure, filtrée et le reste de NaOH est titrée avec une solution de HCl 0.01M.

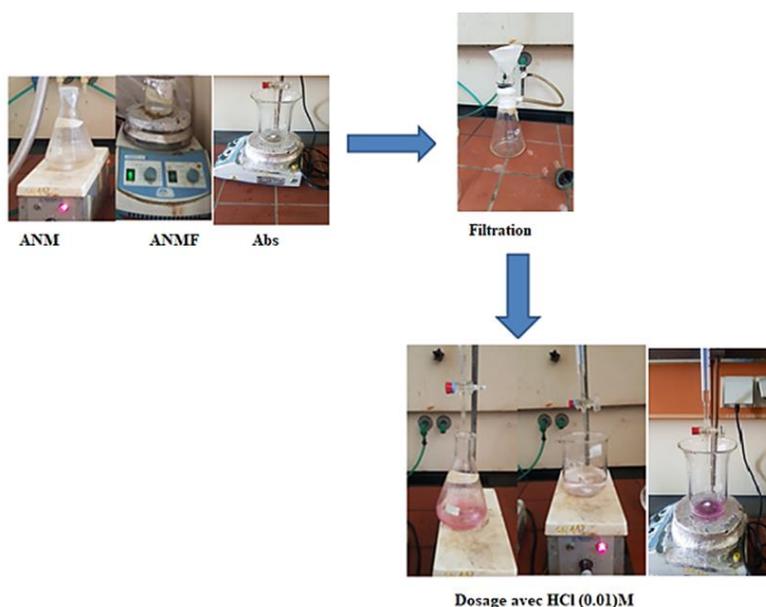


Figure II.10. Détermination acidité de surface.

Chapitre II : Partie expérimentale

- ❖ **Basicité de surface** : La Basicité de surface (**Figure II.11**) est déterminée en mixant **0.05g** d'adsorbant avec **100 ml** de solution de **HCl 0.01M** dans un erlen fermer. La suspension est agitée pendant 1 heure, filtrée et le reste de **HCl** est titré avec une solution de **NaOH 0.01M**.

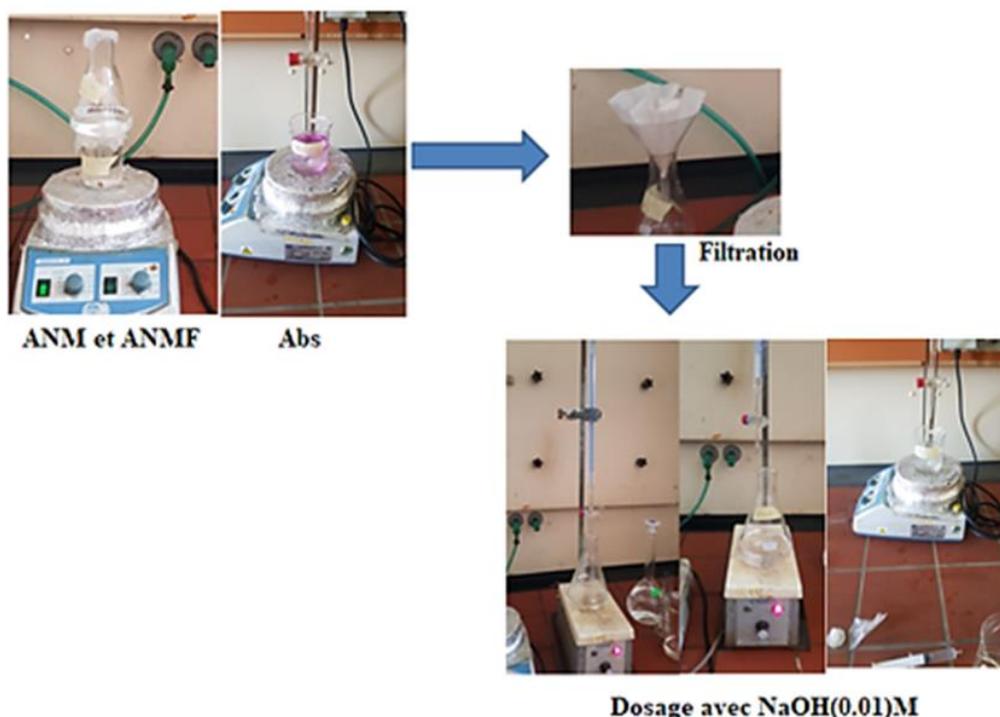


Figure II.11. Détermination Basicité de surface.

II-2-3. Etude de gonflement de l'hydrogel (taux de gonflement) :

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de gonflement des **SPA** préparés dans l'eau distillé. Pour cette raison, Premièrement. une masse initiale connue d'échantillon a été immergé dans de l'eau distillée à température ambiante et son poids est déterminé à différent intervalle de temps jusqu'à saturation. On retire l'échantillon et on élimine le reste de l'eau qui se trouve à la surface par l'équation suivante a été utilisée pour le calcul du taux de gonflement (**G%**) .

$$G\% = (m_t - m_o) / m_o \cdot 100\%$$

m_t : Le poids de l'hydrogel gonflé.

Chapitre II : Partie expérimentale

m_0 : Le poids de l'hydrogel séché.

II-2-3-1. Influence du pH du milieu sur la cinétique du gonflement :

L'étude de l'influence du pH du milieu sur le gonflement du polymère SPA seul a été effectuée à pression atmosphérique et température ambiante. Le pH de la solution absorbée est amené à la valeur désirée par ajout d'une solution de HCl ou de NaOH. L'analyse de la figure II.12 permet de mettre en évidence la variation du taux du gonflement maximum qui diffère complètement suivant la valeur du pH imposée.



Figure II-12. : SAP dans trois pH différents (02 ,07 et 12).

II-2-3-2. Effet de la force ionique du liquide sur la cinétique du gonflant :

Quatre solutions de concentration en NaCl (de 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} et 0.5) mol.L⁻¹ ont été préparées. L'hydrogel immergé pendant des temps (0 à 48h) dans la solution de concentration la plus faible puis pesés et plongés dans la solution de concentration croissante.

II-2-4. Suivre le profil de Gonflement et libération par la méthode spectrale UV-Visible : Dans cette partie on va traiter les résultats du gonflement et de la libération effectuée sur notre super absorbant.

II-2-4-1. Traçage de la courbe d'étalonnage :

Chapitre II : Partie expérimentale

- On va tracer la courbe d'étalonnage d'Urée **0.1M** mais il faut diluer la solution **1000 fois** « validité de la Loi de **Beer-Lambert** à faible concentration » donc **0.0001M**.
- On note que l'absorbance à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 256\text{nm}$. voir les résultats dans (Tableau a.07). (Annexes)

II-2-4-2. Le profil du gonflement du l'absorbant (l'effet de la concentration sur le gonflement) :

Les résultats de l'absorbance de notre super absorbant sont représentés dans le tableau « Voir Tableau a.08 Annexes »

On note que ces résultats UV-visible relatifs à **05 échantillons** :

Après l'application de la règle de dilution $C1 * V1 = C2 * V2$, on peut avoir les concentrations : (Figure II.13.)

- **Echantillon 1 : 50 mg** Absorbant avec **05ml** dans une solution d'Urée **0.006M**.
- **Echantillon 2 : 50 mg** Absorbant avec **05ml** dans une solution d'Urée **0.008M**.
- **Echantillon 3 : 50 mg** Absorbant avec **05ml** dans une solution d'Urée **0.013M**.
- **Echantillon 4 : 50 mg** Absorbant avec **05ml** dans une solution d'Urée **0.018M**.
- **Echantillon 5 : 50 mg** Absorbant avec **05ml** dans une solution d'Urée **0.020M**.

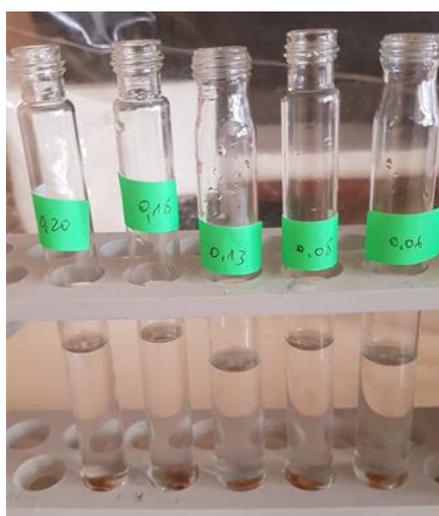


Figure II.13. La répartition des tubes a essais d'Urée des 5 concentrations.

Chapitre II : Partie expérimentale

II-2-4-3. Le profil de la libération du l'absorbant (l'effet de la concentration sur la libération) :

Pour étudier la libération d'urée sur notre super absorbant les même hydrogels saturées sont met dans des tubes a essais **05 ml** l'eau distillée, et après avoir mesurées leurs absorbance **Abs** a l'UV-Visible à **256 nm voire tableau a09.** (Annexes)

II-2-5. Application de notre hydrogel sur le sol :

II-2-5-1. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le la masse initiale séché et la masse humidifié par l'hydrogel. On met **50 g** de (**sable, argile**) dans des boites a pétrie et on les pèse après leurs séchages dans une étuve à **110°C** jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on met notre hydrogel saturé dans nos boites a pétrie séparons par des membranes perméable entre le sol et l'hydrogel (**Figure II.14.**). Le taux d'humidité (**% H**) peut être calculé par la formule suivante : **les résultats sont notés à tableau a10.** (Annexes)

$$(H \%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

Où :

m₁ = la masse du sol séché (**g**) ;

m₂ = la masse du sol humide (**g**) ;

H = l'humidité après un temps en (**%**)



Figure II.14. La représentation de l'hydrogel sur deux types du sole (sableuse et argileuse).

Chapitre

III

***Résultats
et
Discussion***

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux travaux de recherche dans le cadre de ce mémoire portant sur d'hydrogel superabsorbant synthétisé. L'objectif est de prospector leur usage comme Réservoirs d'eau en Agricultures. L'étude sur cet hydrogel est organisée en deux parties complémentaires à savoir:

- **Le premier** se consacre à la présentation des caractéristiques au cours des différentes étapes de synthèse de notre superabsorbant ;
- **Le deuxième** expose la présentation des résultats obtenus de l'analyse.

III-1. Analyse granulométrique :

Tableau III.1. Résultats de l'analyse granulométrique.

Totaux		30g	100	100		
Tamis μm	Refus (g)	Refus Cumulé (g)	Refus (%)	Refus Cumulé (%)	Passé cumulé (%)	Refus Cumulé inversé (%)
250	2.8743	2.8743	9.581	9.581	90.419	100
200	2.7420	5.6163	9.14	18.721	81.279	95.008
150	5.6904	11.3067	18.968	37.689	62.311	89.268
125	4.7090	16.0157	15.696	53.385	46.615	71.707
100	2.7765	18.7922	9.255	62.64	37.36	62.64
90	2.7200	21.5122	9.066	71.707	28.293	53.385
63	5.2683	26.7805	17.561	89.268	10.732	37.689
40	1.7219	28.5024	5.739	95.008	4.992	18.721
40 <	1.4976	30	4.992	100	0	9.581

Représentation de la courbe granulométrique (**Refus Cumulé (%) = f (Ouverture (μm)))**)

Chapitre III : Résultats et discussion

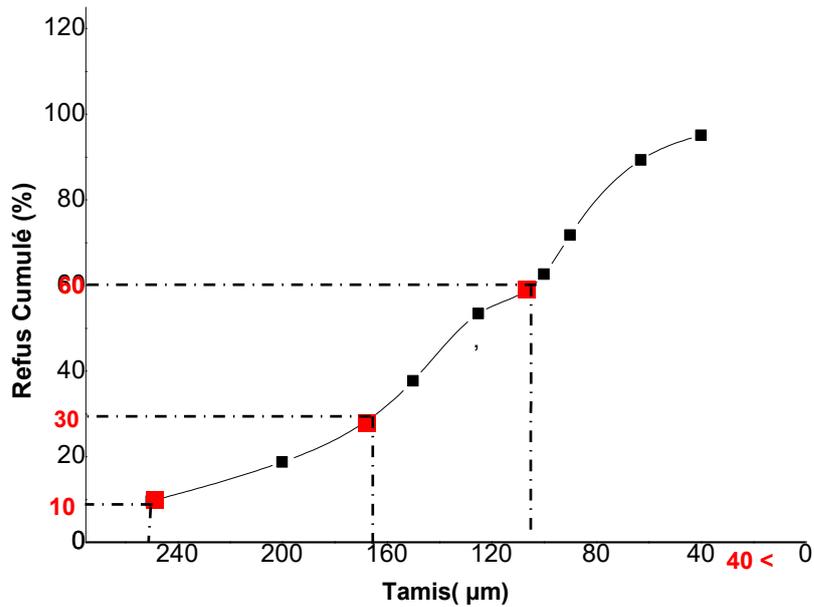


Figure III-1. Courbe granulométrique $T=f(\%R \text{ cumulé})$.

III-1-1. Calcul des coefficients d'uniformité et la courbure :

- Calcul du coefficient d'uniformité de Hazen C_u :

Nous avons :

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} = \frac{104.46}{247.93} = 0,421$$

- Calcul du coefficient de courbure C_c :

Nous avons :

$$C_c = \frac{(D_{30})^2}{D_{60} \times D_{10}} = \frac{(164,62)^2}{104,46 \times 247,93} = 1,046$$

Chapitre III : Résultats et discussion

Puisque $Cu < 2$, donc notre poudre étudié est caractérisé par une **granulométrie très serrée** avec un coefficient de courbure de l'ordre de **1,04**

D'après le tableau On a :

$$S = P + Rn = 1.4976 + 30 = 31.4976g$$

- (**Rn et P** sont la masse totale du refus cumulé et la masse reste au fond ($40 <$) respectivement du alfa traité et broyé)
- **La perte** = $((M - S) / M) \times 100 = ((30 - 31.4976) / 30) \times 100 = - 4.99 \% < 2\%$ Alors le résultat de tamisage est **acceptable**.

