

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE  
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



Présenté pour l'obtention du Diplôme de Magister  
En : Génie des Procédés  
Spécialité : Technologie pharmaceutique

Par: M<sup>elle</sup> BOUMALHA HANANE \*\*

***THEME***

**Elaboration de matériaux composites polymères  
superabsorbants/additifs et étude leurs performances, pour une  
application dans les produits d'hygiène**

Soutenu publiquement le 30/04/2019, devant le jury composé de :

M. K. DAOUD	Professeur USTHB / FGM	Président
M <sup>me</sup> H. FERFERA	Professeur USTHB/ FCH	Directrice du mémoire
M. Z. BENABDELGHANI	Professeur USTHB / FCH	Examineur
M. A.HADJ SADOK	Professeur USD / Blida	Examineur

## **Remerciements**

*Tout d'abord je remercie le bon Dieu qui m'a donné la force et le courage pour persévérer dans la voie de la réussite et m'a guidé vers le chemin du savoir et de la réussite.*

***J'adresse mes vifs remerciements à :***

*Monsieur S.DJADOUN, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire des matériaux polymères de la faculté de chimie de l'USTHB tout au long de ce travail.*

*A Ma Directrice de mémoire **Madame FERFERA Hafida**, professeur à l'USTHB, pour avoir acceptée de m'accompagner tout au long de ma formation, pour ses conseils avisés et les orientations techniques qu'elle m'a donnée, pour les efforts et la patience dont elle a fait preuve durant toutes ces années pour faire aboutir ce travail, pour son entière disponibilité et sa rigueur dans le travail, pour tout ce qu'elle m'a appris, recevez Madame l'assurance de ma sincère reconnaissance et de mon profond respect.*

*A Monsieur K. DAOUD, professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de juger mon travail, vous me faites le très grand honneur d'être membre de ce jury.*

*A Monsieur Z. Benabdelghani, professeur à l'USTHB, pour avoir participé à ce jury et d'en être l'examineur Veuillez trouver ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.*

*A Monsieur A.HADJ SADOK, Maitre de conférences à l'USDB, je suis très honorée que vous ayez accepté d'être membre de ce jury recevez ma sincère gratitude.*

*Je n'oublie pas de remercier l'équipe du laboratoire de la SARL HAYAT DHC (Service de contrôle de qualité) pour leur aide dans la réalisation des différentes manipulations, leur gentillesse et leur soutien effectif durant toute cette période.*

*Je voudrais également remercier tout particulièrement mes parents pour leur soutien et leurs encouragements durant ces années de formation qu'ils trouvent ici toute mon affection et ma gratitude.*

## *Sommaire*

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Revue bibliographique.....</b>	<b>7</b>
<b>I-1. Notion d'hydrogels et de polymères superabsorbants .....</b>	<b>8</b>
<b>I-2. Classification des hydrogels .....</b>	<b>8</b>
<b>I-2.1. Classification basée sur le type de réticulation .....</b>	<b>9</b>
<b>I-2.2. Classification basée sur la structure chimique du polymère .....</b>	<b>9</b>
<b>I-2.2.1. Hydrogel non-ionique (neutre) .....</b>	<b>9</b>
<b>I-2.2.2. Hydrogel ionique (polyélectrolyte) .....</b>	<b>10</b>
<b>I-2.3. Classification basée sur la source des polymères .....</b>	<b>10</b>
<b>I-2.3.1. Hydrogels à base de polymères naturels (biopolymères) .....</b>	<b>10</b>
<b>I-2.3.2. Hydrogels à base de polymères synthétiques .....</b>	<b>11</b>
<b>I-2.3.3. Hydrogels hybrides.....</b>	<b>11</b>
<b>I-2.3.3.1. Hydrogels (polymères superabsorbants) greffés .....</b>	<b>12</b>
<b>I-2.3.3.2. Hydrogels (polymères superabsorbants) composites .....</b>	<b>13</b>
<b>I-3. Paramètres affectant les propriétés d'absorption.....</b>	<b>13</b>
<b>I-3.1. Degré de réticulation .....</b>	<b>13</b>
<b>I-3.2. Structure chimique du polymère .....</b>	<b>13</b>
<b>I-3.3. Stimulants environnementaux .....</b>	<b>14</b>
<b>I-3.4. Granulométrie et structure poreuse des hydrogels .....</b>	<b>14</b>
<b>I-4. Caractéristiques requises d'un matériau hydrogel .....</b>	<b>15</b>
<b>I-5. Domaines d'applications des hydrogels (polymères superabsorbants).....</b>	<b>15</b>
<b>I-6. Application des hydrogels dans les produits absorbants d'hygiène .....</b>	<b>16</b>
<b>I-6.1. Conception des couches jetables pour bébés .....</b>	<b>16</b>
<b>I-6.2. Mécanisme d'absorption du liquide dans le SAP .....</b>	<b>17</b>
<b>I-6.3. Amélioration de l'absorption sous charge (AUL).....</b>	<b>18</b>
<b>I-6.3.1. Réticulation du noyau .....</b>	<b>18</b>
<b>I-6.3.2. Réticulation de surface .....</b>	<b>18</b>
<b>I-6.4. Test de fluide pour les polymères superabsorbants .....</b>	<b>19</b>
<b>I-7. Généralités sur les matériaux utilisés .....</b>	<b>20</b>
<b>I-7.1. Chitosane .....</b>	<b>20</b>

I-7.1.1. Source et structure chimique .....	20
I-7.1.2. Propriétés et applications.....	21
I-7.2. Hydrogel de polyacrylamide (PAAm) .....	21
I-7.2.1. Structure, propriétés et applications .....	21
I-7.2.2. Formation d'hydrogel PAAm ionique.....	22
I-7.3. Tensioactif Triton X100 .....	23
I-7.4. Zéolithe.....	24
I-7.4.1. Structure .....	24
I-7.4.2. Cas particulier des faujasites X et Y .....	25
I-7.4.3. Propriétés et applications des zéolithes de type NaY .....	27
I-7.5. Diatomite .....	28
I-7.5.1. Origine et structure chimique .....	28
I-7.5.2. Propriétés physico-chimiques et applications .....	30
Références bibliographiques .....	31
<b>Chapitre II : Matériels &amp; Méthodes .....</b>	<b>39</b>
II-1. Matériels .....	40
II-2. Synthèses des hydrogels superabsorbants greffés et leurs composites .....	42
II-2.1. Synthèse des polymères superabsorbants greffés en absence du tensioactif .....	43
II-2.1.1. Procédure de synthèse.....	43
II-2.1.2. Purification et séchage des hydrogels synthétisés .....	43
II-2.1.3. Hydrolyse alcalin .....	44
II-2.2. Synthèse des polymères superabsorbants en présence du tensioactif.....	44
II-2.3. Synthèse des hydrogels superabsorbants composites .....	44
II-2.3.1. Synthèse en absence du Triton X-100 .....	44
II-2.3.2. Synthèse en présence du Triton X-100 .....	45
II-2.4. Synthèse du polyacrylamide réticulé simple (PAAm).....	46
II-3. Tamisage des hydrogels synthétisés .....	46
II-4. Méthodes de caractérisation et instrumentations .....	47
II-4.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier .....	47
II-4.2. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	47
II-4.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	48
II-5. Mesures des capacités d'absorption et de rétention.....	48
II-5.1. Mesures des capacités d'absorption libre (CAL) et de rétention (CRC) .....	48