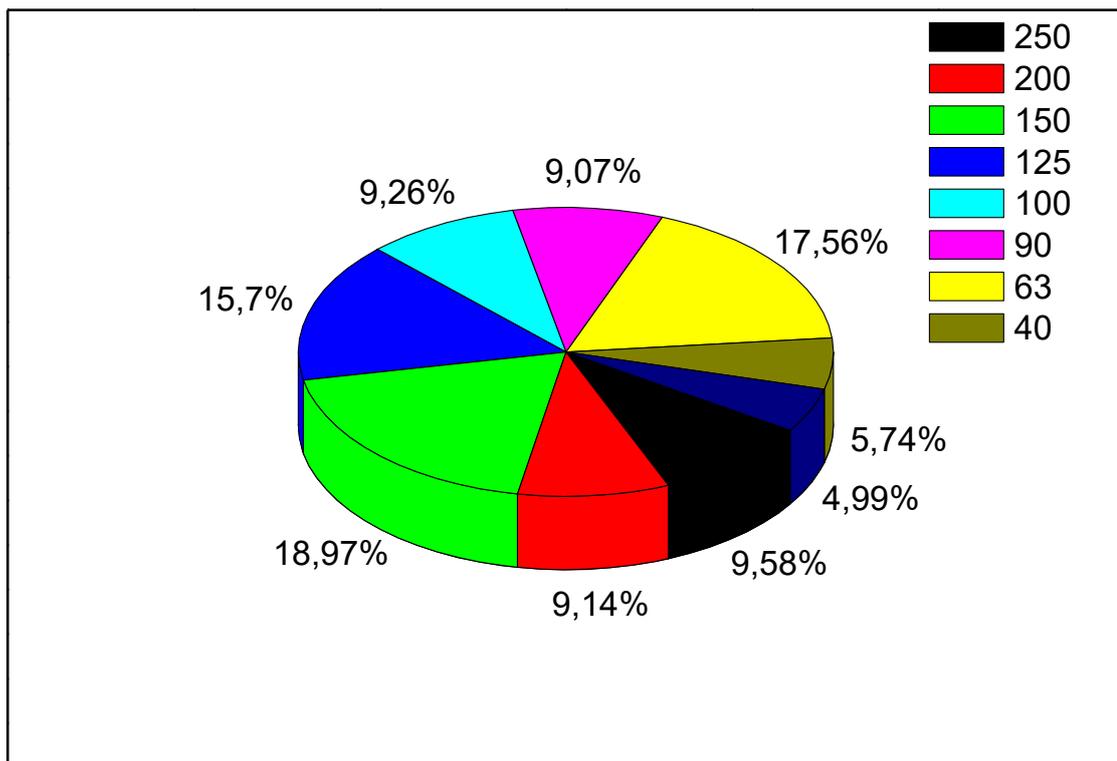


Figure III-2. Diagramme circulaire représentative (**Refus(%) =f (diamètre (µm))**).

Chapitre III : Résultats et discussion

D'après le diagramme qui nous montre que la masse moyenne du taille $150 \mu\text{m}$ possède presque **19%** du refus, échanger avec le diamètre $(125, 63) \mu\text{m} = (15.7, 17.56)\%$, donc on peut dire notre échantillon **discontinue et pas uniformes**.

III-2. Techniques utilisées et Caractérisations :

III-2-1. Mise en évidence du greffage :

III-2-1-1. Caractérisation spectroscopique FTIR :

L'utilisation de la spectroscopie **IR** permet, en analysant l'apparition et la disparition de certaines bandes caractéristiques, de mettre en évidence l'aspect qualitatif de la cellulose modifiée tel que la fonctionnalisation de la cellulose, que ainsi la polymérisation.

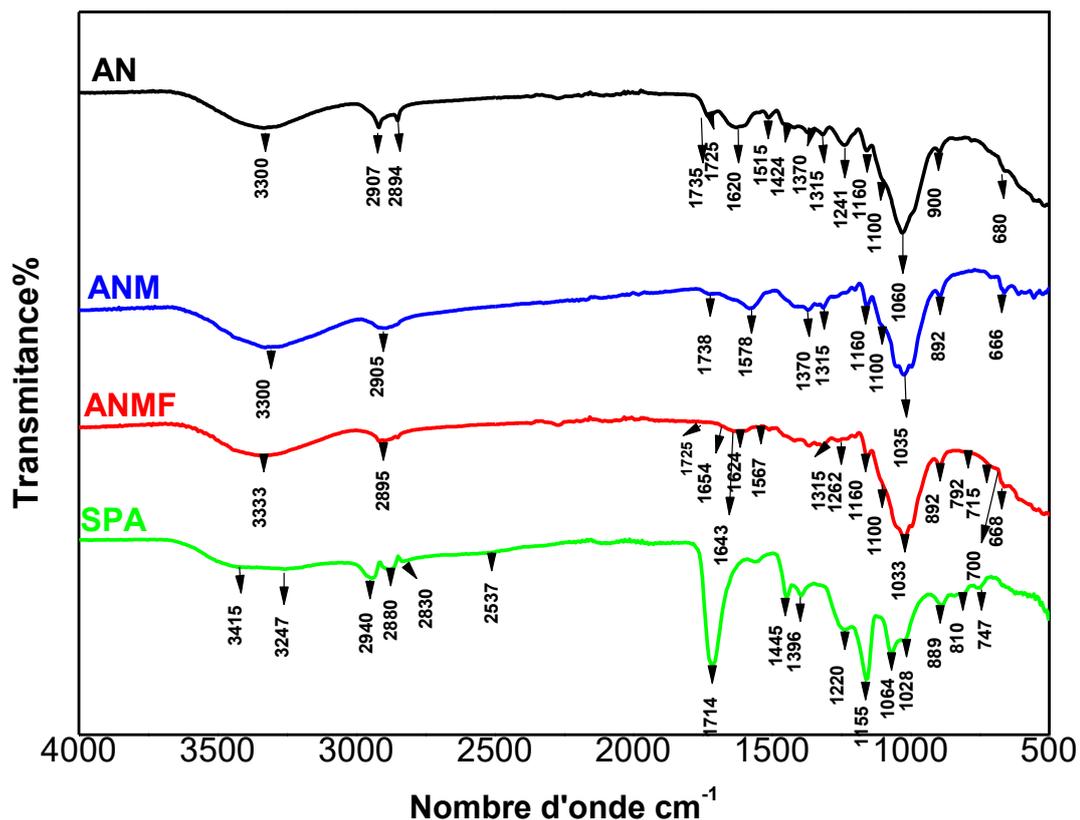


Figure III-3. Spectres FTIR de la cellulose (alfa) ainsi que ses formes modifiées.

Chapitre III : Résultats et discussion

Une comparaison de l'IR spectres des fibres Alfa avant et après traitements chimiques, ce qui est montré dans (**Figure III-3**) reporte les spectres infrarouges de la cellulose modifiée et le bio polymère. On observe pour les spectres de la cellulose et ses formes modifiées une large bande d'absorption aux environs de **3330 cm⁻¹** qui correspond à des vibrations de valence des groupes hydroxyles (**O-H**) associé polymère, élongation a fortement augmenté en intensité d'une part à cause d'augmentation de la proportion de la cellulose dans les fibres, mais aussi comme conséquence à l'extraction alcaline ceci montre également qu'il reste des résidus de soude sur la surface des fibres.

- (**2907-2894**) **cm⁻¹** attribués à la vibration d'élongation de la liaison **C-H** et du groupement **CH₂** respectivement.
- (**1735**) **cm⁻¹** observé dans le spectrogramme des fibres **α1** associé à la vibration d'élongation du groupement carbonyle **C=O** indiquant la présence des pectines est vu disparaître progressivement après l'extraction à la soude et aux pectinases.

Les fibres Alfa sont caractérisées par le pic à (**1735**) **cm⁻¹** attribué au groupe carbonyle, probablement en raison de la présence **de pectines**. Il est remarquable de noter l'apparition d'un pic dans le spectre alternatif à environ (**1735**) **cm⁻¹** associés à l'étirement du carbonyle (**C=O**) dû au groupe ester (**Figure III-3**). Cependant, pour **ANMF** traitements, le groupe carbonyle est révélé à une fréquence réduite, (**1725**) **cm⁻¹**, en raison de l'effet de conjugaison. [70,71]

- (**1620**) **cm⁻¹**, lié à la formation d'un nouveau groupe ester entre hydroxyle les groupes de cellulose et l'agent appliqué, est un autre zone intéressante du spectre.
- Autres pics dus à l'alcool groupe de cellulose (**déformation d OH**) apparaissent à (**1370-1315**) **cm⁻¹**
- (**1060**) **cm⁻¹**(**d'alcool secondaire νC-O**) proviennent des composants polysaccharides (c'est-à-dire, principalement **de cellulose**) [71,72].
- (**1100**) **cm⁻¹**vibration d'élongation symétrique du groupement glycosidique (**C-O-C**)
- (**1160**) **cm⁻¹**le pic d'absorbance majeur reflétant la **structure cyclique** des glucides, tous ces pics sont représentatifs de la cellulose.
- (**1424**) **cm⁻¹** correspondant à la vibration déflexion du groupement (**CH₂**) ;

Chapitre III : Résultats et discussion

- (1515) cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison (C-H) dans le cycle aromatique présents dans la lignine, ont considérablement baissé.
- Les bandes localisées à (900) cm^{-1} et à (680) cm^{-1} , respectivement Caractéristiques de la vibration d'étirement (C-O-C la liaison glycosidique β) et de la vibration de déformation de la liaison (C-OH) [73,74].
- Dans le spectre ANMF, le bien défini le pic à (1262) cm^{-1} est caractéristique du carboxy-groupe (COOH). Ce groupe est également caractérisé par une bande située à (1654) cm^{-1} [70].
- Cependant, dans le spectre ANMF, d'autres pics caractéristiques apparaissent tels que les bandes à (1624) cm^{-1} et dans la région (715-668) cm^{-1} attribué à Déformation (CH-) hors plan à partir de (CH=CH) cis groupe. De plus, le pic à (1567) cm^{-1} attribué à le groupe cétonique (-CO-C=C) et la grande bande observé à (792) cm^{-1} est lié au groupe alcène (C=C), valable pour le greffage de l'unité maléique avec la fibre Alfa.
- Le pic à (1643) cm^{-1} observé pour les non traités les fibres seraient dues à la présence de lignine et semble à confirmer par le pic proche de (700) cm^{-1} . [70]

Les résultats relatifs à la cellulose modifiée et les monomères nous confortent dans l'idée que le greffage a bien eu lieu. En effet, on constate que le rapport massique H/C décroît sensiblement entre la cellulose dissoute modifiée et les monomères.

- Cette variation est en bon accord avec les résultats attendus si on considère qu'au cours de la réaction de copolymérisation a donné un nouveau produit présenté dans le spectre IR (Figure III-3), les analyses révèlent la présence de d'un acide carboxylique dans la région (1714) cm^{-1} qui correspond à (COOH) élancement (C=O) caractérisé par un grand pic intense, à (3247 et 1396) cm^{-1} correspond à une (OH) associé de l'acide (COOH) élancement et déformation dans le plan, à (1155) cm^{-1} qui correspond à (C-O) de la fonction (-C-O-C-) éther, à (1220) cm^{-1} qui exprime une élancement amine correspond à (C-N), les pics (1028-1064) cm^{-1} qui correspond à (-CH₂-O-C) d'élancement de la fonction (C-O), à (2880) cm^{-1} qui correspond à une élancement de la fonction (C-H), dans la région (2940) cm^{-1} qui correspond à une élancement symétrique de la fonction (CH₂) cm^{-1} , dans (3415) cm^{-1} qui correspond à un polymère d'élancement de la fonction (OH) associé, à (2830) cm^{-1} qui correspond à une élancement de la fonction

Chapitre III : Résultats et discussion

(C-H) Aldéhydique, a (2537) cm^{-1} une **élongation** de la fonction (OH) cm^{-1} Chélaté, a (747) cm^{-1} qui correspond à une **déformation hors plan** de la fonction (=CH).

III-2-1-2. Etude de la morphologie des formes des fibres alfa non modifiée, modifiée et l'hydrogel par microscope électronique à balayage (MEB) et microscope Optique :

- **Microscopie optique :**

Une étude microscopique a été effectuée sur les trois types de fibres en utilisant un microscope **optique oxion** équipé d'un appareil photo numérique afin de contrôler la taille des fibres. La détermination de la répartition en taille des fibres a été réalisée grâce au logiciel **ImageJ**. On dépose une pincée de fibres sèches sur la lame porte-échantillon du microscope optique, puis elles sont séparées et réparties de façon uniforme sur la surface.

Pour chaque type de fibres plusieurs micrographies des échantillons ont été analysées par le logiciel **ImageJ** de façon à donner des longueurs.

Puisque les traitements chimiques utilisés dans ce travail modifient non seulement la nature chimique mais aussi la morphologie des fibres, il était nécessaire de compléter la microscopie optique avec des images **SEM (MEB)**.

- **Microscopie à balayage électronique :**

Les caractérisations morphologiques des différents mélanges ainsi que celles des fibres, ont été réalisées grâce à un mini **Microscope Électronique à Balayage (mini MEB) Inspect S-50** avec une tension d'accélération de **15 kV**. L'observation est effectuée sur des surfaces des fibres.

Chapitre III : Résultats et discussion

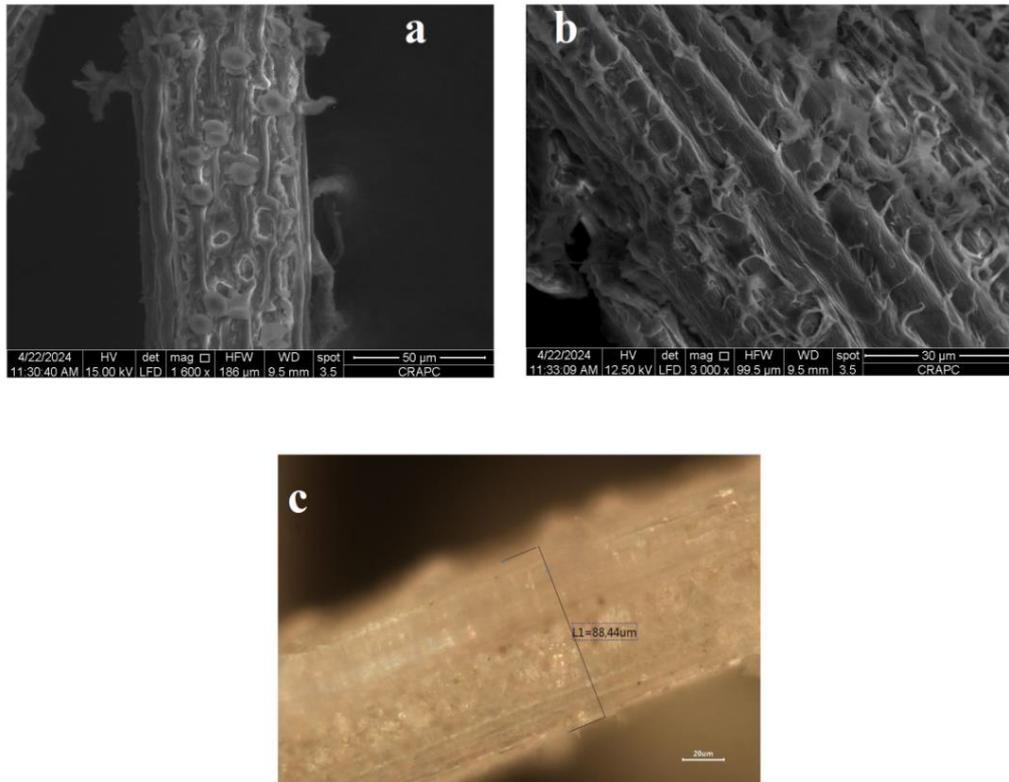


Figure III-4. Des Images MEB avec un grossissement **1600 x ,50μm** : (a) / **3000 x, 30μm**: (b), et Micrographies des fibres obtenues au microscope optique a un grossissement **20 μm** (c), Alfa non traitée (AN).