II-5.2. Mesure de la capacité d'absorption sous charge (AUL).....	50
II-6. Application dans le domaine hygiène corporelle: couches pour bébés .....	51
II-6.1. Préparation des couches avec des composites .....	52
II-6.2. Tests de performances des couches .....	52
II-6.2.1. Test du remouillage (Rewet) des couches .....	52
II-6.2.2. Tests de capacités d'absorption et de rétention des couches .....	53
Références bibliographiques .....	54
<b>Chapitre III : Résultats &amp; Discussion .....</b>	<b>55</b>
III-1. Etude structurale et morphologique des hydrogels superabsorbants .....	56
III-1.1. Processus de formation.....	56
III-1.2. Etude structurale par spectroscopie FTIR-ATR.....	57
III-1.2.1. Cas des réseaux greffés CTS-g-PAAm .....	57
III-1.2.2. Cas des hydrogels superabsorbants compositesCTS-g-PAAm/Z .....	60
III-1.2.3. Cas des hydrogels superabsorbants compositesCTS-g-PAAm/D.....	61
III-1.3. Etude structurale par diffraction RX .....	63
III-1.3.1. Cas des hydrogels superabsorbants compositesCTS-g-PAAm/Z .....	63
III-1.3.2. Cas des hydrogels superabsorbants compositesCTS-g-PAAm/D.....	64
III-1.4. Etudemorphologique par la MEB. ....	65
III-1.4.1. Cas de la matrice (hydrogel) greffé CTS-g-PAAm.....	65
III-1.4.2. Cas des hydrogels superabsorbants composites .....	66
III-2. Etude des performances des hydrogels superabsorbants.....	69
III-2.1. Etude de l'effet du taux d'additif zéolithe dans les hydrogels composites. ....	69
III-2.1.1. Capacité d'absorption libre (CAL).....	69
III-2.1.2. Capacité de rétention par centrifugation (CRC).....	74
III-2.1.3. Capacité d'absorption sous charge (AUL).....	75
III-2.2. Etude de l'effet du taux d'additif diatomite dans les hydrogels composites.....	76
III-2.2.1. Capacité d'absorption libre (CAL).....	76
III-2.2.2. Capacité de rétention par centrifugation (CRC).....	79
III-2.2.3. Capacité d'absorption sous charge (AUL).....	79
III-2.3. Etude de l'effet du Triton X-100 sur les performances des hydrogels.....	81
III-2.3.1. Effet de la teneur en Triton X-100 dans l'hydrogel CTS-g-PAAm .....	81
III-2.3.2. Effet du Triton X-100 sur les performances des composites .....	83
III-3. Application des superabsorbants composites dans la couche bébé nouveau-né .....	85

<b>III-3.1. Remouillage (Rewet) des couches .....</b>	<b>85</b>
<b>III-3.2. Absorption et rétention des couches.....</b>	<b>86</b>
Références bibliographiques .....	89
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>94</b>

## *Liste des figures*

### *Chapitre I : Revue bibliographique*

<b>Figure I- 1</b> : Les chaines réticulées d'hydrogel (a) physiquement (b) et chimiquement (c). .....	9
<b>Figure I- 2</b> : Hydratation et gonflement des chaînes polymères réticulées. ....	18
<b>Figure I- 3</b> : Schéma de la réticulation sur la surface des particules de SAP .....	19
<b>Figure I- 4</b> : Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b). ....	20
<b>Figure I- 5</b> : Structure chimique de l'hydrogel PAAm après l'hydrolyse en milieu basique. ....	22
<b>Figure I- 6</b> : Structure chimique du Triton X-100.....	23
<b>Figure I- 7</b> : Structure des zéolithes de type A et X ou Y. ....	24
<b>Figure I- 8</b> : Unités secondaires des zéolithes de type faujasite (X ou Y) .....	25
<b>Figure I- 9</b> : Empilement des motifs sodalites et les sites cationiques dans la zéolithe NaY. ....	26
<b>Figure I- 10</b> : Structure générale de la surface des diatomites. ....	30

### *Chapitre II : Matériels & Méthodes*

<b>Figure II- 1</b> : Montage de polymérisation adopté pour la synthèse des hydrogels. ....	42
<b>Figure II- 2</b> : Répartition de la taille des particules par tamisage. ....	46
<b>Figure II- 3</b> : Tests d'absorption libre et de rétention des superabsorbants par la méthode Tea bag. ....	50
<b>Figure II- 4</b> : Test d'absorption sous charge AUL d'un matériau superabsorbant. ....	51
<b>Figure II- 5</b> : Etapes de préparation des couches en présence des additifs hydrogels composites. ....	52
<b>Figure II- 6</b> : Test de remouillage appliqué sur les couches pour bébés.....	53
<b>Figure II- 7</b> : Tests de capacités d'absorption libre (a,b) et de rétention (c) appliqués dans les couches pour bébés. ....	53

### *Chapitre III : Résultats & Discussion*

- Figure III- 1 :** Processus de formation des réseaux greffés et hydrolysés CTS-g-PAAm et leurs composites contenant des charges inorganiques zéolithe ou diatomite.....57
- Figure III- 2 :** Spectres FTIR-ATR duCTS, du PAAm réticulé, et de l'hydrogel CTS-g-PAAm. ....58
- Figure III- 3 :** Spectres FTIR-ATR des hydrogels hydrolysés PAAm et CTS-g-PAAm. ....59
- Figure III- 4 :** Spectres FTIR-ATR de la zéolithe, de l'hydrogel greffé CTS-g-PAAm et de son composite CTS-g-PAAm/Z15, ainsi que la représentation schématique des interactions..... 61
- Figure III- 5 :** Spectres FTIR-ATR de diatomite, de l'hydrogel greffé CTS-g-PAAm et de son composite CTS-g-PAAm/D15, ainsi que la représentation schématique des interactions..... 62
- Figure III- 6 :** Diffractogrammes DRX de la zéolithe, de la matrice hydrogel CTS-g PAAm et de son composite à 15 % en zéolithe. ....63
- Figure III- 7 :** Diffractogrammes DRX de la diatomite, de la matrice hydrogel CTS-g PAAm et de son composite à 15 % en diatomite. .... 64
- Figure III- 8 :** Micrographies SEM de la matrice hydrogel CTS-g-PAAm synthétisée en absence (a) et présence du Triton X-100 (b) à différents grossissements..... 65
- Figure III- 9 :** Micrographies SEM des hydrogels composites CTS-g-PAAm/Z à différents grossissements, synthétisée à différents taux (% massique) en zéolithe : (a) 10 %, (b) 20 %, (c) et (d) 15% en absence et présence du Triton X-100, respectivement. .... 67
- Figure III- 10 :** Micrographies SEM des hydrogels composites CTS-g-PAAm/D à différents grossissements, synthétisée à différents taux (% massique) en diatomite : (a) 10%, (b) 20%, (c) et (d) 15% en absence et présence du Triton X-100, respectivement. .... 68
- Figure III- 11 :** Cinétique de la capacité d'absorption libre des hydrogels superabsorbants CTS-g-PAAm et ses composites contenant l'additif Z ainsi que le SAP (BASF); dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b). .... 70
- Figure III- 12 :** (a) Capacités d'absorption libre à la saturation (CALs) des hydrogels CTS-g-PAAm et ses composites CTS-g-PAAm/Z ainsi que le SAP (BASF), dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9 % ; (b,c) Photos illustratives des échantillons saturés via la méthode « Tea bag ». .... 71
- Figure III- 13 :** Représentation schématique illustrant les points de réticulation supplémentaires ainsi que l'échange cationique dans la zéolithe en solution NaCl 0.9%. .... 73
- Figure III- 14 :** Capacités de rétention après centrifugation (CRC) des hydrogels CTS-g-PAAm, ses composites CTS-g-PAAm/Z et le SAP (BASF), dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9%..... 74

<b>Figure III- 15 :</b> Capacités d'absorption sous charge (AUL) des superabsorbants CTS-g-PAAm, ses composites CTS-g-PAAm/Z et le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h (a) et une cinétique de plus de 9 h de test. ....	76
<b>Figure III- 16 :</b> Cinétique de la capacité d'absorption libre des hydrogels superabsorbants CTS-g-PAAm et ses composites contenant l'additif D ainsi que le SAP (BASF); dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b). ....	77
<b>Figure III- 17 :</b> (a) Capacités d'absorption libre à la saturation (CALs) des hydrogels CTS-g-PAAm et ses composites CTS-g-PAAm/D ainsi que le SAP (BASF), dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9 % ; (b) Photos illustratives des échantillons saturés via la méthode « Tea bag ». ....	77
<b>Figure III- 18 :</b> Capacités de rétention après centrifugation (CRC) des hydrogels CTS-g-PAAm, ses composites CTS-g-PAAm/D et le SAP (BASF), dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9%.....	79
<b>Figure III- 19 :</b> Capacités d'absorption sous charge (AUL) des hydrogels CTS-g-PAAm, ses composites CTS-g-PAAm/D et le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h (a) et une cinétique de plus de 9 h de test. ....	80
<b>Figure III- 20 :</b> Cinétique de la capacité d'absorption libre (CAL) des hydrogels greffées CTS-g-PAAm préparés en présence de différentes compositions en Triton X-100 dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b). ....	82
<b>Figure III- 21 :</b> Capacités de d'absorption libre à saturation (CALs) et de rétention (CRC) des hydrogels greffées CTS-g-PAAm préparés à différentes compositions en Triton X-100 ainsi que le SAP (BASF), dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b). ....	82
<b>Figure III- 22 :</b> Cinétique de la capacité d'absorption libre (CAL) des hydrogels greffées CTS-g-PAAm préparés en présence de différentes compositions en Triton X-100 dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b). ....	83
<b>Figure III- 23 :</b> Capacités d'absorption libre CALs, de rétention (CRC) des hydrogels composites préparés en présence et absence du Triton X-100, du SAP (BASF), dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b).....	83
<b>Figure III- 24 :</b> Capacités d'absorption sous charge (AUL) des hydrogels composites préparés en présence et absence du Triton X-100, du SAP (BASF), testés dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 heure.....	84
<b>Figure III- 25 :</b> Les résultats des tests de remouillage des couches contenant les hydrogels composites préparés à 15% en additif Z ou D, ainsi que SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9%.....	86
<b>Figure III- 26 :</b> Les résultats des tests (a) d'absorption libre (CAL) et (b) de rétention (CRC) des couches contenant les hydrogels superabsorbants composites préparés à 15% en additif Z ou D ainsi que le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9%. ....	87