La (**Figure III-4.**), (a-b) montre des images d'une tige d'Alfa non traitée, (**Non broyée mécaniquement**), de section circulaire (**90μm de diamètre environ (Image (C) L=88.44μm)**). La surface extérieure est légèrement lisse (**sans un traitement mécanique**), et avec **topographie** particulière à priori grâce à la présence des cires et des matières gommeuses, contrairement à la surface interne qui est marquée par la présence en relief de substances non cellulosiques en forme de pics. Ces substances sont sans doute **de la lignine, des pectines et des hémicelluloses**, présentes en grande quantité pour maintenir la structure fibreuse et la consolider comme dans une structure composite.

Chapitre III : Résultats et discussion

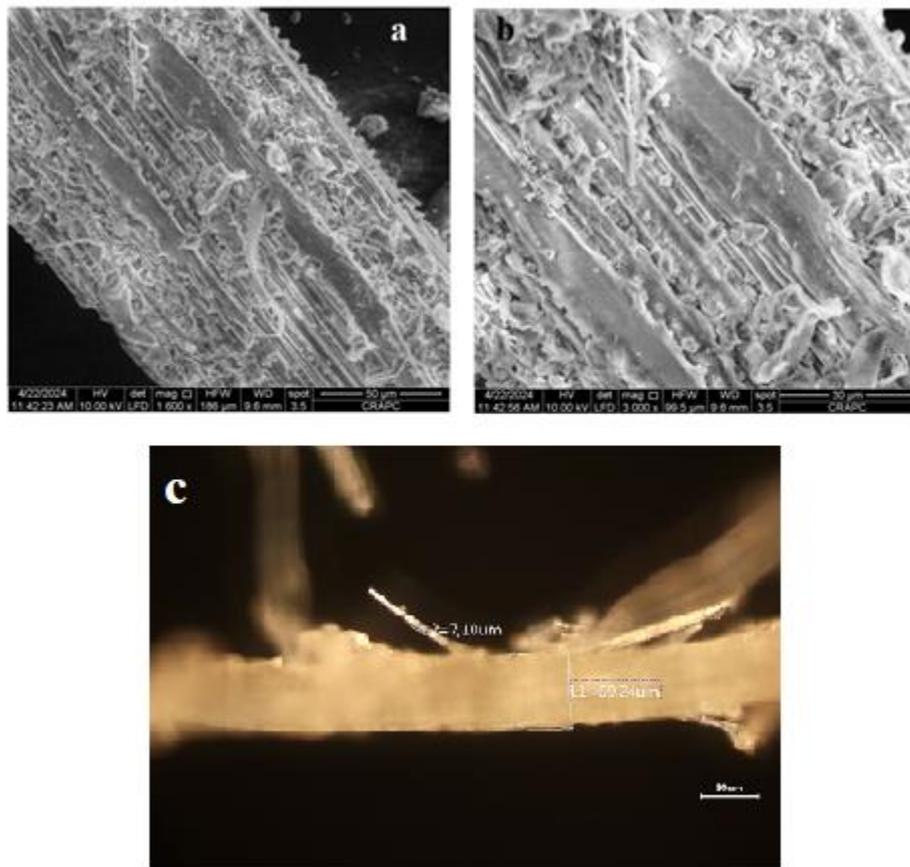


Figure III-5. Des Image MEB avec un grossissement **1600 x ,50µm** : (a) / **3000 x, 30µm**: (b), et Micrographies des fibres obtenues au microscope optique a un grossissement **50 µm** (c), Alfa traitée (ANM).

Les figures III-5 (a-b) représentent les fibres d'Alfa naturel et mercerisé (ANM) (c.à.d. après traitement à la soude). Il est clair que les fibres obtenues sont beaucoup plus fines que les tiges trempées (**Image (C) L=69.24µm**), tandis que celle des tiges traitées montre des fibrilles exposées. L'aspect rugueux du faciès s'amplifie avec la concentration du traitement alcalin (de **20%**). Ainsi, la **rugosité** de la surface des fibres traitées augmente avec l'élimination de matières **non cellulosiques** comme **la lignine, l'hémicellulose et la cire**, L'accroissement de la rugosité surfacique améliore l'adhésion interfaciale entre la matrice polymère et les fibres naturelles et contribue au rôle renforçant des fibres [75].

Chapitre III : Résultats et discussion

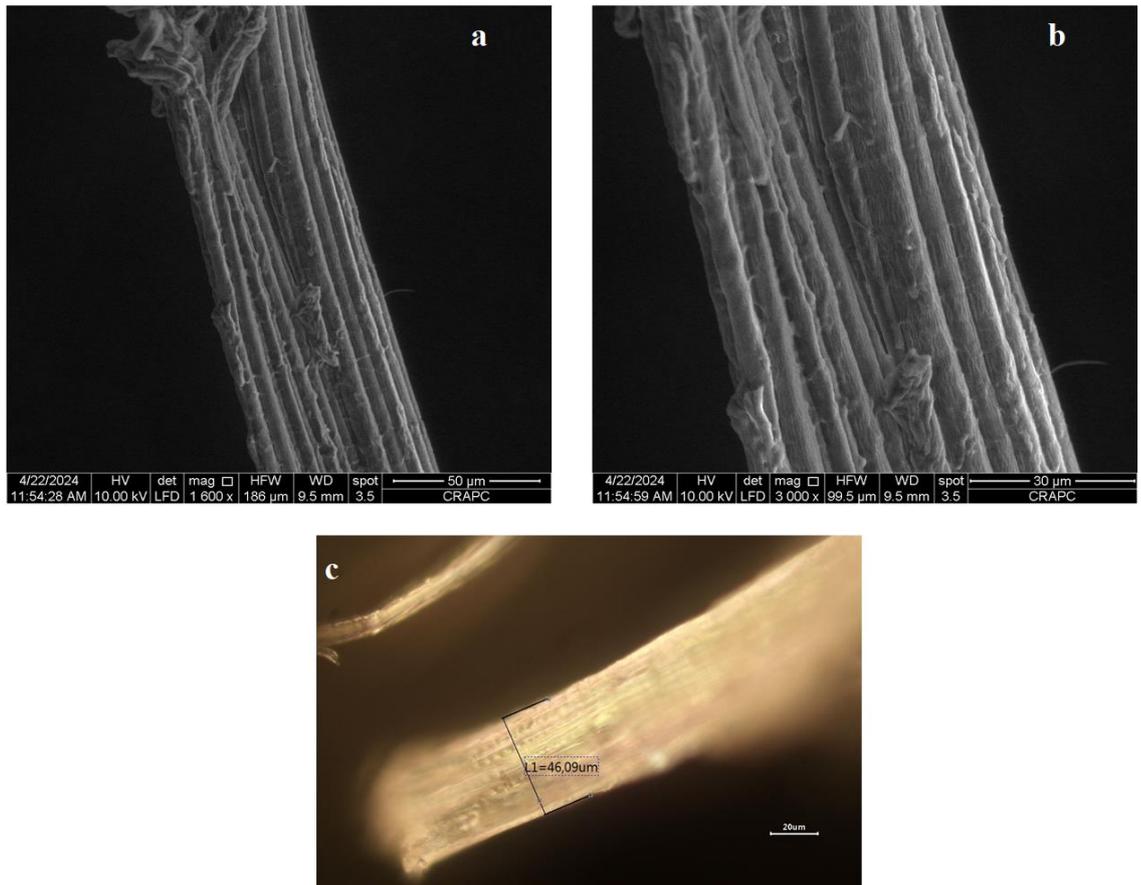


Figure III-6. Des Image MEB avec un grossissement 1600 x ,50μm : (a) / 3000 x, 30μm: (b), et Micrographies des fibres obtenues au microscope optique a un grossissement 20 μm (c), Alfa traitée (ANMF).

Avec des traitements aux **l'anhydride maléique MA**, une morphologie de surface plus lisse apparaît (**Figure III-6 (a, b)**) dans comparaison avec des fibres non traitées. Les fibrilles sont bien exposées. Ce traitement (en particulier les fibres sont des fibres beaucoup plus fines (**Image (C)**) $L=46.09\mu\text{m}$), il existe un espace entre les fibres (l'une étant repoussée par l'autre). L'adhésion étant moindre, les propriétés mécaniques furent grandement diminuées.

Chapitre III : Résultats et discussion

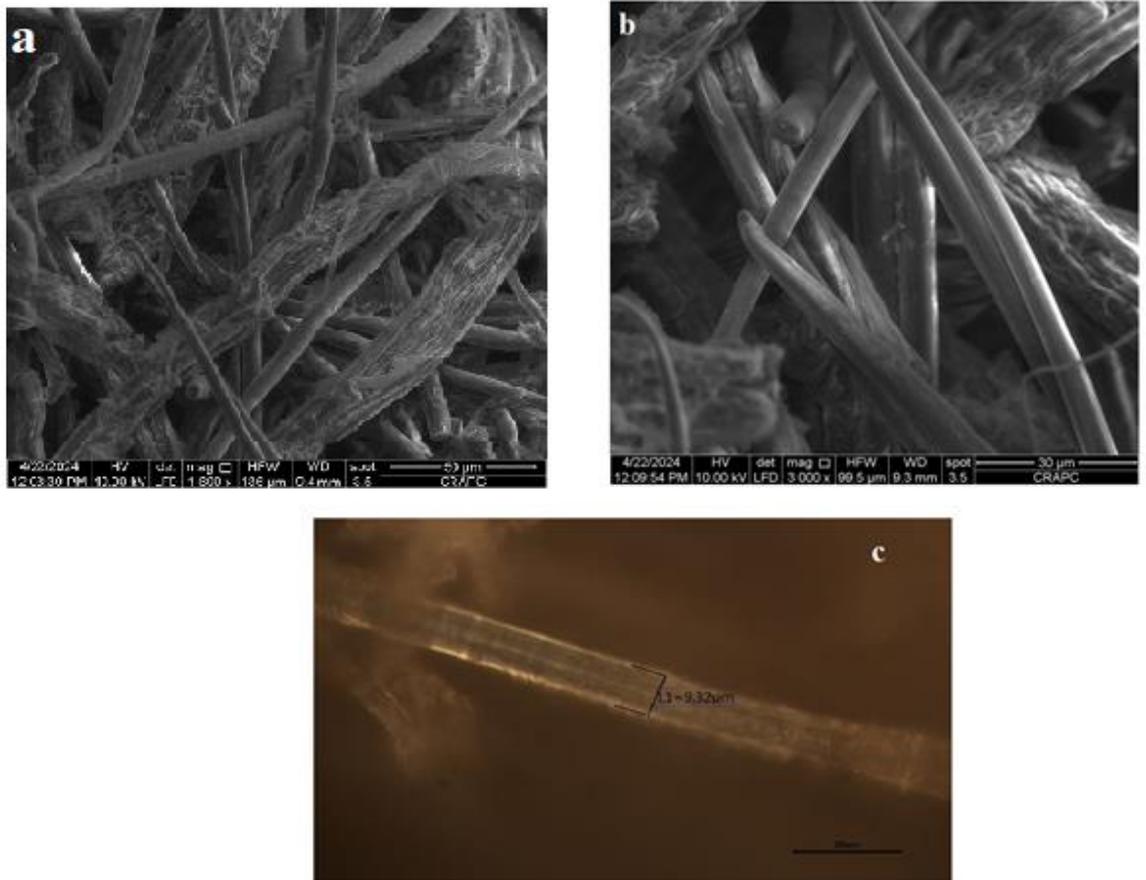


Figure III-7. Des Image MEB avec un grossissement **1600 x ,50μm (a) / 3000 x, 30μm (b)** copolymérisation Alfa traitée+ 3 monomères (SAP), et Micrographies des fibres obtenues au microscope optique a un grossissement **20 μm (c)**.

D'après les **figures III-7** on a pu confirmer le greffage des monomères de la copolymérisation avec la cellulose. On a clairement constaté que des structures interstitielles lâches se forment à l'intérieur du l'hydrogel et ces espaces libres peuvent agir comme des canaux d'écoulement, stocker de grandes quantités de molécules d'eau. Les groupes hydrophiles à la surface des chaînes de polymères peuvent favoriser la pénétration des molécules d'eau dans ces espaces libres du réseau, le système de réseau étant assuré par ces chaînes de polymères résistantes qui se développent sur la surface de l'hydrogel. Les fibres d'Alfa se répartissent à l'intérieur des lignes du réseau et agissent comme des points de réticulation permanents pour une durée suffisamment longue. Les points de réticulation

Chapitre III : Résultats et discussion

permanents vont dissiper suffisamment de l'énergie, afin de maintenir la structure lors de l'absorption d'eau [76].

III-2-1-3. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

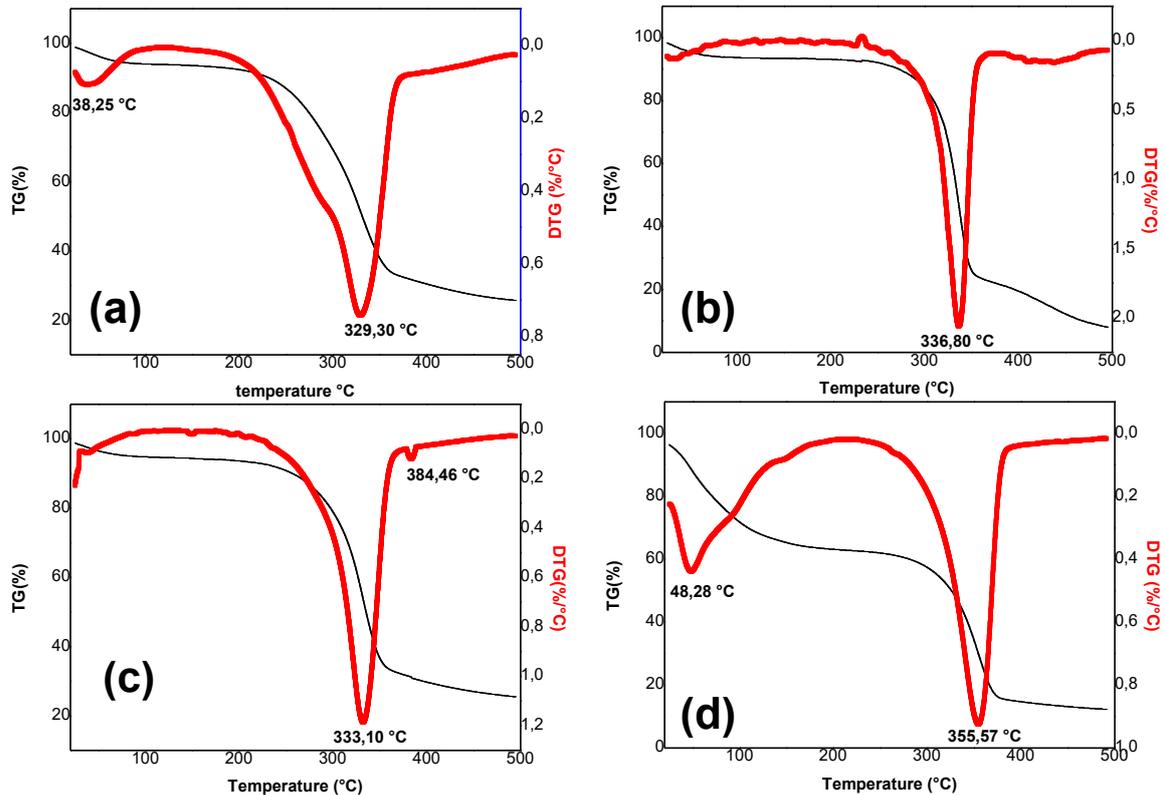


Figure III-8. Analyse thermogravimétrique de : (a) - AN, (b) - ANM, (c) – ANMF, (D)- l'hydrogel superabsorbant.

À partir de ces courbes (Figure III-8). Les courbes TGA pour tous les échantillons montrent deux étapes de perte de poids dans la plage de température 25-500 °C.

Deux phases de perte de poids dans la plage de température 25-500 °C.

La phase de séchage des échantillons se produit à une température de 40-140 °C environ, ce qui est dû à l'évaporation de l'eau.

Chapitre III : Résultats et discussion

Pour le **AN**, **ANM** et **ANMF** dans une large plage proche de **250-450 °C**, une perte de poids a été observée en raison des processus de dégradation de l'eau, et a été observée en raison des processus de dégradation de la cellulose, tels que **déshydratation, décarboxylation, dépolymérisation et décomposition des unités glycosyl** suivies de la formation d'un résidu **carbonisé**. Ce comportement suggère que les celluloses à forte cristallinité présentent une plus grande stabilité thermique [77,78].

La dégradation de l'hydrogel superabsorbant **SAP** : cellulose-(**HEMA –co-AA-co-AM**) se déroule en **trois étapes**. Au stade initial, la perte de poids mineure d'environ **30.67 %** en poids entre **25 et 145 °C** est attribuée à la **déshydratation des anneaux saccharidiques**, et à la rupture des liaisons **C-O-C** dans chaîne de la **Cellulose** [79]. La perte de poids d'environ **2.44 %** en poids à la température de **145-195 °C** pourrait être due à l'élimination de la molécule de **CO₂** du squelette polymérique [80].

La température à laquelle la dégradation maximale se produit, c'est-à-dire le **T_{max}**, a été trouvée à **355,57 °C**. La perte de poids est d'environ **30 %** en poids. Ce **T_{max}** peut être attribué à l'élimination de la molécule d'eau des deux molécules voisines.

Molécule d'eau des deux groupes carboxyliques voisins des chaînes de des chaînes polymères en raison de la formation d'anhydride, de la scission de la chaîne principale et de la destruction de la structure du réseau réticulé [81].

III-3. Etudes les propriétés électrique et fonctionnels :

III-3-1. Détermination point isoélectrique de surface :

Chapitre III : Résultats et discussion

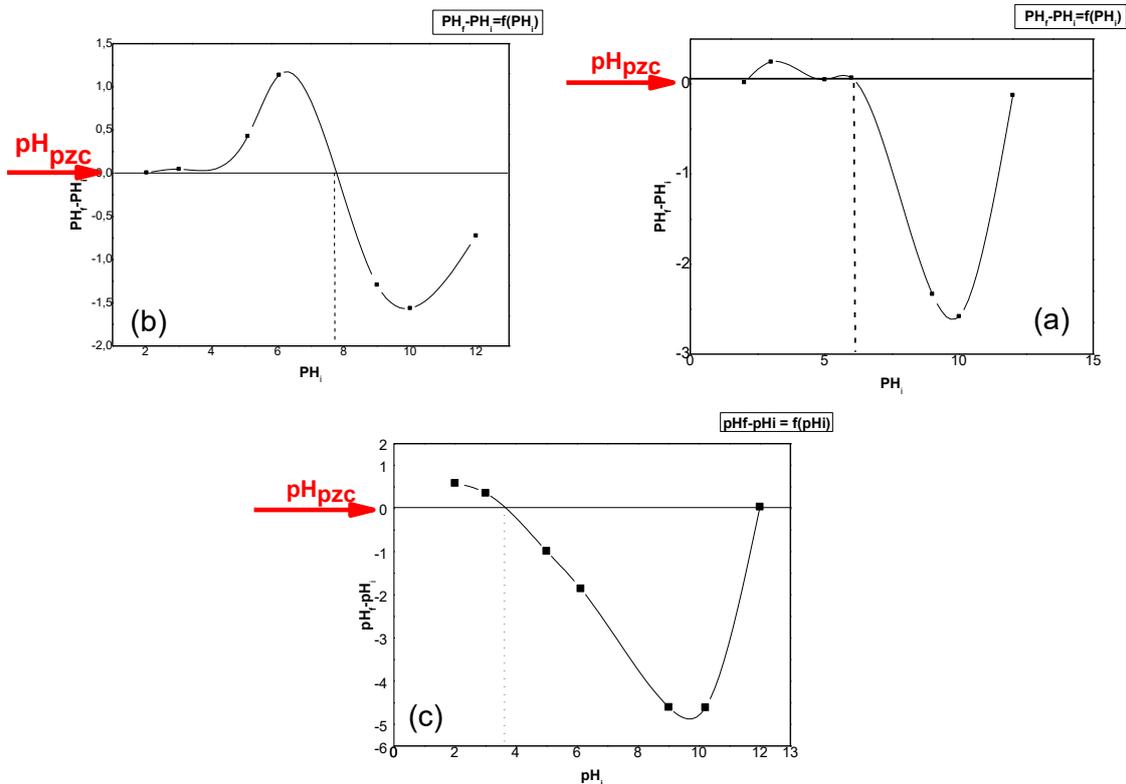


Figure III-9. Les courbes représentatifs de : (a) -Alfa naturel mercerisé (ANM), (b) -Alfa naturel mercerisé et fonctionnalisé (ANMF) ;(c) -L'hydrogel (super absorbant SAP).

➤ **Par rapport à l'ANM :**

- Domaine des faibles valeurs de **pH** ($2 < pHi < 6.1$) les groupes fonctionnels des surfaces des adsorbants seront protonés par excès de protons H^+ . Les adsorbants dans ce domaine de **pH** sont plus attractifs pour des composés chargés négativement.
- Domaine des fortes valeurs de **pH** initiale ($6.1 < pHi < 12$) les groupes fonctionnels des surfaces des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution. Les adsorbants dans ce domaine de **pH** sont plus attractifs pour des composés chargés positivement. **(Figure III-9)**

➤ **Par rapport à l'ANMF : D'après le graphique on trouve $pHzpc = 7.7$**

Chapitre III : Résultats et discussion

- On peut dire que pour les valeurs de **pH < 7.7**, le support est attracteur 'adsorbat chargé négativement.
 - Pour les **pH > 7.7** le support est attracteur d'adsorbat chargés positivement.
- **Par rapport à SAP** : On note a **pH_{pzc}= 3.65**. Donc :
- la surface de notre l'hydrogel est charge négativement pour des solutions de **pH** supérieurs à **3.65** (le support est attracteur d'adsorbat chargés positivement).
 - la surface de l'hydrogel est chargée positivement pour des solutions de **pH** inférieur à **3.65** (le support est attracteur d'adsorbat chargés négativement), ceci provient des déséquilibres acido-basiques (**groupements hydroxyles**) qui s'effectuent à la surface (soit les **H⁺** ou les **OH⁻** du milieu aqueux ou **-COO⁻**).

III-3-2. Détermination basicité et acidité de surface dans les trois cas (ANM, ANMF et SAP) :

Tableau III-2. Les caractéristiques de surface des différents produits synthétisés.

	Basicité en mmol/l	Acidité en mmol/l	Basicité en (%)	Acidité en (%)	pHz
ANM	11.83	8.81	57.28	42.71	6.1
ANMF	11.83	15.87	42.75	57.24	7.7
SAP	10.5	7.52	58.26	41.73	3.65

D'après les résultats dans le **Tableau III-2** on remarque :

- Les pourcentages presque équitables dans **ANM (57.28%)** de Basicité, qui explique la quantité de **OH⁻** réagi avec le **H⁺**, par contre (**42.71%**) qui occupe l'autre partie de la surface d'acidité dans la quelle exprime la quantité de **H⁺** non réagi, on comparant avec les résultats des points isoélectrique sur la surface **pH_{pzc}= 6.1** on remarque que cette résultat est logique puisque dans la zone ou le **pH= (0 à 6.1)** est chargé positivement (**H⁺**) qui occupe presque **42.71%** , par contre la zone **pH = (6.1 à 14)** qui reflète une surface chargée négativement (**OH⁻**) avec une valeur de (**57.28%**) .

Chapitre III : Résultats et discussion

La modification chimique de la cellulose peut s'avérer en compte tenu de ses caractéristiques structurales particulières [33]. les réactions modifiant le squelette cellulosique et celles touchant les **groupements hydroxyles** des **unités anhydroglucose**.

- **Dans ANMF** on remarque qu'il y'a un léger changement au niveau de la surface, car l'apparition des **fonctions carboxyliques** lors de la réaction de fonctionnalisation de la cellulose par l'anhydride maléique (**Figure II-05**), et qui quantifie à **14.56 mmol COOH/g** (**Figure III-10**) a augmenté l'acidité a (**57.24%**), et reflété a la zone de **pH= (0 à 7.7)** qui est chargé positivement (**H⁺**), et attirant les supports de la charge négative, par contre la zone **pH= (7.7 à 14)** qui es évalué a une valeur de (**42.75%**) de Basicité et elle exprime la charge de la surface négativement (**OH⁻**), dans la quelle attirent les support chargées positivement.
- Dans **SAP** en remarque qu'il y'a une déséquilibre acido-basiques au **pH = (0 à 3.65)** qui corresponde (**41.73%**) d'**acidité** par rapport au **pH = (3.65 à 14) a (58.26%) de basicité** cette plage est apparu anormale mais vue la fonction apparus lors de la copolymérisation on peut dire que notre super-absorbant a un caractère **basique**. Des copolymères résident dans le fait que l'on peut modifier les propriétés d'un homopolymère selon la structure et la proportion de chaque unité de répétition introduit dans le nouveau polymère [82].

III-3-3. Détermination du degré de fonctionnalisation de la biomasse cellulosique: (Figure III-10)

$$C_{\text{COOH}} = (C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) / M$$

$$C_{\text{NaOH}}=2\text{M} = 2000\text{mmol/l} \quad V_{\text{NaOH}} = 200\text{ml}$$

$$C_{\text{HCl}}= 2\text{M} = 2000\text{mmol/l} \quad V_{\text{HCl}}= 12\text{ml} \quad \text{avec} \quad M= 5.22 \text{ g}$$

Chapitre III : Résultats et discussion

A.N :

$$C_{\text{COOH}} = 14.56 \text{ mmol de COOH / g}$$

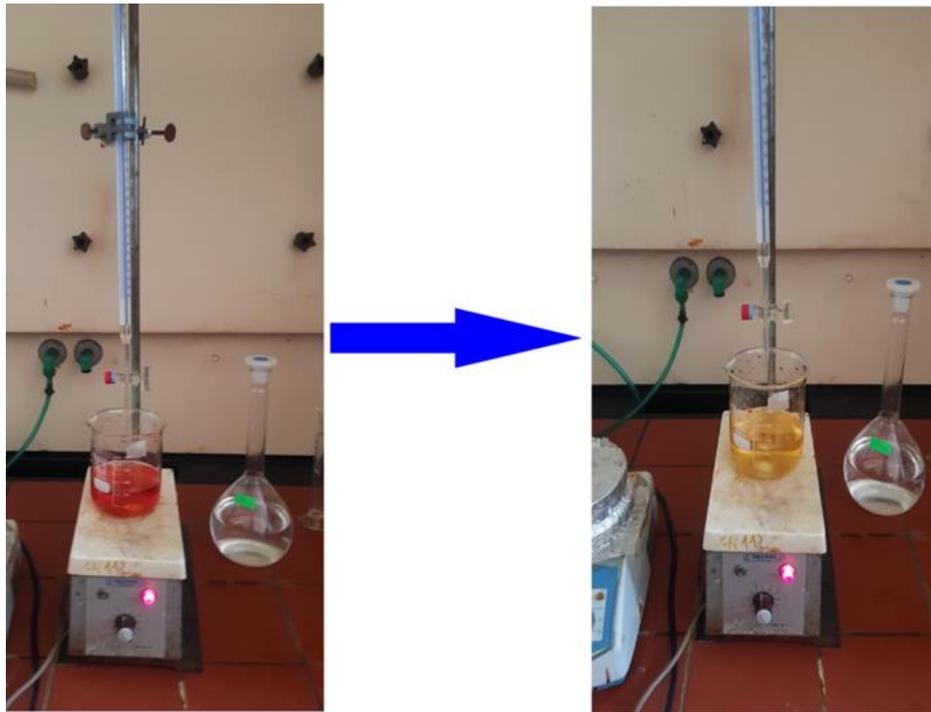


Figure III-10. Dosage reste de lavage après la fonctionnalisation par un acide.

- Cette valeur exprime la quantité des groupements **carboxylique** lors de la Réaction de **fonctionnalisation** de la cellulose avec **l'anhydride maléique**, par rapport a une quantité de la super-absorbant, donc on peut dire que sur **1 g** de notre super-absorbant il y'a (**14.56 milli équivalent gramme**).

III-4. Propriétés de diffusion des hydrogels synthétisés :

III-4-1. Etude les propriétés de gonflement :

III-4-1-1. Taux de gonflement en milieu neutre :

Chapitre III : Résultats et discussion

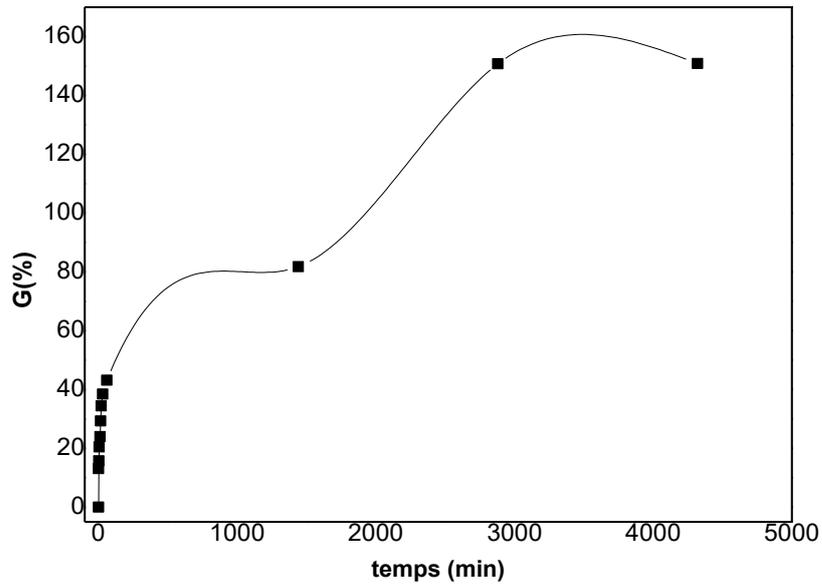


Figure III-11. Le profil de la cinétique du gonflement en fonction du temps ($G\% = f(t \text{ (min)})$).