## *Liste des tableaux*

### *Chapitre I : Revue bibliographique*

<b>Tableau I- 1</b> : Nombres et positions des sites cationiques [92]. .....	27
--	----

### *Chapitre II : Matériels & Méthodes*

<b>Tableau II- 1</b> : Caractéristiques physico-chimiques du SAP commercialisé par BASF. ....	40
<b>Tableau II- 2</b> : Caractéristiques physico-chimiques de lazéolithe NaY type CBV 100. ....	41
<b>Tableau II- 3</b> : Composition chimique de la diatomite brute de Sig [1]. ....	41
<b>Tableau II- 4</b> : Conditions de synthèse des hydrogels greffés CTS-g-PAAm en absence et présence du Triton X-100 à différentes compositions x (%) <sup>(a)</sup> . ....	44
<b>Tableau II- 5</b> : Conditions de synthèse des hydrogels greffés composites en présence d'additifs zéolithe ou diatomite à différentes compositions y (%) <sup>(a)</sup> . ....	45

### *Chapitre III : Résultats & Discussion*

<b>Tableau III- 1</b> : Résultats des tests de performances dans la solution NaCl 0,9 % issus de l'application des hydrogels superabsorbants composites dans les couches bébés nouveau-né. ....	88
---	----

## *Liste des abréviations*

<b>AAm</b>	: Acrylamide
<b>AUL</b>	: Absorption sous charge
<b>CAL</b>	: Capacité d'absorption libre
<b>CALs</b>	: Capacité d'absorption libre à l'équilibre ou à la saturation
<b>CRC</b>	: Capacité de rétention après centrifugation
<b>CTS</b>	: Chitosane
<b>CTS-g-PAAm</b>	: Polymères superabsorbants greffés
<b>CTS-g-PAAm/Z</b>	: Superabsorbants composites (CTS-g-PAAm/Zéolithe)
<b>CTS-g-PAAm-T</b>	: Polymères superabsorbants greffés en présence du tensioactif (CTS-g-PAAm/TritonX100)
<b>CTS-g-PAAm/D</b>	: Superabsorbants composites (CTS-g-PAAm/Diatomite)
<b>D</b>	: diatomite
<b>DD</b>	: Degré désacétylation
<b>DI</b>	: Eau désionisée
<b>DRX</b>	: Diffraction des rayons X
<b>FTIR-ATR</b>	: Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier type de réflexion totale atténuée
<b>MBA</b>	: N, N-méthylène-bisacrylamide
<b>MEB</b>	: Microscopie électronique à balayage
<b>MM</b>	: Matrice mère (CTS-g-PAAm)
<b>MM-T/D</b>	: Superabsorbants composites en présence du tensioactif (CTS-g-PAAm-tritonX100/Diatomite)
<b>MM-T/Z</b>	: Superabsorbants composites en présence du tensioactif (CTS-g-PAAm-tritonX100/Zéolithe)
<b>PAAm</b>	: Polyacrylamide réticulé simple
<b>PSK</b>	: Persulfate de potassium
<b>SAP</b>	: Polymère superabsorbant commercial
<b>T</b>	: Tensioactif
<b>Tea bag</b>	: Méthode de test de performances d'absorption
<b>Z</b>	: Zéolithe

# *Introduction générale*

## ***Introduction générale***

Les polymères superabsorbants (SAP) ou hydrogels superabsorbants sont des réseaux tridimensionnels de chaînes polymères hydrophiles, qui ont la capacité d'absorption et de rétention de grandes quantités de fluide (eau) dans leurs structures, ce qui en fait d'excellents matériaux absorbants. Leurs applications s'étendent à des domaines variés : alimentaire, hygiène (couches bébé, produits d'hygiène féminine), cosmétique, biomédical, agriculture, pharmaceutique (systèmes de libération contrôlée), câbles électroniques, traitement des eaux polluées et d'autres champs spéciaux [1-4].

Les SAP les plus fréquemment retrouvés dans la production industrielle sont préparés à partir de polymères synthétiques d'origine pétrochimique, via le processus de polymérisation-réticulation de monomères vinyliques hydrophiles tels que l'acide acrylique (AA), l'acrylamide (AAM), et leurs dérivés de sels de sodium [5].

Outre les performances incontestables de ces hydrogels superabsorbants à base de polymères synthétiques, notamment la résistance mécanique élevée à l'état hydraté et la capacité d'absorption élevée, la majorité d'entre eux sont assez coûteux, et non biodégradables.

En effet, la biodégradabilité des matériaux bio-sourcés a suscité un intérêt croissant en réponse à des préoccupations socio-économiques et écologiques liées aux problèmes de gestion des déchets et du réchauffement climatique. Aussi, la diminution des ressources pétrolières et la hausse continue des prix justifient la recherche de solutions innovantes et économiquement prometteuses.

De plus, la grande majorité des SAP commercialisés sont disponibles dans le domaine des produits d'hygiène jetables qui seront rejetés après usage dans les décharges ou éliminés par incinération, ce qui a conduit à un impact néfaste sur l'environnement.

De ce fait, il est exigé de développer des hydrogels respectueux de l'environnement constitués partiellement ou totalement de polymères issus de ressources renouvelables.

Dans ce contexte, l'utilisation de polymères naturels, particulièrement les polysaccharides en remplacement aux polymères synthétiques, dans la production des SAP a suscité une grande importance. En effet, les polysaccharides, d'origine végétale ou bactérienne, offrent de nombreux avantages face aux polymères synthétiques, ils sont renouvelables non-toxiques, biocompatibles et biodégradables. Ces caractéristiques intrinsèques élargissent le champ d'application de leurs hydrogels pouvant aller de l'emballage aux implants médicaux biorésorbables [6-8].

Parmi les polysaccharides, le chitosane (CTS), issu de la chitine qui est le deuxième classé en importance après la cellulose, a été largement utilisé (pur ou combiné avec d'autres polymères) dans la préparation d'hydrogels en raison de ses propriétés intéressantes, notamment la biodégradabilité, la biocompatibilité ainsi que les activités antimicrobiennes [9,10].

Bien que les avantages environnementaux de ces hydrogels naturels et leur faible coût, toutefois leur faible capacité de gonflement et leur résistance mécanique insuffisante comparativement aux polymères synthétiques demeurent des limitations majeures pour satisfaire aux exigences minimales pour diverses applications dans ce domaine. De ce fait, des recherches intensives ont été focalisées sur l'application de plusieurs approches visant à améliorer les performances de ces hydrogels SAP naturels, et à réduire leurs coûts de production.

Ces dernières années ont vu l'émergence de nombreux travaux de recherche portant sur la synthèse d'hydrogels superabsorbants hybrides via le greffage sur la charpente du polysaccharide et la copolymérisation de monomères vinyliques hydrophiles suivies par la réticulation chimique des chaînes formées [11-13]. En effet, les groupements fonctionnels hydroxyles OH présents sur le squelette des polysaccharides sont les sièges d'amorçage des réactions de greffage des monomères hydrophiles, ce qui en est fait une méthode efficace pour préparer des matériaux superabsorbants à propriétés améliorées ou ajoutées telles que la biodégradation, réduisant ainsi la dépendance des produits pétrochimiques [14-16].

Des travaux antérieurs ont montré que cette approche de greffage suivie de copolymérisation de monomères acrylamide sur la charpente du CTS puis réticulation des chaînes en propagation a permis non seulement d'améliorer les performances d'absorption et de rétention des hydrogels hybrides obtenus, mais aussi d'apporter de nouvelles fonctions bioactives[17-20].