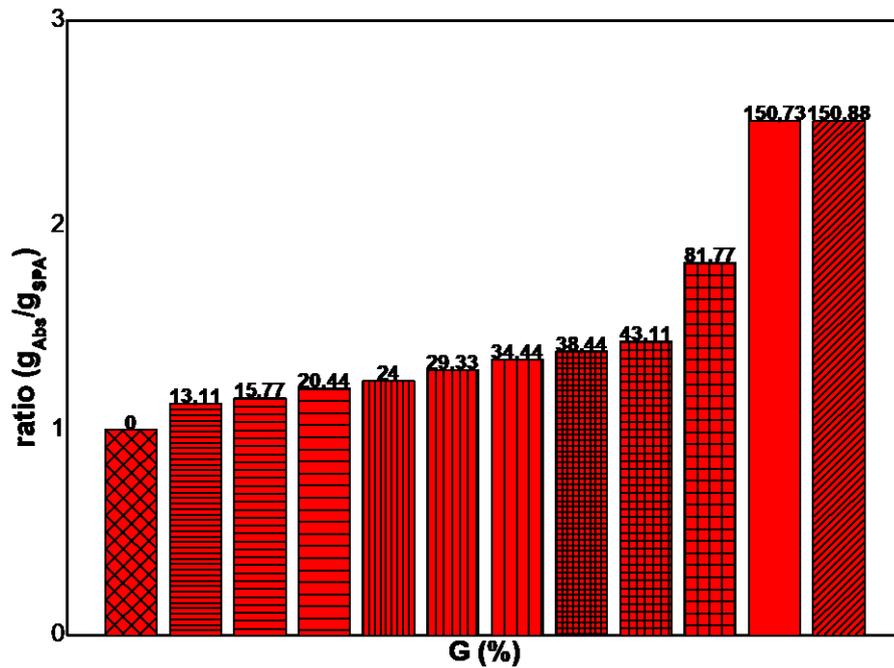


Figure III-12. Ratio de la masse super-absorbant en fonction La quantité d'eau absorbé en pourcentage ($ratio (g_{Abs}/g_{SPA}) = f(G\%)$).

Une cinétique de gonflement a été réalisée sur un hydrogel afin de déterminer un temps minimum de séjour dans l'eau (milieu aqueux) (Figure III-11).

Chapitre III : Résultats et discussion

Au bout de **4320 minutes (72h)**, le gel a atteint son taux de gonflement **maximum**. Toutefois pour les mesures de gonflement suivantes, nous avons décidé de majorer le temps de gonflement à 72 heures. Toutes ces précautions sont prises afin de s'assurer que le gel soit dans un état **d'équilibre (saturation)**.

Plus le temps augmente plus le gonflement augmente jusqu'à l'équilibre ou la saturation, de **(0 à 60) min** le taux de gonflement a augmenté de l'ordre de **(5%)** dans laquelle la diffusion (de l'eau) au sien de l'hydrogel long.

De **(60 min à 72h)** le taux gonflement a atteint le maximum la saturation **(150.88%)**, au bout de **24 h** le taux de gonflement a doublé de l'ordre presque **(50%)** et le texture de notre SAP a changé sous forme de gel, qu'ainsi son volume a augmenté (**Figure III-13**).

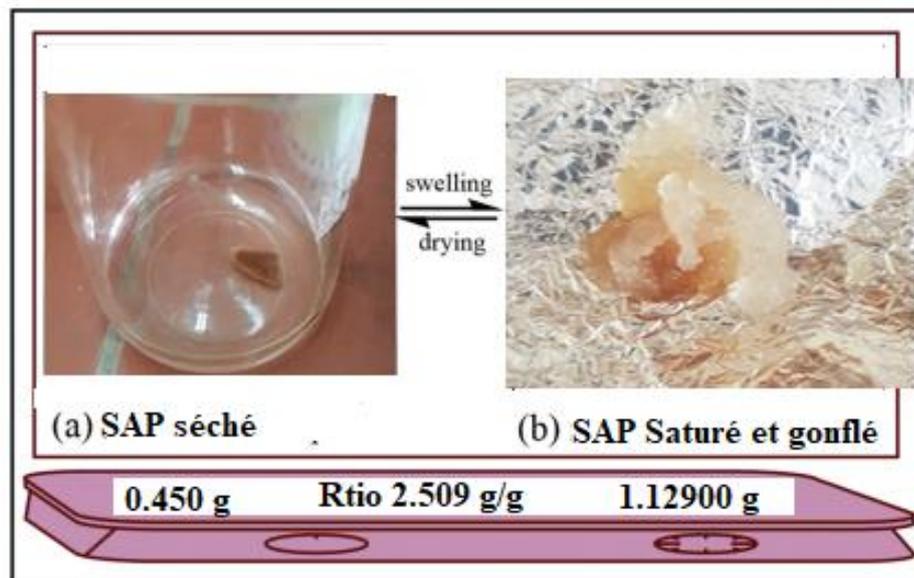


Figure III-13. (a) Photographie de l'échantillon de SAP séché et (b) l'échantillon de SAP séchées a obtenu son gonflement d'équilibre dans de l'eau désionisée à **328k et pH = 7**.

L'hydrogel est un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel une grande quantité d'eau est présente. En général, la quantité d'eau est comprise entre **20% et 95%** du poids total [83]. La principale caractéristique de l'hydrogel est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter en l'absence d'eau. Cette propriété est conditionnée par la nature des chaînes du polymère et par leur densité d'enchevêtrement [84].

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce gonflement additionnel est opposé aux forces de liaisons parmi les molécules du réseau, menant à une élasticité de la force de rétraction du réseau. Ainsi, l'hydrogel va atteindre un niveau de gonflement d'équilibre. L'eau de gonflement additionnel est appelée "eau libre" et est présumée remplir l'espace entre les chaînes du réseau, et/ou le centre des pores plus larges. Quand le réseau est gonflé, si les interactions parmi les constituants du réseau sont dégradées, le gel commencera à se désagréger et à se dissoudre, à un taux dépendant de sa composition et des conditions environnementales [85].

III-4-1-2. Influence du pH du milieu sur le gonflement :

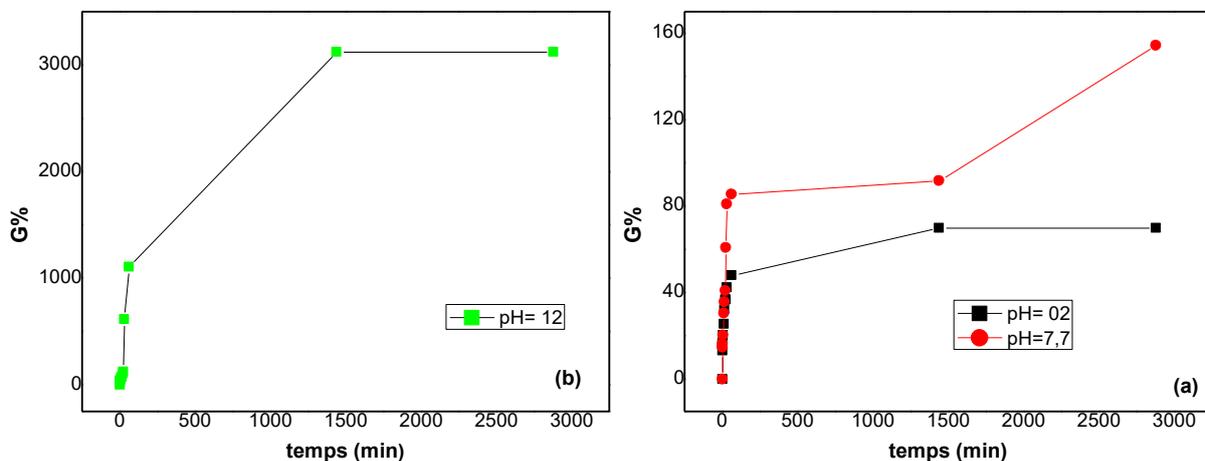


Figure III-14. Le profil de la cinétique du gonflement par l'effet du pH ((G%)=f(t)): (a) effet de gonflement à pH= 2 et 7, (b) effet de gonflement à pH= 12.

On étudie le processus de gonflement par l'influence du pH à une température de 298K, avec un pH variant de 2 à 12, à partir d'une solution de HCl et de NaOH (Figure III-14). La cinétique du gonflement est influencée par l'effet du pH ((G%)=f(t)): (a) Le gonflement a été observé à des pH de 2 et 7, tandis que l'effet de gonflement à pH= 12 dans (b), a démontré visuellement que notre SAP à différents pH comprend deux étapes distinctes, dont ces propriétés sont fortement influencées par ce dernier (pH).

➤ 1^{ère} étapes :(pH=02, pH = 07)

Chapitre III : Résultats et discussion

- On observe une augmentation du gonflement dans la plage acide (**pH = 02**) jusqu'à saturation à **48 heures**, représentant **70%** de son poids.
- Lorsque le **pH** est de **07**, on observe une augmentation du gonflement jusqu'à atteindre une saturation à **48 heures**, ce qui représente **154,50%** de son poids.

➤ **2^{eme} étapes : (pH = 12)**

- On observe une augmentation anormale de la masse dans cette région (taux de gonflement **G%**) pendant **48 heures**. La masse a augmenté plus de **33 fois** par rapport à son poids initial, ce qui représente une augmentation de **G%** de **3122,22%**.

Les mutations brusques du comportement de gonflement à différents **pH** peuvent être tributaires de la protonation et de la déprotonation des groupes (**-COOH** et **-COO⁻**) sur les chaînes polymères. En effet les groupements (**COOH**) se déprotoneront pour former des groupes (**COO⁻**), et la répulsion électrostatique des groupes (**COO⁻**) augmentera avec **l'augmentation du pH [86]**.

En effet, les résultats dans **le point isoélectrique**, qui nous illustre cette théorie (**Figure III-9**), qu'ainsi la quantité (**COOH/COO⁻**) calculé a **14.56 mmol/g de SAP (Figure III-10)**.

Groupes **CONH₂** sur le réseau hydrogel. Dans des solutions acides fortes (**pH = 2**), un effet de blindage provient du compteur (**COO⁻**) efficacement empêche une répulsion, entraînant une vaste diminution de **SAP**.

La sensibilité au **pH** étant requise, les hydrogels de cellulose poly-électrolyte, à base de **NaCMC** et de **HEC**, ont été étudiés pour de telles applications [**63, 87,88**]. Les hydrogels ont montré de bonnes propriétés gonflantes à **pH neutre et élevée** que taux de gonflement aux **pH acides**. De plus, la capacité de sorption de l'eau pourrait être modulé et maximisé en ajustant le rapport (**ROH / HEMA, AA et A-NH₂**) et la quantité d'agent de réticulation utilisée.

En effet de tels hydrogels posséder une biocompatibilité élevée, et une eau à **pH élevé** et sensible capacité de rétention [**89**]. Bien que la nature poly-anionique du réseau cellulose

Chapitre III : Résultats et discussion

fournisse une plus grande capacité de gonflement à des **pH neutres** plutôt qu'à des **pH acides** comme montre à la (Figure III-14).



Figure III-15. L'état de super absorbant après une saturation a **pH=12**.

III-4-1-3. Effet de la salinité sur le gonflement :

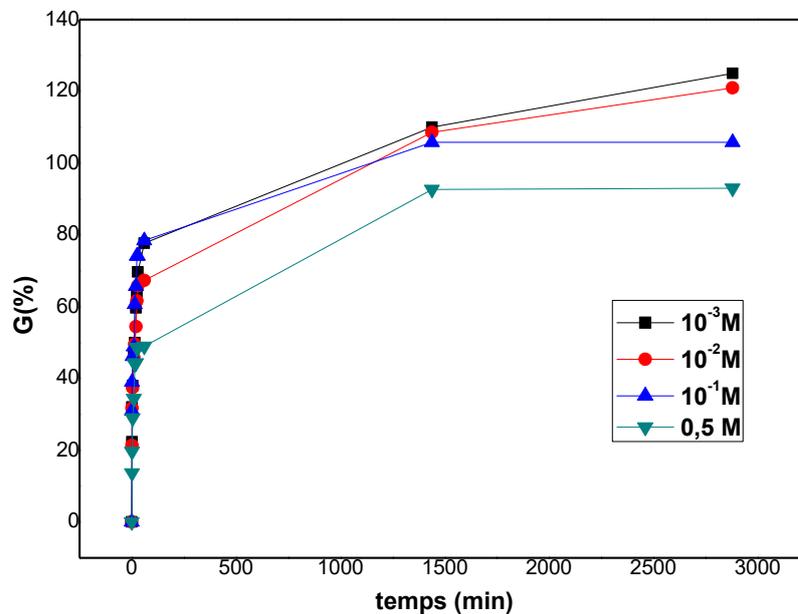


Figure III-16. Le profil de la cinétique du gonflement par l'effet de NaCl , $G(\%)=f(t)$.

Chapitre III : Résultats et discussion

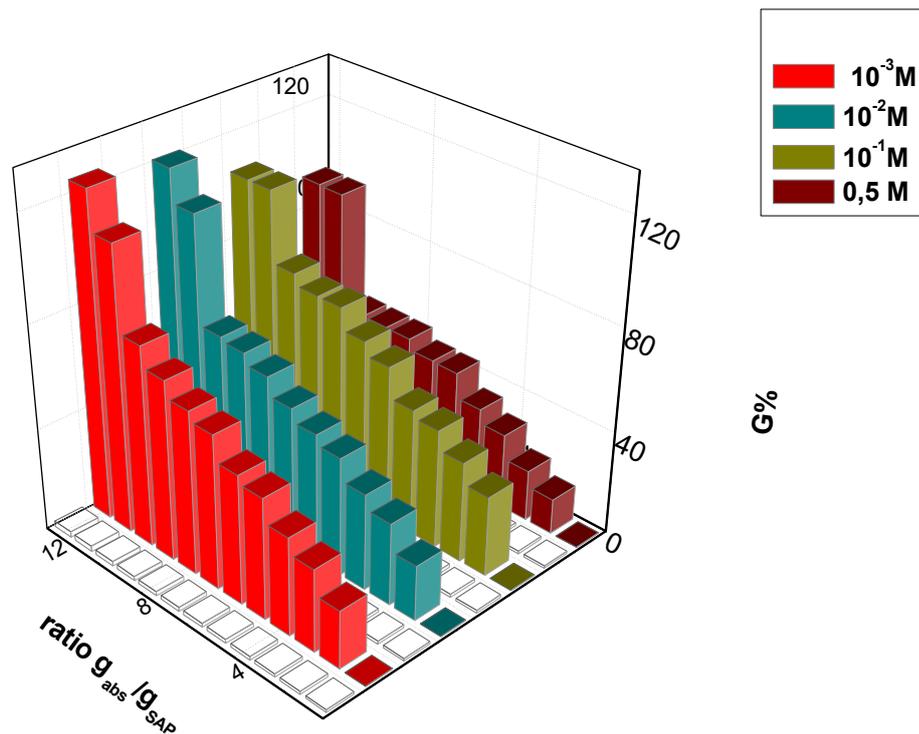


Figure III-17. Les bars en 3D représente taux de gonflement en milieu saline
 $G\% = f(\text{la rasion } (g_{abs}/g_{SAP}))$.