Par ailleurs, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer la vitesse de gonflement des hydrogels superabsorbants pour des applications particulières dans les produits absorbants d'hygiène. De ce fait, une structure poreuse plus élevée peut augmenter la surface de contact entre le réseau polymère et la solution externe, ce qui facilite l'accélération du taux de diffusion du liquide. Ainsi, une approche efficace pour accroître la porosité des hydrogels et par la suite leur aptitude de gonflement rapide consiste à incorporer des tensioactifs, pouvant s'auto-assembler pour former des micelles en milieu aqueux, qui servent de modèle (template, en anglais) dans le processus de polymérisation pour former des matériaux superabsorbants de porosité améliorée [21,22].

Même si l'intérêt des polymères superabsorbants n'est plus à prouver, leur développement est aujourd'hui limité par leur fragilité mécanique en raison de leurs propriétés d'absorption d'eau

(typiquement 90% en masse). Néanmoins, pour un certain nombre d'applications évoquées précédemment, des matériaux plus résistants s'avèrent nécessaires. Pour pallier cet inconvénient, différentes stratégies ont été adoptées telles que l'élaboration d'hydrogels (nano)-composites en présence de (nano)-renforts inorganiques [23-25].

Dans cette visée, nous avons **dans une première étape**, synthétisé les hydrogels hydrolysés chitosane-greffé-poly (acrylamide) [CTS-g-PAAm] en présence et en absence du tensioactif Triton X-100 à différentes compositions.

Deux autres séries d'hydrogels superabsorbants composites ont été également réalisées par voie *in situ*, en présence d'additifs inorganiques microporeux, à savoir la zéolithe ou la diatomite, qui ont été ajoutés séparément à différents taux lors de la formation des réseaux.

Il est attendu que la structure poreuse particulière de ces additifs permettra une diffusion et une pénétration rapides des fluides dans les réseaux composites formés, améliorant ainsi leurs performances. Aussi, ils sont adaptés pour de nombreuses applications, notamment l'usage et la fabrication de produits d'hygiène.

Ces matériaux ont été également hydrolysés pour aboutir à des hydrogels superabsorbants ayant des propriétés ampholytiques. Ils ont été caractérisés par différentes techniques, à savoir la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier de type réflexion totale atténuée (FTIR-ATR), la diffraction des rayons X (DRX), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

**Dans une seconde étape**, l'étude a été focalisée sur l'influence des compositions en Triton X-100 et des additifs (zéolithe et diatomite) sur les performances des superabsorbants élaborés à travers des mesures de capacités d'absorption libre (CAL), de rétention après centrifugation (CRC), d'absorption sous charge (AUL). Ces tests ont été menés dans deux fluides conventionnels : l'eau désionisée et la solution saline physiologique (NaCl 0,9 %).

**Dans une dernière étape**, nous avons prospecté l'application éventuelle des hydrogels superabsorbants composites dans les produits d'hygiène, en l'occurrence les couches pour bébés, via des tests standards de remouillage, d'adsorption et de rétention.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le **chapitre I** est consacré à une synthèse bibliographique sur les hydrogels, les biopolymères particulièrement le chitosane, les additifs inorganiques type zéolithe et diatomite, que nous avons utilisés dans cette étude.

Le **chapitre II** présente le matériel, les méthodes de synthèse et les différentes techniques de caractérisation et les tests de performances (d'absorption et de rétention) ainsi que les tests de l'application des matériaux composites sélectionnés dans les couches pour bébés.

Dans le **chapitre III**, l'ensemble des résultats des différentes techniques d'analyse et des tests de performances sera exposé et discuté.

Une **conclusion générale** présente les résultats de manière synthétique et les perspectives qui en découlent.

### ***Références bibliographiques***

- [1] Y.Zheng, A.Wang, *Superadsorbent with three-dimensional networks: From bulk hydrogel to granular hydrogel*.European Polymer Journal, 72, 661-686, **2015**.
- [2]MJ. Zohuriaan-Mehr, H.Omidian,S. Doroudiani, K.Kabiri, *Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials*.Journal of Materials Science, **2010**, 45, 5711–5735.
- [3] F. Ullah, MBH. Othman, F. Javed,A. Zulkifli, H. Md. Aki, *Classification, processing and application of hydrogels*. Materials Science and Engineering, **2015**,57, 414-433.
- [4] AH. Shalla, MA. Bhat, Z.Yaseen, *Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes*. Journal of Environmental Chemical Engineering,**2018**, 6(5), 5938-5949.
- [5] PM.Pakdel, SJ.Peighambardoust, *acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment*. Journal of Environmental Management, **2018**,217, 123-143.
- [6] H.Tang, H.Chen,B.Duan,A.Lu,L.Zhang, *Swelling behaviors of superabsorbent chitin/carboxymethylcellulose hydrogels*.Journal of Materials Science, **2014**, **49**, 2235-2242.
- [7]S.Thakur, B.Sharma, A.Verma, J.Chaudhary, VK.Thakur,*Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications*.Journal of Cleaner Production, **2018**,198, 143-159.
- [8]PN. Dave, A.Gor, *Natural Polysaccharide-Based Hydrogels and Nanomaterials: Recent Trends and Their Applications*. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, 2018, 36-66.
- [9] C. Michelly,G. Pellá, MK. Lima-Tenório, ET.Tenório-Neto, MR. Guilherme, AF. Rubira, *Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications*. Carbohydrate Polymers, **2018**, 196, 233-245.

- [10] Z.Shariatinia, AM.Jalali, *Chitosan-based hydrogels: Preparation, properties and applications*. International Journal of Biological Macromolecules, **2018**, 115, 194-220.
- [11]H. Ferfera-Harrar, D. Berdous, T. Benhalima, *Hydrogel nanocomposites based on chitosan-g-polyacrylamide and silver nanoparticles synthesized using Curcuma longa for antibacterial applications*. Polymer Bulletin, **2017**, 105(1), 1025-1042.
- [12]H.Gharekhani, A.Olad,A. Mirmohseni,A.Bybordi,*Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and rice husk ash: synthesis, characterization, and swelling kinetic studies*. Carbohydrate Polymers,**2017**, 168, 1–13.
- [13]C.Spagnol,FHA.Rodrigues,AGB.Pereira,AR.Fajardo,AF.Rubira,EC.Muniz. *Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers*. Cellulose,**2012**, 19, 1225–1237.
- [14] M.Zeng,Z.Feng,Y.Huang,J.Liu,J.Ren, Q.Xu,L.Fan.*Chemical structure and remarkably enhanced mechanical properties of chitosan-graft-poly(acrylic acid)/polyacrylamide double-network hydrogels*. Polymer Bulletin,**2017**, 74, 55–74.
- [15] A.Pourjavadi,H.Ghasemzadeh,H.Hosseinzadeh,*Preparation and swelling behaviour of a novel anti-salt superabsorbent hydrogel based on kappa-carrageenan and sodium alginate grafted with polyacrylamide*. E-Polymers, **2004**, 4,275–287.
- [16] C.Spagnol,FHA.Rodrigues,AGB.Pereira,AR.Fajardo,AF.Rubira,EC.Muniz,*Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers*. Cellulose,**2012**, 19, 1225–1237.
- [17]H.Ferfera-Harrar,N.Aouaz,N.Dairi, *Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/carboxymethylcellulose superabsorbent composites for wastewater purification I: synthesis and properties*. Polymer Bulletin, **2016**, 73,815–840.
- [18]S.Saber-Samandari,M.Gazi,E.Yilmaz ,*UV-induced synthesis of chitosan-g-polyacrylamide semi-IPN superabsorbent hydrogels*. Polymer Bulletin, **2012**, 68, 1623–1639.
- [19] G.He, W.Ke,X.Chen, Y.Kong,H. Zheng,Y.Yin,W.Cai ,*Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels*. Reactive and Functional Polymers,**2017**, 111, 14–21.
- [20]A. Pourjavadi, G. R. Mahdavinia, *Superabsorbency, pH-Sensitivity and Swelling Kinetics of Partially Hydrolyzed Chitosan-g-poly(Acrylamide) Hydrogels*.Turkish Journal of Chemistry, **2006**, 30, 595- 608.
- [21]M.Tally, Y.Atassi, *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, **2016**.

- [22]T. Benhalima, H. Ferfera-Harrar, D. Lerari, *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, **2017**, 105, 1025-1042.
- [23] K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, S. Doroudiani, *Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites*. Polymer Composites, **2011**, 32, 277-289.
- [24]H. Ferfera-Harrar, N. Aiouaz, N. Dairi, A. S. Hadj-Hamou, *Preparation of chitosan-g-poly(acrylamide)/montmorillonite superabsorbent polymer composites: Studies on swelling, thermal, and antibacterial properties*. Journal of Applied Polymer Science, **2014**, 131 (1), 39747.
- [25]J.F.Mukerabigwi,S.Lei, , H. Wang,S.Luo, X. Ma,J. Qin,X.Huang,Y.Cao, *Synthesis and properties of a novel ecofriendly superabsorbent hydrogel nanocomposite based on xyloglucan-graft-poly(acrylic acid)/diatomite*. RSC Advances Journal, **2015**. 5, 83732-83742.