A partir de l'étude cinétique, représentée par la **Figure III-16**, et la **Figure III-17**, il a été constaté les résultats suivants qui peuvent être interprétés comme suit :

La capacité d'absorption libre, désignée aussi par le taux de gonflement libre, augmente rapidement en fonction du temps pendant les **60 premières** minutes. Au-delà, le gonflement continu à augmenter mais **faiblement**, jusqu'à atteindre un état **d'équilibre (la saturation)** pour des temps respectifs de **0 et 60 mn** dans les solutions NaCl à (10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} et **0.5**) M il y'a une augmentation graduellement dans le taux de gonflement de façon plus la salinité est grande plus le taux de gonflement est réduite (petit) (**77.66 ,67.33, 78.4, 48.93**) % ,aux bout de **48 h** on a remarqués une stabilité des taux de gonflement a des valeurs (**125, 121, 105.8 et 93**)%. Ce comportement est attribué aux groupements hydrophiles des constituants (**COO⁻ et OH**) du réseau et à la morphologie poreuse de ces hydrogels [90]. Des études ont montrés que la vitesse d'absorption de l'étape initiale est principalement due à la pénétration d'eau à travers la diffusion et la capillarité.

Chapitre III : Résultats et discussion

Les capacités d'absorption de l'hydrogel super absorbant synthétisé dans l'eau dé-ionisée est nettement plus élevées que celle dans l'eau ionisée Sallé atteignant des valeurs maximales à l'équilibre de l'ordre **2.509g/g** par rapport aux Sallé respectivement (**2.25, 2.2106, 2.058 et 1.93**) g/g, ce qui confirme le pouvoir super absorbant de nos matériaux hydrogels synthétisés, cet important accroissement du gonflement dans l'eau dé-ionisée est étroitement lié notamment au comportement **polyélectrolyte** des chaînes de **SAP**. En effet, les charges de même signe carboxylate **COO⁻** portées par ces chaînes ont un double effet sur la capacité de gonflement, cela est peut-être expliqué d'une part, la répulsion électrostatique établie entre ces ions **COO⁻** provoque une plus grande expansion des chaînes dans le réseau, ce qui favorise l'affinité pour l'eau. D'autre part, ses contre-ions **Na⁺** mobiles présents dans le réseau, suite à l'hydrolyse favorisent la pénétration de molécules d'eau dans le gel, due à un effet de **type Donnan [91]**. Cette contribution traduit une pression osmotique supplémentaire qui dépend de la différence de concentration des contre-ions entre le réseau et la solution externe.

L'augmentation de la force ionique de la solution saline fait appel à la diminution du pouvoir absorbant du super absorbant. Les ions mobiles et leur valence ou état d'oxydation sont à la fois responsables de la force ionique de la solution. Une petite quantité d'ions monovalents, divalents ou multivalents peut réduire considérablement les valeurs de gonflement. Les diminutions sont plus significatives par le monovalents **Na⁺**, et cette tendance est également due à la complexité de formation des groupes carboxamide ou carboxylate avec ces ions; ou car un ion multivalent est capable d'annuler plusieurs charges à l'intérieur du gel [92].

III-4-1-4. Influence de la concentration d'Urée sur le gonflement :

Effectuer la courbe d'étalonnage comme reppert a fin déterminé les concentrations ciblées.

Chapitre III : Résultats et discussion

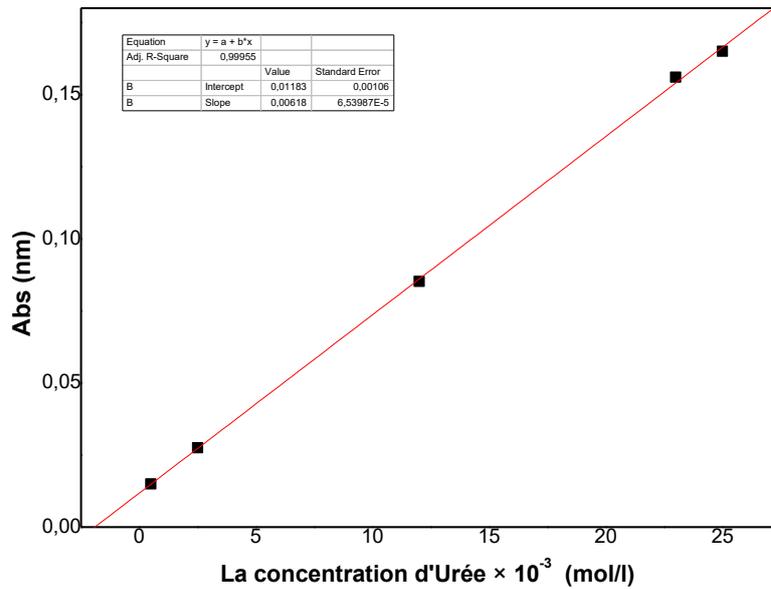


Figure III-18. La Courbe d'étalonnage de l'urée $Abs = f(\text{Concentration} \times 10^{-3}) (\text{mol/l})$.

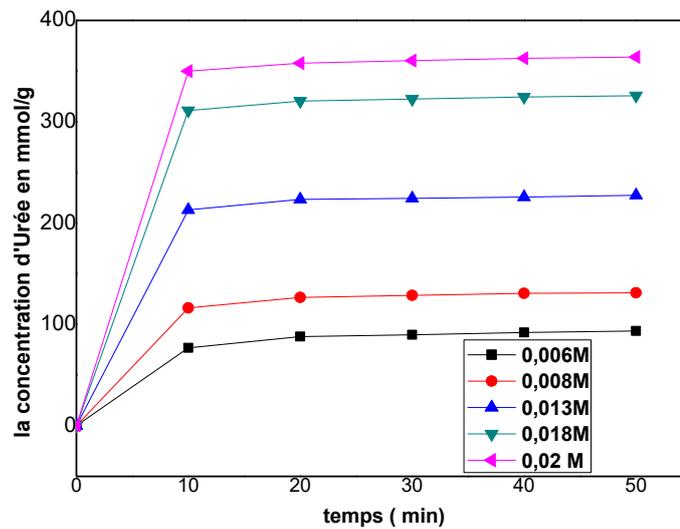


Figure III-19. Le profil de la cinétique de gonflement par l'effet des concentrations d'urée

Concentration d'urée absorbé (mmol/g_{SAP}) =f(temps) min.

- Selon les données de la courbe, on constate une augmentation significative dès les premières **10 minutes**, atteignant les **80%** de la masse totale de la masse absorbée

Chapitre III : Résultats et discussion

(gonflement). Cela indique une augmentation progressive de la masse de la quantité absorbée d'Urée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration, ce qui entraîne une augmentation significative de la quantité absorbée d'Urée.

- Des quantités stables sont observées après **10 minutes** jusqu'au **50ème minute**, ce qui est similaire aux **1ères minutes** et correspond à la saturation du super absorbant.
- L'augmentation de la concentration de l'absorbât (**l'urée**) joue un rôle primordiale et possède un impact direct sur la **pente de la vitesse ainsi que la quantité absorbée**.

III-4-2. Effet de la concentration d'Urée sur la cinétique de libération pour le super absorbant :

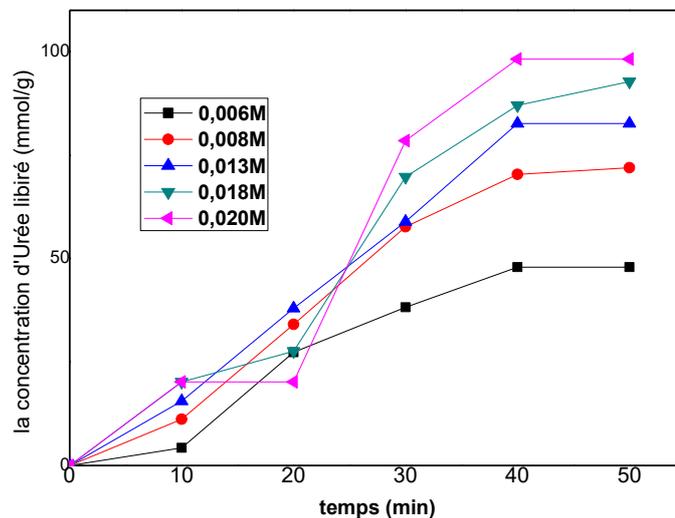


Figure III-20. Le profil de La cinétique de libération d'urée par le super absorbant.

Cette étude a été menée dans le but de voir le comportement de notre super absorbant synthétisé vis-à-vis à la concentration d'Urée libérer en fonction du temps.

- On remarque que la vitesse de libération dans les **10^{1ère} minutes** aux 3 concentrations (**0.006, 0.008 et 0.013**) M, (**4.28, 11.178 et 15.566**) mmole/g sont très lente à des quantités très faibles par rapport aux **20^{ème} minutes**, comparants avec les autres concentrations (**0.018 et 0.02**) M, (**20.204 et 20.204**) mmole/g leurs vitesses sont assez élevées par rapport aux **20^{ème} min**.

Chapitre III : Résultats et discussion

- Les quantités libérées sont généralement faible avec le temps, et plus que le temps est augmenté plus la quantité libéré est importante, dont on remarquer qu'à partir de **20^{ème} minutes** la vitesse de libération est élevées jusqu'au **50^{ème} minute** dans laquelle on remarque une stabilité de la libération plus-au moins une diminution de la vitesse de libération.
- La quantité libérer dans les **5** concentrations sont progressivement a des valeurs croissante plus la concentration est grande plus la quantité libérées est importante, qu'ainsi leurs vitesses
- Les cinétiques et de libération d'Urée des matrices solides du polymère sont déterminées par un nombre de processus interdépendant :
 - Diffusion du milieu externe (eau, protons ou ions des hydroxydes), à l'intérieur de la matrice du polymère.
 - Relaxation de la matrice du polymère dans le milieu externe pour provoquer un gonflement ou une plastification.
 - Diffusion de l'agent de rupture de la matrice polymérique.
 - Nouvelle relaxation du polymère [93].

III-5. Application sur notre super absorbant :

III-5-1. Évaluation de l'humidité sur SPA :

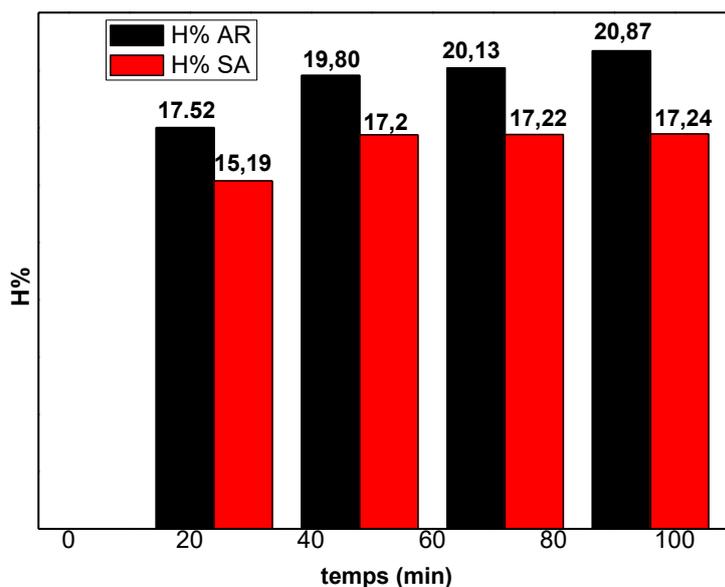


Figure III-21. Le profil de la cinétique taux d'Humidité en fonction de temps.

Chapitre III : Résultats et discussion

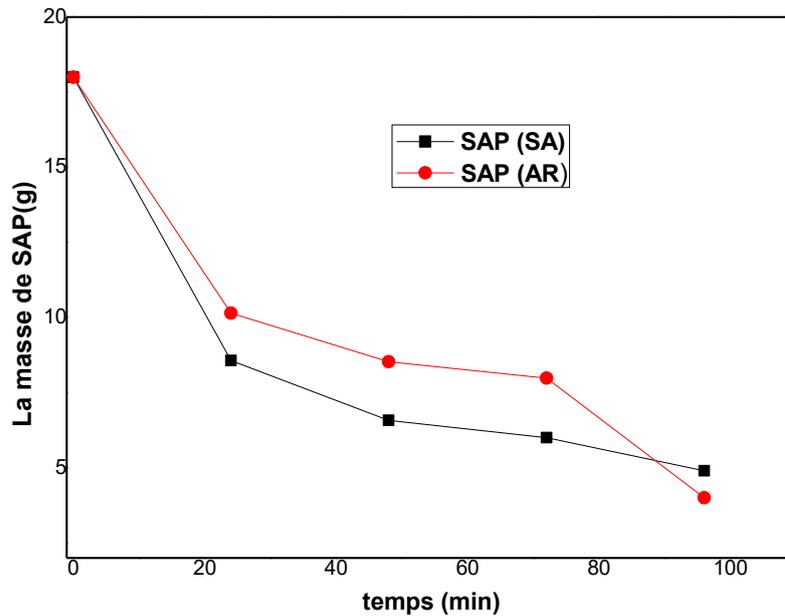


Figure III-22. Le profil de la cinétique la masse de SAP en fonction du temps (min).

Après avoir utilisé un protocole classique pour tester l'humidité, nous avons constaté que l'humidité libérée par le **SAP** est d'environ **20%** (**Figure III-21**), ce qui reflète nos résultats d'humidité (%) en fonction du temps.

Dans les deux sols (**argile et sable**), on observe un taux d'humidité presque équivalent. Le taux d'humidité est d'environ **17,52 et 15,19 % à 24 heures**, puis une libération très faible après **24 heures**, d'environ **2%** par jour jusqu'à **96 heures**. (**Figure III-21**)

Selon le profil de la cinétique de **SAP** illustré dans la (**Figure III-22**) on observe une baisse progressive du poids après chaque jour. Au cours des **24 heures**, on observe une diminution significative du poids de **SAP** dans les deux sols (de **8,5717g et 10,146g**). Cette diminution est due à la diffusion de l'eau de l'intérieur vers l'extérieur sous l'effet de la température et de la pression, ce qui entraîne une diminution de l'eau dans le **SAP**, passant de la forme gelée à la forme sèche (**Figure III-23 et III-24**).



Figure III-23. Représentation le processus de libération humide dans les deux sols sec.



SAP sec de Argile

SAP sec du Sable

Figure III-24. La transformation réduite du SAP (la forme sèche).