# **Chapitre I**

*Revue bibliographique*

## **- Revue bibliographique -**

Dans ce premier chapitre, nous présentons les éléments bibliographiques permettant de mieux appréhender les classes particulières de matériaux polymères, hydrogels, et inorganiques. Cette synthèse bibliographique fait aussi état de l'application escomptée des hydrogels superabsorbants composites élaborés dans le domaine des produits hygiéniques absorbants.

### **I-1. Notion d'hydrogels et de polymères superabsorbants [1-4]**

**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.

**Les polymères superabsorbants** désignés par SAP (en anglais, superabsorbent polymer) 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 [5-7]. 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.

**Le phénomène de gélification** peut être déclenché par différentes méthodes [8-11].

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

### **I-2. Classification des hydrogels**

Les hydrogels peuvent être classés selon leurs types de réticulation, méthode de préparation, origine, et charges ioniques [12-14].

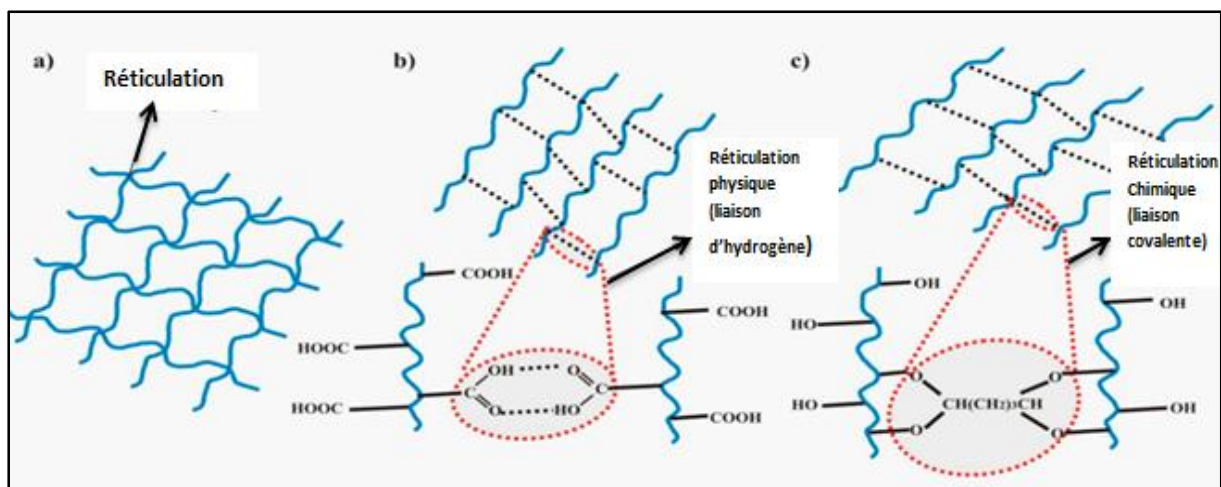
### I-2.1. Classification basée sur le type de réticulation

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<sup>-1</sup>) 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 inter-moléculaires dues à des liaisons faibles réversibles (énergie entre 1 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup>: 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).

### I-2.2. Classification basée sur la structure chimique du polymère

Les hydrogels peuvent être classés principalement en deux groupes:

#### I-2.2.1. Hydrogel non-ionique (neutre)

La présence des groupements hydrophiles (tels que -OH, CONH<sub>2</sub>, -COOH, -SO<sub>3</sub>H) 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

en 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.

#### **I-2.2.2. 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 groupement qui vont se dissocier en réseau polymérique chargé et contre-ions libres [15,16].

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-2.3. Classification basée sur la source des polymères**

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

##### **I-2.3.1. Hydrogels à base de polymères naturels (biopolymères)**

Le terme biopolymère est utilisé pour désigner deux réalités distinctes : l'origine de la ressource (biosourcé) et la gestion de la fin de vie (biodégradable et compostable). Il englobe les trois catégories suivantes [17-19]:

- i.) **Agro-polymères:** extraits directement de la biomasse. Les polysaccharides sont les polymères les plus utilisés (ex : cellulose, lignine, chitosane). D'autres familles sont à citer, comme celles formées à partir des protéines dérivées de tissus animaux (ex : collagène, gélatine).
- ii.) **Polymères microbiens:** issus de la fermentation par des micro-organismes. Le polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de bactéries.

iii.) **Polymères synthétiques issus de monomères bio-dérivés.** Ces derniers sont produits par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables. Le plus connu est le PLA (acide polylactique) et les polyesters.

Les domaines applications des matériaux à base de biopolymères sont identifiés par rapport à leurs propriétés spécifiques qui sont :

**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.

**d. Biorésorbabilité** c'est la capacité d'un biopolymère à se décomposer dans l'organisme humain en libérant des molécules assimilables. Il est par la suite remplacé par un tissu vivant.

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 [20-24].

### **I-2.3.2. 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) [25-27].

### **I-2.3.3. Hydrogels hybrides**

Ce type d'hydrogels se réfère à une classe dans laquelle deux composants appartiennent à deux classes distinctes comme les polymères organiques et (nano)-particules inorganiques (argileuses, métalliques, ect..) ou mélange de polymères naturels (pour leur biocompatibilité et biodegradabilité) et synthétiques (pour leur fonctionnalité). Cette approche peut aboutir à des

matériaux absorbants ayant des propriétés améliorées comparés aux composants individuels [28-32].

#### **I-2.3.3.1. Hydrogels (polymères superabsorbants) greffés**

Grâce à leurs propriétés intrinsèques remarquables, les polysaccharides constituent la partie dominante des hydrogels superabsorbants naturels. Cependant, un grand intérêt a été porté à la synthèse d'hydrogels superabsorbants mixtes regroupant un biopolymère et un polymère synthétique à travers le greffage et la copolymérisation de monomères vinyliques hydrophiles sur la charpente de polysaccharides accompagnée de la réticulation des chaînes du polymère synthétique en cours de propagation. Ce qui permet la combinaison des caractéristiques avantageuses des polymères synthétiques et naturels [33-35].

Cette méthode est la plus prometteuse et efficace pour préparer des matériaux superabsorbants dotés de propriétés améliorées ou nouvelles telles que la biodégradabilité et les fonctions bioactives, augmentant ainsi leur potentiel d'utilisation. Parmi les polysaccharides les plus utilisés nous citons l'amidon, la cellulose, kappa-carrageenan, alginate, et chitosane [36-39].

Généralement, les groupements hydroxyles OH présents sur la charpente du polysaccharide sont à l'origine du greffage et copolymérisation de monomères hydrophiles tels que l'acide acrylique, l'acrylamide, l'acrylonitrile, par la suite la formation d'hydrogels superabsorbants greffés. A titre d'exemple, les hydrogels greffés à base de chitosane (CTS) peuvent être dotés d'une activité antibactérienne, ce qui permet d'envisager des applications dans des produits hygiéniques (couches pour bébés, produits d'hygiène féminine, éponges, tampons chirurgicaux, etc.) et dans d'autres domaines spéciaux.

Il est à mentionner que la vitesse de gonflement des hydrogels superabsorbants préparés via le greffage-copolymérisation est plus grande que celle des hydrogels issus d'homo-polymérisation de monomères vinyliques en raison de la libre mobilité des chaînes greffées.

*Dans cette étude, nous appliquons ce processus pour synthétiser des hydrogels greffés. Aussi, l'utilisation de biopolymères non toxiques, biodégradables, biocompatibles et de faibles coûts et abondants dans la nature s'inscrit dans une démarche d'écoconception et est en accord avec les grands principes de la chimie verte. Dans cette visée, notre choix s'est porté sur le biopolymère chitosane. Le mécanisme de formation sera illustré dans la partie résultats et discussion.*

### **I-2.3.3.2. Hydrogels (polymères superabsorbants) composites**

Les hydrogels étant constitués en grande majorité d'eau (typiquement 90% en masse), ce sont des matériaux à la fois mous et fragiles. Or, pour certaines applications évoquées précédemment, des matériaux plus résistants s'avèrent nécessaires. A cet effet, les hydrogels composites s'inspirent d'un concept différent, qui est le renforcement du réseau polymère par des (nano)-particules inorganiques. Ces hydrogels hybrides combinent les interactions physiques réversibles entre les chaînes polymères du réseau et la surface des particules inorganiques. Celles-ci sont utilisées pour améliorer souvent les performances des matériaux composites correspondants tels que les propriétés d'absorption et de rétention, les propriétés mécaniques (module, extensibilité...), ce qui réduit les coûts de production [40- 43].