Conclusion Générale

Ce travail avait pour objectif de la synthèse et la caractérisation d'un biocomposite à base de trois monomères 2-hydroxyéthylméthacrylate (**HEMA**), l'acide acrylique (**AA**) et d'acrylamide (**AM**), renforcée par une charge naturelle (fibre alfa traité et fonctionnalisée, nous avons choisi de traiter la plante d'Alfa avec la soude qui représente l'un des traitements le moins cher et le plus facile à réaliser. En effet, cette biomasse végétale constitue une ressource renouvelable, de faible coût, naturellement biodégradable et possédant de nombreuses qualités techniques élevées, et fonctionnalisé avec (**Anhydride Maléique**). Les différents résultats obtenus permettent de conclure :

La caractérisation par la spectroscopie **FT-IR** montre que le traitement superficiel de la charge organique incorporé dans la matrice polymérique (**fibres alfa**) améliore l'interaction entre les fibres de l'alfa et les différents groupements fonctionnels de biopolymère préparé à base de trois monomères (**AM, AA et HEMA**), renforcée par une charge naturelle traité.

Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées ont permis de visualiser les effets du traitement chimique sur les propriétés physico-chimiques, thermiques et morphologiques des fibres. **Les micrographies MEB** ont révélé une augmentation de la rugosité des fibres traitées par rapport à celles non traitées par l'élimination des constituants non cellulosiques. Ceci est confirmé par les mesures de teneur en cellulose, hémicellulose et lignine. L'étude au **microscopique optique** a montré que les fibres ont un facteur de forme d'environ **20** et qu'elles peuvent donc servir de renfort dans un composite à matrice thermoplastique.

La technique **TGA** a été employée pour caractériser avec succès la perte de poids et les informations de greffage de l'hydrogel superabsorbant. La température de mise en œuvre des composites à base des fibres d'Alfa ne doit donc pas excéder **210°C (330°C MAX)** pour les fibres d'Alfa non traitées, **245°C (335°C MAX)** pour les fibres traitées et (**360°C MAX**) pour **SAP**.

Au bout de **72h** le taux gonflement a atteint le maximum de la saturation (**150.88%**) de son poids initiale, donc résultats du test de gonflement permettent de dire que l'absorption de l'eau augmente dans les biopolymères renforcés par une charge organique (**fibre alfa**), alcalin et fonctionnalisée augmente l'absorption de l'eau dans la matrice polymérique. Ce qui

Conclusion Générale

permet de dire que l'incorporation des fibres de l'alfa alcalin augmente l'imperméabilité de l'eau dans la matrice de ce biopolymère élaboré.

- L'étude l'effet du **pH** sur le gonflement de **SAP** à montrer que ce dernier, influe d'une façon significative sur l'absorption, car plus que le **pH** augmente plus qu'il y'a une absorption importante.
- L'étude l'effet de la salinité sur le gonflement montre que la haute salinité de l'ordre **10⁻¹ M** influe sur l'absorption de **SAP**. L'augmentation de la force ionique de la solution saline fait appel à la diminution du pouvoir absorbant du super absorbant.
- Influence de la concentration d'**Urée** sur le gonflement montre que l'augmentation de la concentration de l'absorbât (**l'urée**) joue un rôle primordiale et possède un impact direct sur la **penste de la vitesse ainsi que la quantité absorbée**.
- Le profil de La cinétique de **libération** d'urée par le super absorbant montre que la quantité de **l'urée** libérée est importante avec le temps.

A la lumière des résultats trouvé du taux d'humidité libéré par le **SAP** dans les deux sols différents est d'ordre de **20% (pendant 24h)**. Le SAP peut encore conserver plus de **20 %** d'humidité après avoir été exposé à l'air pendant **3 jours à 298k**.

En conclusion, ce nouvel **SAP** peut être largement utilisé comme hydrogel superabsorbant notamment comme réservoir d'eau d'absorption et de rétention de l'eau dans divers domaines d'application tels que l'agriculture en particulier.

Références

- [1] **TABET-AOUL M., 2008**, Impacts du changement climatique sur les agricultures et les ressources hydriques au Maghreb, Note d'alerte du CIHEAM n° 48, juin 2008
- [2] **Sarvas, M.; Pavlenda, P.; Takacova, 2007**. E Effect of hydrogel application on survival and growth of pine seedlings in reclamations. *J. Forest Sci.*, 53 (5), 204-209.
- [3] **Hortuman., 2012**. De l'eau solide pour faire face à la sécheresse. [site://www.panetejardin.net/ De1095321.html](http://www.panetejardin.net/De1095321.html)
- [4] **L. Brannon-Peppas, R. S. Harland, 1990**; Absorbent Polymer Technology; Elsevier, Amsterdam, , Ch 1-4.
- [5] **B. H. Cipriano, S. J. Banik, R. Sharma, D. Rumore, 2014**. W. Hwang, R. M. Briber and S. R. Raghavan, *Macromolecules*, , 47, 4445–4452.
- [6] **D. J. Feng, B. Bai, C. X. Ding, H. L. Wang and Y. R. Suo, Ind. Eng. Chem. Res., 2014**, 53, 12760–12769.
- [7] **P.S. Keshava Murthy, Murali Mohan, J. Sreeramulu, K. Mohana Raju, 2006**, “Semi-IPNs of starch and poly(acrylamide-co-Sodium methacrylate): Preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation”, *React Funct Polym*, 66, 1482-1493.
- [8] **An Li, Jumping Zhang and Aiqin Wang, 2005**, “Synthesis, characterization and water absorbency properties of poly(acrylic acid)/ sodium humate superabsorbent composite, *Polym Advan Technol*, 16, 657- 680.
- [9] **Wen-Fu Lee, Lin-Gi Yang, 2004**, “Superabsorbent polymeric materials. XII. Effect of montmorillonite on water absorbency for poly(sodium acrylate) and montmorillonite nanocomposite superabsorbents”, *J Appl Polym Sci*, 92, 3422-3429.
- [10] **Jumping Zhang, Ruifeng Liu, An Li, Aiqin Wang, 2006**, “Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide /attapulgit superabsorbent composites” *Polym Advan Technol*, 17, 12-19.
- [11] **R. Ahmed, K. Ali Syed, 2016**, Synthesis of Superabsorbent Polymer (SAP) via Industrially Preferred Route. *Journal of Basic & Applied Sciences* V12, 383-387.
- [12] **F.Ullah, MB.Othman, F.Javed, Z. Ahmad, H .MdAkil, 2015**, Classification, processing and application of hydrogels. *Mater.Sci. Eng.C Mater Biol. Appl.* V57, , 414-33.
- [13] **A.Pourjavadi, R.Soleyman, GR.Bardajee, S.Ghavami, 2009**, Novel superabsorbent hydrogel based on natural hybrid backbone: Optimized synthesis and its swelling behavior. *Bulletin of the Korean Chemical Society* V30, 2680-2686.
- [14] **MO.Aijaz, S.Haider, FS.Al-Mubaddel, R.Khan, A.Haider, AA.Alghyamah, WA.Almasry, MSJ. Khan, M. Javid, WU.Rehmanet, 2017**, Thermal-swelling and stability kinetics of chitosan based semi-interpenetrating network hydrogels. *Fibers and Polymers*, V18; 611–618.
- [15] **J.Krstic, J .Spasojevic, A.Radosavljevic, A. Peric-Grujic, M.Duric, ZK.Arevic-Popovic, S.Popovic, 2014**, In vitro silver ion release kinetics from

Références

- nanosilver/poly(vinyl alcohol) hydrogels synthesized by gamma irradiation. *Journal of Applied Polymer Science* V131, 40321-40335.
- [16] **W.Wang, A.Wang, 2010**, Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone. *Carbohydrate Polymers* V80, 1028–1036.
- [17] **T. Benhalima, H. Ferfera-Harrar, D. Lerari, 2017**, Optimization of carboxymethyl cellulose hydrogels beads generated by an anionic surfactant micelle templating for cationic dye uptake: Swelling, sorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules* V105, 1025- 1042.
- [18] **Q.Weï, 2014**, Fast-swelling porous starch-g-poly (acrylic acid) superabsorbents. *Iranian Polymer Journal* V23, 637–643.
- [19] **M.Tally, Y. Atassi, 2016**, Synthesis and characterization of pH-sensitive superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) obtained via an anionic surfactant micelle templating under microwave irradiation. *Polymer Bulletin*, V11,.
- [20] **MJ.Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri, 2008**, Superabsorbent polymer materials. *Iranian Polymer Journal* V17,; 451-477.
- [21] **Patel A., Mequanint K., (2011)**, Hydrogels Biomaterials, In Reza Fazel, editor, *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*, Intech Edition, pp 101.
- [22] **Andreopoulos G. and Plytaria M., (1998)**, Release of Drugs from Polymeric Hydrogels, *J. Biomaterials* ,Vol 12, pp 291-299.
- [23] **Peppas N.A., and all, (2000)**, Physicochemical Foundations and Structural Design of Hydrogels in Medecine and Biology, *AnnualReview of Biomedical Engineering*, Vol 2, pp 9-29.
- [24] **Tomsic B., Simoncic B., Orel B., Vilcnik A., Spreizer H., (2007)**, Biodegradability of cellulose fabric modified by imidazolidinone, *Carbohydr. Polymer*, Vol 69, pp 478-488.
- [25] **Miyamoto T., Takahashi S., Ito H., Inagaki H., Nioshiki Y., (1989)**, Tissue biocompatibility of cellulose and its derivatives research, Vol 23, pp 125-133.
- [26] **Chen D., Sun B., (2000)**, New tissue engineering material copolymers of derivatives of cellulose and lactide: their synthesis and characterization, *Mater. Sci. Eng.*, Vol 11, pp 57-60.
- [27] **Hon D., Shiraishi N., (2007)**, *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Dekker, Chap 3.
- [28] **Daneault C., (2016)**, *Chimie du bois et des dérivés cellulosiques*, CHM-6001, UQTR.
- [29] **Flory P.J., (1953)**, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University, N.York, chap7.
- [30] **Kasaai M.R., (2002)**, *Polymer science*, Vol 86, pp 2189-2193.

Références

- [31] Kroon-Batenburg L., Bouma B., (1996), *Macromolecules*, Vol 29, pp 5695-5699.
- [32] Klemm D., and all, (2005), *Chemie Intl. Edn.*, Vol 44, pp 3358-3393.
- [33] Isogai A., (2000), *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. D.N.S. Hon.; Shiraishi N., chap. 14, *Chemical modification of cellulose*,.
- [34] Kwatra H.S., Caruthers J.M., Tao B., (1992), *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 31, pp 2647-2651.
- [35] Girard A., (1981), *Chimie Physique*, Vol 24, pp 333.
- [36] Dawsey T.R., and all, (1990), *Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, Vol 30, pp 405-440.
- [37] Sjöholm E., and all, (2000), *Carbohydr. Polymer*, Vol 41, pp 153-161.
- [38] Heinze T., and all, (2000), *Macromol. Chem. Phys.*, Vol 201, pp 627-631.
- [39] Isogai A., Atalla R.H., (1998), *Cellulose*, Vol 5, pp 309-319.
- [40] a) Cai J., Zhang L., (2005), *Macromol. Biosci.*, Vol 5, pp 539-548;
- [41] Swatloski R.P., and all, (2002), *Chem. Soc.*, Vol 124, pp 4974-4975.
- [42] Gericke M., Schaller J., Liebert T., (2012), *Carbohydr. Polym.*, Vol 89, pp 526-536.
- [43] Chang C., Zhang L., (2011), *Carbohydr. Polym.*, Vol 84, pp 40-53.
- [44] Bao Y., Ma J., Li N., (2011), *Carbohydr. Polym.*, Vol 84, pp 76-82.
- [45] Lawal O.S., Yoshimura M., Fukae R., Nishinari K., (2011), *Colloid Polym. Sci.*, Vol 289, pp 1261-1272.
- [46] Chang C., Han K., Zhang L., (2011), *Polymer Adv. Tech.*, Vol 22, pp 1329-1334.
- [47] Salama A., Vendittia R.A., Pawlaka J.J., El-Tahlawy K., (2011), *Carbohydr. Polym.*, Vol 84, pp 1221-1229.
- [48] Reddy N., Yang Y., (2010), *Food Chem.*, Vol 118, pp 702-711
- [49] Maroda M., Bodnár M., Berkó S., Bakó J., Erős G., Csányi E., Szabó-Révész P., Hartmann J.F., Kemény L., Borbély J., (2011), *Carbohydr. Polym.*, Vol 83, pp 1322-1329.
- [50] Tejado A., Antal M., Liu X., (2011), Van de Ven T.G.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 50, pp 5907-5913.
- [51] Abobatta, 2018, *Impact of hydrogel polymer in agricultural sector* p 60
- [52] Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., Doroudiani S., (2011), *Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites, Polymer Composites*, Vol 32, pp 277-289.

Références

- [53] **Catalyst, 2007**Vicky, 2007, W, Hydrogels: water-absorbing polymers. *Catalyst*, 18(1), 18–21
- [54] **Fidelia, N. et Chris, B., 2011** , polymères superabsorbants respectueux de l'environnement pour la conservation de l'eau dans les terres agricoles. *J. Soil Sci. Environ. Gérer.*, 2011, 2 (7), 206-211 Wilaya d'El-Oued 22 p
- [55] **Kalhapure, 2016**, Hydrogels: a boon for increasing agricultural productivity in waterstressed environment p01,P0
- [56] **Woodhouse, 1991**, Woodhouse JM. Johnson MS. The effect of gel-forming polymers on seed germination and establishment. *J Arid Environ.* 1991 ; 20:375–380,63_70
- [57] **Viero, PWM, Chiswell KEA, Theron JM, 2002**, The effect of a soil-amended hydrogel on the establishment of a *Eucalyptus grandis* clone on a sandy clay loam soil in Zululand during winter. *Southern African Forestry Journal.* 2002; 193(1):65–75
- [58] **HA, EI ,ESA :Abd EI-Rehim HA, Hegazy ESA, Abd El-Mohdy HL, 2004**, Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase performance. *J Appl Polym Sci.*93(3):1360–1371
- [59] **F. L. Buchholz, (1994)** “Superabsorbent polymers: science and technology,” in *Proceedings of the ACS Symposium Series 573*, F. L. Buchholz and N. A. Peppas, Eds., pp. 27–38, American Chemical Society, Washington, DC, USA,.
- [60] **M. Ben-Hur and R. Keren, (1997)**, “Polymer effects on water infiltration and soil aggregation,” *Soil Science Society of America Journal*, vol. 61, no. 2, pp. 565–570,
- [61] **Demitri C., and all, (2008)**, Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels cross-linked with citric acid. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol 110, pp 2453-2460.
- [62] **Sannino A., Esposito A., Nicolais L., Del Nobile M.A., Giovane A., (2000)**, Cellulose-based hydrogels as body water retainers. *J. Mater. Sci. - Mater. Med.*, Vol 11, pp 247-253.
- [63] **Sannino A., Mensitieri, G., Nicolais L., (2004)**, Water and synthetic urine sorption capacity of cellulose based hydrogels under a compressive stress field, Vol 91, pp 3791-3796.
- [64] **Lenzi F., and all, (2003)**, Probing the degree of crosslinking of a cellulose based super-absorbing hydrogel through traditional and NMR tech. *Polymer*, Vol 44 (5), pp 1577-1588.
- [65] **M. Rokbi and H. Osmani, 2011**, L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa , 20ème Congrès Français de Mécanique, Besançon, 29 août au 2 septembre.
- [66] **Boumalha H., (2019)**, Elaboration de matériaux composites polymères superabsorbants /additifs et étude leurs performances, pour une application dans les produits d'hygiène, Magister en génie des procédées, université Houari B., Alger, pp 5-6.