Ces matériaux composites absorbants ont connu un engouement scientifique au cours des dernières années. Ils sont d'un grand intérêt notamment pour des applications biomédicales (cartilages, tendons artificiels) où les propriétés mécaniques aux petites et grandes déformations ont une importance capitale.

Les (nano)-renforts inorganiques les plus utilisés pour préparer les hydrogels ou polymères superabsorbants (nano)-composites sont les matériaux inorganiques naturels tels que les argiles car ils sont hydrophiles, non toxiques, peu coûteux et disponibles. Parmi les additifs inorganiques incorporés dans les réseaux hydrogels les plus étudiés nous citons : montmorillonite [44-46], muscovite[47], attapulгите [48], vermiculite [49],Zéolithe [50],kaolinite [51],et diatomite[52,53].

## **I-3. Paramètres affectant les propriétés d'absorption**

Les hydrogels peuvent être conçus avec des réponses contrôlables quant au rétrécissement ou à l'expansion avec des changements dans les conditions environnementales externes.

### **I-3.1. 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).

### **I-3.2. 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.

### **I-3.3. 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 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** [54-57].

### **I-3.4. 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 $\mu$ m), microporeux (100 - 1000Å) ou nanoporeux (10 - 100Å), 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 [58-60]. 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 absorbant poreux, pourvu de gonflement rapide et dont la taille des pores peut être contrôlée en faisant varier la concentration en tensioactif, ont été développés par cette approche qui est économique et techniquement réalisable. Parmi les tensioactifs, nous citons le Triton X-100 et le sodium n-dodecyl benzenesulfonate (SDBS) qui ont été utilisés pour préparer des superabsorbants d'amidon-greffé-poly (acrylic acid) [61] et de sodium alginate-greffé-poly (acrylic acid-co-acrylamide) [62], respectivement.

#### **I-4. Caractéristiques requises d'un matériau hydrogel**

Les caractéristiques fonctionnelles d'un hydrogel idéal [5, 63] 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 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-5. Domaines d'applications des hydrogels (polymères superabsorbants)**

Les hydrogels sont à la base d'un large spectre d'applications dans de nombreux domaines technologiques, du fait de leurs propriétés réservoirs et de leur fonction barrière .Ils ont connu un développement croissant dans de nombreux domaines technologiques telles que les techniques séparatives entant que tamis moléculaires (électrophorèse, chromatographie d'exclusion stérique), agriculture (fertilisants), l'emballage alimentaire (agent de contrôle de l'humidité), la câblerie électrique et optique en tant qu'agent d'étanchéité, les produits hygiéniques (couches bébés, produits d'hygiène féminine), domaine médical et biomédical (implants en chirurgie plastique, l'ingénierie de tissus vasculaires, matériaux biomimétiques destinés à la fabrication des cornées et des cartilages), domaine pharmaceutique particulièrement dans les systèmes à libération contrôlée, traitement des eaux polluants (adsorbants de métaux toxiques, colorants) [64-73].

## **I.6. Application des hydrogels dans les produits absorbants d'hygiène**

### **I.6.1. Conception des couches jetables pour bébés [5, 63,74]**

La majorité des travaux de recherche rapportés sont consacrés à la synthèse d'hydrogels SAP pourvu d'une forte capacité de gonflement alors que le taux ou vitesse de gonflement est d'une importance primordiale pour certaines applications telles que les produits d'hygiène corporelle qui représentent à elles seules 80-85% des parts de marché.

La conception des produits sanitaires absorbants, dont les couches jetables pour bébés représentent les plus grands pourcentages, a subi des modifications importantes depuis le début des années 1960. En effet, les exigences actuelles pour les matériaux polymères absorbants destinés à être appliqués dans les produits hygiéniques sont complexes: une absorption instantanée des liquides, une importante rétention et un très faible remouillage sont nécessaires. Les principaux composants d'un matériau absorbant sont le support fibreux cellulosique renforcé par un polymère superabsorbant (SAP) dispersé sous forme de poudre.

Bien que ce support est capable d'avoir une absorption efficace et instantanée, mais sa rétention est plutôt faible. Son réseau fibreux n'est pas assez élastique et, au mouillé, il tend à s'effondrer, dans ces conditions sa résistance mécanique est négligeable. Le polymère SAP joue un rôle décisif dans la gestion du liquide dans le noyau absorbant des produits d'hygiène. Son principal avantage est sa capacité à absorber et à immobiliser les liquides de façon complète et permanente.

Il est essentiel que le liquide absorbé par le SAP soit fortement retenu, et que ce niveau de rétention doit être maintenu même si le SAP est soumis à une charge.

Les couches pour bébés contiennent le polymère superabsorbant SAP, particules de polyacrylate de sodium réticulé (présent également dans les lingettes pour bébés), qui a une meilleure capacité d'absorption d'eau par rapport aux absorbants conventionnels (coton ou à la pâte à papier) atteignant jusqu'à huit cent fois son poids en eau.

Le SAP a considérablement amélioré les performances de ces dernières. Jusqu'au début des années 1980, environ 70 g de pâte à papier a été utilisé en tant que noyau d'absorption. Plus tard, le poids de base a été réduit à 40 g par l'introduction d'un polymère superabsorbant.

L'utilisation du SAP a fourni les avantages suivants:

- Une forte capacité d'absorption / L'absence de fuite, en particulier l'absence de fuite de côté.
- La prévention de l'érythème fessier.
- Le confort et pas d'accumulation de chaleur.
- Taille fine et un bon ajustement pour le contour du corps.

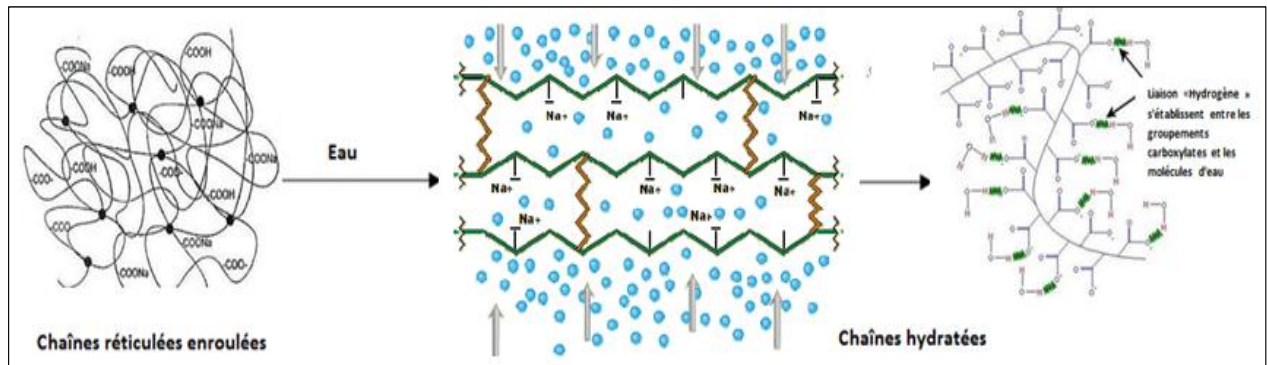
### I.6.2. Mécanisme d'absorption du liquide dans le SAP

Selon le processus de fabrication et les matériaux utilisés, le taux de gonflement des SAP varie de la fraction de minute à l'heure [5, 63,74-76]. 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 leur état initialement enroulé, montré en **figure I-2**. 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.

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  $\text{COO}^-$ , 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 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, **figure I-2**. 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- 2 :** Hydratation et gonflement des chaînes polymères réticulées.

### I.6.3. Amélioration de l'absorption sous charge (AUL) [5, 63,74]

Historiquement, il est connu que les SAP de faible réticulation interne ont tendance à présenter des capacités de gonflement élevées mais une mauvaise capacité d'absorption sous charge (pression) en anglais absorption under load (AUL).

#### I.6.3.1. Réticulation du noyau

Cette réticulation a lieu durant la phase de synthèse de l'hydrogel superabsorbant. L'amélioration de la capacité de gonflement de SAP par diminution de la densité de réticulation du noyau, est limitée par l'augmentation de la teneur en polymère extractible du gel. En effet, si la concentration d'un polymère superabsorbant est trop élevée, l'efficacité de son utilisation diminue en raison du phénomène de blocage de gel qui empêche l'écoulement du fluide ajouté lorsque le polymère superabsorbant est gonflé, qui sera relargué (fuite) à travers les couches.

De même, l'augmentation de la capacité de gonflement entraînerait une diminution de l'absorption de liquide lorsque le SAP est soumis sous charge comme par exemple un bébé assis sur sa couche. De ce fait, lorsqu'une pression est appliquée sur le SAP, le liquide n'est pas absorbé efficacement dans ces zones. Par conséquent, l'augmentation de la capacité de gonflement par la diminution du réticulant du noyau entraîne une diminution globale de la capacité sous charge.

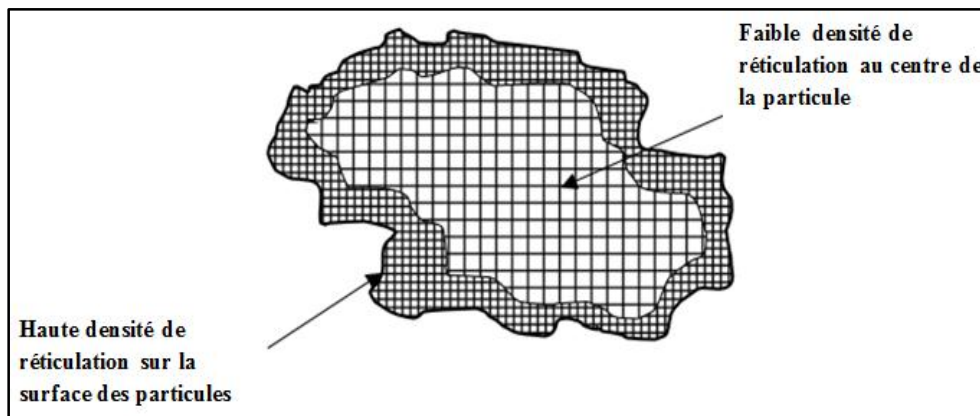
#### I.6.3.2. Réticulation de surface

L'amélioration de la résistance du gel et l'absorption d'eau sous charge (AUL) d'un SAP a été atteinte en faisant une réticulation supplémentaire de la surface des particules comme étape finale du processus de préparation. Le résultat de ce processus est une augmentation de la densité de la réticulation sur la surface des particules donnant ce qui peut être décrit comme une particule noyau-coquille, comme illustré à la **figure I-3**. Le noyau de la particule est le polymère légèrement réticulé et la coque représente la densité de réticulation supérieure sur la surface. Cela a permis de développer des produits ultra-minces.

Cette réticulation en surface est appliquée aux particules de SAP séchées, broyées finement en utilisant une solution de réticulant, puis elles sont séchées par chauffage.

Le réticulant possède au moins deux groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupements carboxyles du SAP poly (acide acrylique partiellement neutralisé), tels que la glycérine.

Actuellement, les couches jetables connaissent plusieurs développements technologiques à travers l'amélioration des performances du SAP, élaboration de nouveaux matériaux (cellulose réticulée appelée fibre bouclée, les fibres de polyéthylène/polypropylène fusionnées thermiquement, ect...) qui transportent l'eau efficacement et séparément; et de la conception d'un design révolutionnaire.



**Figure I- 3 :** Schéma de la réticulation sur la surface des particules de SAP

#### **I.6.4. Test de fluide pour les polymères superabsorbants**

Les fluides corporels tels que l'urine contiennent des ions, y compris ceux du sodium  $\text{Na}^+$ , qui réduisent la capacité de gonflement d'un superabsorbant de dix fois moins par rapport à l'eau pure. Ceci est dû à l'effet défavorisant de la force ionique (concentration des ions) du milieu gonflant sur les propriétés d'absorption des hydrogels. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les couches bébés contiennent jusqu'à 15 g de SAP alors que 5 g sont suffisants pour absorber un litre d'eau pure. Afin de simuler de manière plus précise l'application d'un SAP dans les couches, il est testé dans une solution saline physiologique NaCl à 0,9 %, habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques.

Par ailleurs, pour obtenir des produits hygiéniques performants, les fabricants ont favorisé certaines méthodes de distribution du polymère superabsorbant dans le noyau absorbant.

Ainsi, une répartition à la surface est utilisée pour réduire les fuites et les effets de remouillage; par contre une distribution dans le fond du noyau est préférée pour améliorer la rétention du produit.

Dans cette dernière partie de revue bibliographique, réalisée en préambule à ce travail de mémoire portant sur l'élaboration d'hydrogels greffés (superabsorbants) et leurs composites, nous décrivons particulièrement les généralités essentielles (l'origine, les propriétés physico-chimiques, structurales et les domaines d'usage) d'un polysaccharide qui est le chitosane, d'un polymère synthétique qui est le poly(acrylamide), d'un tensioactif Triton X-100, ainsi que deux additifs inorganiques impliqués au long de ce travail qui sont la diatomite et la zéolithe.

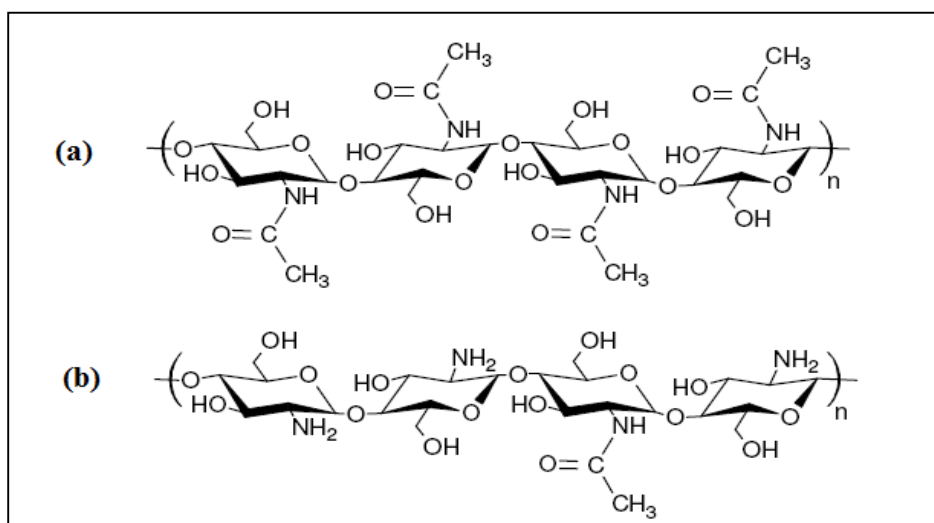
## I-7. Généralités sur les matériaux utilisés

### I-7.1. Chitosane

#### I-7.1.1. Source et structure chimique [77-79]

Le chitosane (CTS) est un polysaccharide linéaire formé d'unités D-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques et de N-acétyl-D-glucosamine. Le CTS est un dérivé de la chitine, le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose. La chitine est la composante principale d'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamards, ...), des cuticules des insectes.

Le CTS est obtenu par la N-désacétylation partielle d'un de la chitine. La **figure I-4** représente leurs structures chimiques. Il est caractérisé par un degré de désacétylation (DDA), défini comme étant le nombre d'unités D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités. Ce paramètre influe fortement sur ses propriétés physico-chimiques (masse, viscosité, solubilité...).



**Figure I- 4 :** Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b).

### **I-7.1.2. Propriétés et applications**

Le chitosane est insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines concentrées ou diluées et dans les solvants organiques les plus courants. Sa solubilisation peut être obtenue par protonation de ses groupements amine dans les acides dilués.

Il est considéré comme une polyamine (pKa intrinsèque est de 6,5) dont les propriétés dépendent étroitement du pH du milieu. Dans une solution acide diluée, ( $2 < \text{pH} < 6$ ) le CTS est soluble et se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité en charge  $\text{NH}_3^+$  en raison de la protonation des groupements  $\text{NH}_2$ . Ses chaînes se trouvent alors en conformation totalement étendue, due à la génération de forces électrostatiques répulsives entre ses charges.

A  $\text{pH} > 6,5$ , le CTS précipite car ses chaînes ne comportent plus de groupements ionisés.

Le chitosane est aussi considéré comme un biomatériau très prometteur en raison de ses propriétés inhérentes telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité et la bio-activité (antimicrobienne, antifongique et anticoagulante, bioadhésif).

Ces propriétés intéressantes, en plus de son coût de fabrication peu élevé, ont permis d'entrevoir de nombreuses applications potentielles parmi lesquelles: des applications biomédicales (structures chirurgicales, peaux artificielles), médicales (membranes protectrices antiacide de la muqueuse gastrique), pharmacologique (encapsulation), ophtalmiques (lentilles de contact), industrie alimentaire (agents de floculation), en bio-emballages, en agriculture (stimulant de la croissance des plantes), traitement des eaux [80-82].