Références

- [67] **B.K. Nandi, A. Goswami, (2009)**, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 387-395.
- [68] **B.H. Hameed, (2010)**, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 939-994.
- [69] **M. J. Ahmed, (2012)**, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria* 317 9-14.
- [70] **A. Bessadok et al., (2007)**, *Composites Science and Technology* 67 685-697
- [71] **Garside P, Wyeth P., 2003**, Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. *Studies in Conservation*; 48(4).
- [72] **Frisoni G, Baiardo M, Scandola M., 2001**, *Biomacromolecules*;2:476–82.
- [73] **Chen D.; (2000)**, Sun B. New tissue engineering material copolymers of derivatives of cellulose and lactide: their synthesis and characterization. *Mater. Sci. Eng. C*, 11 (1), 57-60 .
- [74] **Sannino A.; Pappadà S.; Madaghiele M.; Maffezzoli A.; Ambrosio L.; Nicolais L., (2005)**, Crosslinking of cellulose derivatives and hyaluronic acid with water-soluble carbodiimide. *Polymer*, 46 (25), 11206-11212,.
- [70] **A. Bessadok et al., (2007)**, *Composites Science and Technology* 67 685-697
- [71] **Wyeth P., Garside P, 2003**, Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. *Studies in Conservation*; 48(4).
- [72] **Frisoni G, Baiardo M, Scandola M., 2001**, *Biomacromolecules*;2:476–82.
- [73] **Chen D.; Sun B., (2000)**, New tissue engineering material copolymers of derivatives of cellulose and lactide: their synthesis and characterization. *Mater. Sci. Eng. C*, 11 (1), 57-60,.
- [74] **Sannino A.; Pappadà S.; Madaghiele M.; Maffezzoli A.; Ambrosio L.; Nicolais L., (2005)**, Crosslinking of cellulose derivatives and hyaluronic acid with water-soluble carbodiimide. *Polymer*, 46 (25), 11206-11212,.
- [75] **Narendar R., Priya Dasan K., 2014**, « Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior », *Composites Part B*, vol. 56, p. 770–779.
- [76] **Mingyang Chen, Zhewei Ni, Yong Shen*, Guanghong Xiang, Lihui Xu,(2020)**, School of Textile and Clothing, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai, 201620, PR China, « Reinforced swelling and water-retention properties of super-absorbent hydrogel fabricated by a dual stretchable single network tactic», *Colloids and Surfaces A* 602 125133,p.3.

Références

- [77] **Kim, U. J., Eom, S. H., & Wada, M. (2010).** Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 778–781.
- [78] **Poletto, M., Pistor, V., Zeni, M., & Zattera, A. J. (2011).** Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 679–685.
- [79] **Yang, F., Li, G., He, Y. G., Ren, F. X., & Wang, G. X. (2009).** Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*, 78, 95–99.
- [80] **Sand, A., Yadav, M., & Behari, K. (2010).** Preparation and characterization of modified sodium carboxymethyl cellulose via free radical graft copolymerization of vinyl sulfonic acid in aqueous media. *Carbohydrate Polymers*, 81, 97–103
- [81] **Huang, Y. H., Lu, J., & Xiao, C. B. (2007).** Thermal and mechanical properties of cationic guar gum/poly(acrylic acid) hydrogelmembranes. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1072–1081
- [82] **P, CASTERA., 2002,** Comportement Physico-Mécanique des Matériaux Fibreux Cellulosiques Considérés Comme des Milieux Aléatoires.
- [83] **Chen J., Park. H, Park., (1999), K.,**Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and super absorbent properties, *J. Biomed. Mater.Res.*, N0 44, pp53-62., 169
- [84] **Candau F., Ballet, F.; Debeauvais, F.; Wittmann, J. c., (1982),** Structural properties and topological defects of swollen polymeric mesophases: Low angle X-ray diffraction and optical microscopic studies », *Journal of Colloid And Interface Science*, Vol 87, pp 356.
- [85] **Hoffman A. S, (2002)..** Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol 54(1),pp 3– 12,
- [86] **Zhewei Ni, Yong Shen*, Guanghong Xiang, Lihui Xu ., 2016,** Einforced swelling and water-retention properties of super-absorbent hydrogel fabricated by a dual stretchable single network tactic Mingyang Chen, School of Textile and Clothing, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai, 20, PR China
- [87] **Sannino, A.; Esposito, A.; De Rosa, A.; Cozzolino, A.; Ambrosio, L.; Nicolais, L., 2003,** Biomedical application of a superabsorbent hydrogel for body water elimination in the treatment of edemas. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 67(3), 1016-1024.
- [88] **Esposito, A.; Sannino, A.; Cozzolino, A.; Quintiliano, S.N.; Lamberti, M.; Ambrosio, L.; Nicolais, L. 2005,** Response of intestinal cells and macrophages to an orally administered cellulose-PEG based polymer as a potential treatment for intractable edemas. *Biomaterials*, 26 (19), 4101-4110.
- [89] **Sannino, A.; Madaghiele, M.; Lionetto, M.G.; Schettino, T.; Maffezzoli, A., 2006,** A cellulose-based hydrogel as a potential bulking agent for hypocaloric diets: an in vitro biocompatibility study on rat intestine. *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2), 1524-1530.
- [90] **H.Ferfera-Harrar, N.Aouaz, N.Dairi, 2016,** Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/carboxymethylcellulose superabsorbent composites for

Références

- waste water purification I: synthesis and properties. Polymer Bulletin V73, 815–840.
- [91] **P.J. Flory, 1953**, Principles of polymer chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY.
- [92] **D.Castel, A. Ricarb, R. Audebert., 1990**, " Gonflement de superabsorbants à base d'amidon anionique et cationique dans de l'eau et des solutions salines", Journal de polymère appliqué Science, V39, 11–29.
- [93] **Ogawa Y., (1988)**, In Vitro Release Profiles of Leuprolide Acetate from Microcapsules Prepared with Poly(lactic acids) or copoly(lactic/glucolic) acids and in vitro degradation of these polymers, Chem. Pharm. Bull., Vol 36, pp 2576-2581,

ANNEXES

Annexes

Tableau a.01 : Variation du pH (Δ PH) en fonction du pH_i et pH_f de (ANM) :

pH_i	02	03	05	06	09	10	12
pH_f	2,02	3,25	5,05	6,07	6,67	7,42	11,88
$pH_f - pH_i$	0,02	0,25	0,05	0,07	-2,33	-2,58	-0,12

Tableau a.02 : Variation du pH (Δ PH) en fonction du pH_i et pH_f de (ANMF) :

pH_i	02.02	03.00	05.09	06.03	09	10	12
pH_f	2,02	3,05	5,52	6,07	7.17	7,71	11,28
$pH_f - pH_i$	0,01	0,05	0,43	1.14	-1.29	-1.56	-0,72

Tableau a.03 : Variation du pH (Δ PH) en fonction du pH_i et pH_f de SAP :

pH_i	02.00	03.00	05.00	06.126	09	10.21	12
pH_f	2.593	3.359	4.020	4.274	4.40	5.60	12.04
$pH_f - pH_i$	0,593	0,359	-0,98	-1.852	-4.6	-4.61	-0,04

Tableau a.04 : taux de gonflement G% en fonction du temps t(s) :

Temps (min)	0	01	02	05	10	15	20	30	60	1440	2880	4320
Masse de SPA (g)	0.450	0.509	0.521	0.542	0.558	0.582	0.605	0.623	0.644	0.818	1.12828	1.12900
(m_{abs}/m_{SPA}) (g/g)	0	1.1311	1.157	1.2044	1.24	1.2933	1.344	1.3844	1.4311	1.8177	2.5073	2.509
G (%)	0	13.11	15.77	20.44	24	29.33	34.44	38.44	43.11	81.77	150.73	150.88

Annexes

Tableau a.05 : Influence du pH du milieu sur le gonflement

Temps (min)	0	01	02	05	10	15	20	25	30	60	1440 (24h)	2880 (48h)
Masse de SPA à pH=02	0.450	0.5090	0.5228	0.5416	0.5648	0.5946	0.6109	0.6159	0.6411	0.6663	0.764	0.765
Masse de SPA à pH=07	0.450	0.51594	0.54650	0.566	0.587	0.611	0.634	0.724	0.814	0.835	0.86273	1.14528
Masse de SPA à pH=12	0.450	0.5485	0.6037	0.671	0.7614	0.7954	0.9328	1.0113	3.2198	5.4283	14.4922	14.50
G% a pH=2	0	13.11	16.17	20.35	25.51	32.13	36.86	36.86	42.46	48.06	69.97	70
G% a pH=07	0	14.65	16.17	20.35	30.44	35.77	40.88	60.88	80.88	85.55	91.71	154.50
G% a pH=12	0	21.88	34.15	49.11	69.2	76.75	107.28	124.73	615.51	1106.28	3120.48	3122.22

Annexes

Tableau a.06 : Influence de la salinité du milieu sur le gonflement

Influence Temps (min)	0	01	02	05	10	15	20	25	30	60	1440 (24h)	2880 (48h)
Masse de SPA 10^{-3} M	0.03	0.0367	0.0396	0.041	0.0441	0.0450	0.0479	0.0490	0.0509	0.0533	0.063	0.0675
Masse de SPA 10^{-2} M	0.03	0.03641	0.03952	0.04122	0.04373	0.04486	0.04632	0.04847	0.04975	0.05020	0.06258	0.06632
Masse de SPA 10^{-1} M	0.03	0.03931	0.04170	0.04386	0.04467	0.04819	0.04972	0.05225	0.05252	0.05322	0.06174	0.06174
Masse de SPA 0.5 M	0.03	0.0341	0.0359	0.0387	0.04031	0.04323	0.0431	0.04457	0.04460	0.04468	0.0578	0.0579
G% 10^{-3} M	0	22.3 3	32	38	47	50	59.6 6	63.3 3	69.6 6	77.6 6	110	125
G% 10^{-2} M	0	21.36	31.73	37.4	45.76	49.53	54.44	61.56	65.83	67.33	108.6	121
G% 10^{-1} M	0	31.03	39	46.2	48.9	60.63	65.73	74.16	74.16	78.4	105.8	105.8

Annexes

G% 0.5 M	0	13.66	19.66	29	34.36	44.1	44.36	48.56	48.66	48.93	92.66	93
(mg _{abs} / g _{SAP}) 10 ⁻³ M	1	1.2233	1.32	1.3666	1.47	1.5	1.5966	1.6333	1.6966	1.7766	2.1	2.25
(mg _{abs} / g _{SAP}) 10 ⁻² M	1	1.2136	1.3173	1.374	1.4576	1.4953	1.544	1.6156	1.6583	1.6733	2.086	2.2106
(mg _{abs} / g _{SAP}) 10 ⁻¹ M	1	1.3103	1.39	1.462	1.489	1.6063	1.6533	1.7416	1.7506	1.774	2.058	2.058
(mg _{abs} / g _{SAP}) 0.5 M	1	1.1366	1.1966	1.29	1.3436	1.441	1.4366	1.4856	1.4866	1.4893	1.9266	1.93

Annexes

Tableau a.07 : Valeurs des concentrations d'Urée et l'absorbance pour la courbe d'étalonnage $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$

La concentration en (mol/l) * 10 ⁻³	Abs en (nm)
0.5	0.015
2.5	0.0275
12	0.0852
23	0.150
25	0.165

Tableau a.08 : (test de gonflement) L'absorbance « nm » des échantillons en fonction du temps et la cinétique des concentrations en fonction de ratio « mmole / g_{Absorbant} ».

[C]*10 ⁻³ mol/l	6	8	13	18	20
temps min					
0	0.145	0.143	0.156	0.162	0.166
10	0.122	0.115	0.125	0.134	0.141
20	0.106	0.108	0.122	0.128	0.136
30	0.099	0.102	0.117	0.121	0.128
40	0.094	0.100	0.112	0.117	0.123

[C]mmol/g	120	160	260	360	400
temps					
10	43.16	43.62	46.9	48.82	50.11
20	32.52	33.46	36.58	39.6	42.12
30	30.68	31.48	35.66	37.52	39.62
40	28.26	29.3	34.26	35.66	37.52
50	26.76	28.84	32.52	34.26	36.1

[C]mmol/g	120	160	260	360	400
temps					
0	0	0	0	0	0
10	76.84	116.38	213.1	311.18	349.89

Annexes

20	87.84	126.54	223.42	320.4	357.88
30	89.68	128.52	224.34	322.48	360.38
40	92.1	130.7	225.74	324.34	362.48
50	93.6	131.16	227.48	325.74	363.9

Tableau a.09 : Test de Libération : La variation de l'absorbance et des concentrations de libération de l'Urée en fonction du temps :

[C]*10 ⁻³ mol/l temps min					
	6	8	13	18	20
0	0	0	0	0	0
10	0.013	0.015	0.016	0.018	0.02
20	0.02	0.022	0.023	0.02	0.02
30	0.023	0.029	0.03	0.033	0.036
40	0.026	0.033	0.037	0.038	0.042
50	0.026	0.034	0.037	0.04	0.042
[C]mmol/g temps					
	120	160	260	360	400
0	0	0	0	0	0
10	4.282	11.178	15.566	20.204	20.204
20	27.35	34.12	38.006	27.6012	20.204
30	38.256	57.688	58.94	69.724	78.498
40	47.9	70.35	82.636	87.024	98.182
50	47.9	71.98	82.636	92.79	98.182

Annexes

Tableau a.10 : Etude taux d'humidité $m_{SAP} = 4.5g \text{ sec}$

Temps poids	0	24	48	72	96
m_2 poids net d'argile	48.4006	56.8833	57.9874	58.1442	58.4998
m_2 poids de sable	50	57.5936	58.6	58.61	58.62
m'_2 poids d'SPA	18	08.5717	6.5771	6	4.8967
m'_2 poids d'SAP	18	10.146	8.5284	7.9795	4.00
H% AR	0	17.52	19.8	20.13	20.87
H% SA	0	15.19	17.2	17.22	17.24



Figure a.01 : le processus de l'analyse granulométrique (balance analytique + tamiseur vibreur).



Figure a.02 : spectrophotométrie UV-Visible shimatzu UV-1800.



Figure a.03 : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) shimatzu.



Figure a.04 : Microscope Optique **oxion.**



Figure a.05: Simultaneous Thermal Analyzer –STA 449 F3 Jupiter.



Figure a.06: Scanning Electron Microscope (SEM) Inspect S-50.