### **I-7.2. Hydrogel de polyacrylamide (PAAm)**

#### **I-7.2.1. Structure, propriétés et applications**

Parmi les hydrogels intelligents figure le polyacrylamide réticulé PAAm. Il trouve une large utilisation dans les applications biologiques et médicales, en chromatographie et en électrophorèse.

C'est un matériau électroactif biocompatible non biodégradable, dont son usage à l'intérieur du corps humain est déjà testé. En effet, il possède des propriétés très proches de celles du muscle naturel et leur mode opérationnel basé sur la diffusion d'ions est similaire à celui existant dans les tissus musculaires naturels [83,84].

L'hydrogel simple PAAm a aussi des applications en chirurgie esthétique (remplaçant de silicone), en cosmétique, produits d'hygiène, en dermatopharmacie (agent filmogène, liant, gélifiant et épaississant pour produits destinés à former un film continu sur la peau, les cheveux ou les ongles), en industrie du papier et des colorants (agent floculant et fixateur). Il est également utilisé dans la récupération du pétrole, le traitement des eaux usées.

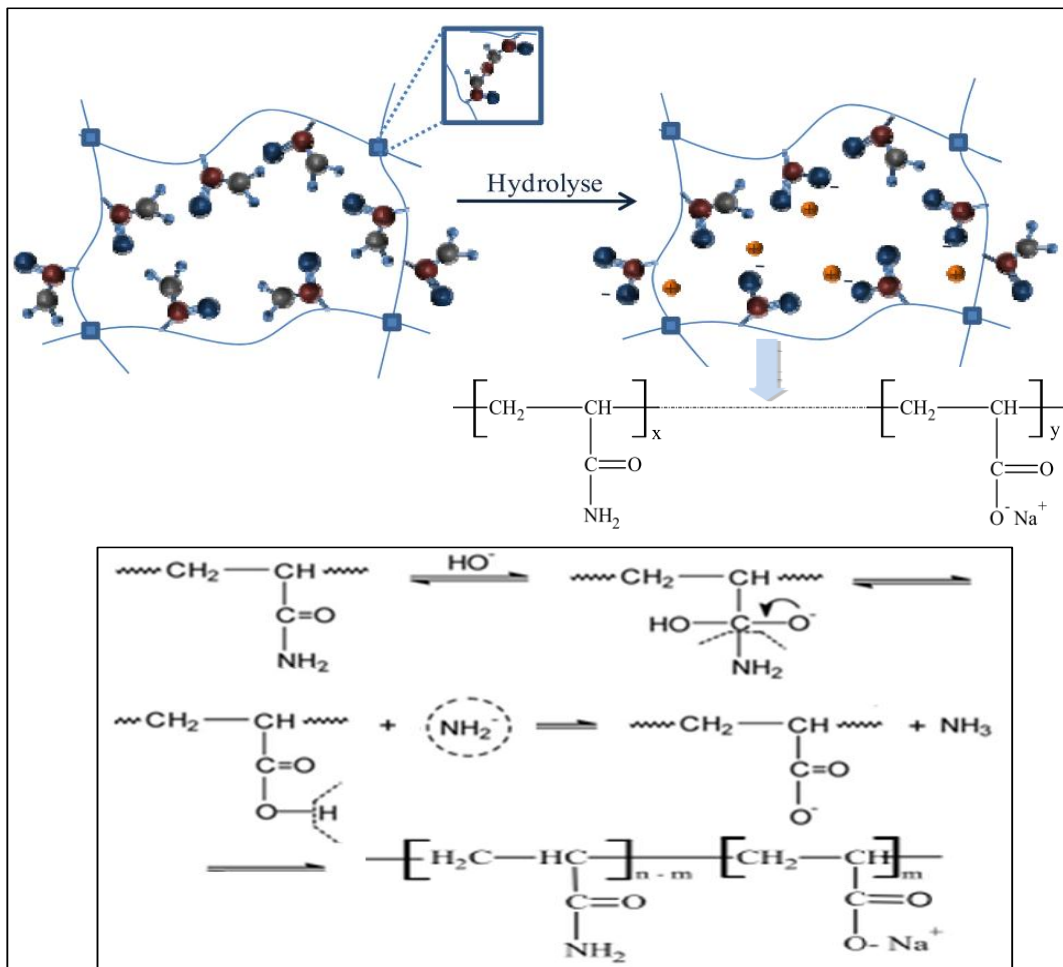
### I-7.2.2. Formation d'hydrogel PAAm ionique

Le polyacrylamide réticulé peut être hydrolysé à différents degrés en milieu basique pour former un hydrogel ionique ayant un caractère de polyélectrolyte.

Au cours de cette hydrolyse, illustré par le schéma de la **figure I-5**, les groupements amides  $\text{CONH}_2$  du PAAm sont convertis partiellement en ions  $\text{COO}^-$  avec libération du gaz ammoniac, en conduisant à un hydrogel de type polyélectrolyte [44, 85, 86].

Ainsi, les hydrogels superabsorbants hydrolysés partiellement possèdent les groupements  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COO}^-$  et  $\text{COONH}_2$ . Par conséquent, ils sont pourvus d'un caractère amphotère.

Le rapport  $\tau = y/(x+y)$ , est appelé le degré ou le taux d'hydrolyse, c'est le taux de carboxylates dans les chaînes du réseau, ses valeurs allant de  $\tau = 0$  jusqu'à 1. Généralement, l'hydrolyse du polyacrylamide ne dépasse pas typiquement un taux de 67 % dû au fait que les groupements amides bloqués entre deux groupes carboxylates voisins deviennent inactifs.



**Figure I- 5** : Structure chimique de l'hydrogel PAAm après l'hydrolyse en milieu basique.

### I-7.3. Tensioactif Triton X100 [87,88]

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui a tendance à s'agréger à l'interface, plutôt que dans le volume de la solution obtenue dans un solvant polaire ou apolaire.

Cette propriété est due à leur structure amphiphile. Il est composé de deux parties:

- Une partie hydrophile ou encore lipophile (qui n'aime pas les graisses) qui s'accroche à l'eau.
- Une partie lipophile ou encore hydrophobe qui s'accroche aux molécules organiques.

Cette dualité de structure est à l'origine de leur activité de surface, de leur micellisation et de leurs capacités de solubilisation qui rendent possibles leurs multiples applications, parmi lesquelles comme agent détergent, émulsionnant, dispersant, moussant, etc..).

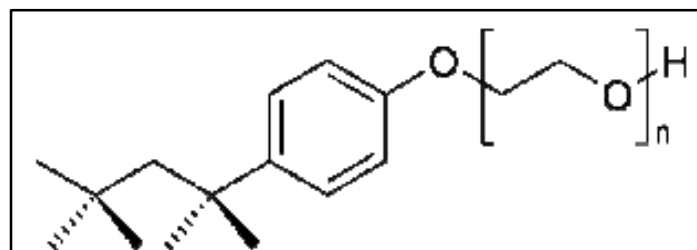
Ces structures amphiphiles peuvent être classées selon la nature de leur groupe hydrophile : les dérivés anioniques, cationiques, amphotères (molécules zwitterioniques) et non ioniques.

Les agents de surface non ioniques ne donnent pas d'ions dans l'eau, leur solubilité est due à la présence de groupements polaires. La partie hydrophobe est greffée à la tête hydrophile par des liaisons de type éther, ester, amide...etc. La tête polaire est constituée soit par des ponts oxygène, soit par des groupements hydroxyles.

Les tensioactifs non ioniques présentent plusieurs avantages tels que: une biodégradabilité, une faible sensibilité à la présence d'électrolytes, une faible sensibilité au pH, une position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur, un bon rapport coût/efficacité, une large variété des produits disponibles, une compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs, des propriétés physico-chimiques importantes.

Le Triton X-100 est un tensioactif non-ionique, illustré par la **Figure I-6**, qui se présente sous forme de liquide anhydre à 100 % de matières actives. Il s'agit d'un octylphénoxy polyéthoxyéthanol soluble en milieu aqueux et contenant en moyenne 10 moles d'oxyde d'éthylène.

Des études ont montré que l'addition du Triton X-100 dans les hydrogels tels ceux à base de chitosane et d'amidon, peut améliorer l'équilibre de gonflement de ces réseaux [89,90].



**Figure I- 6** : Structure chimique du Triton X-100.

## I-7.4. Zéolithe

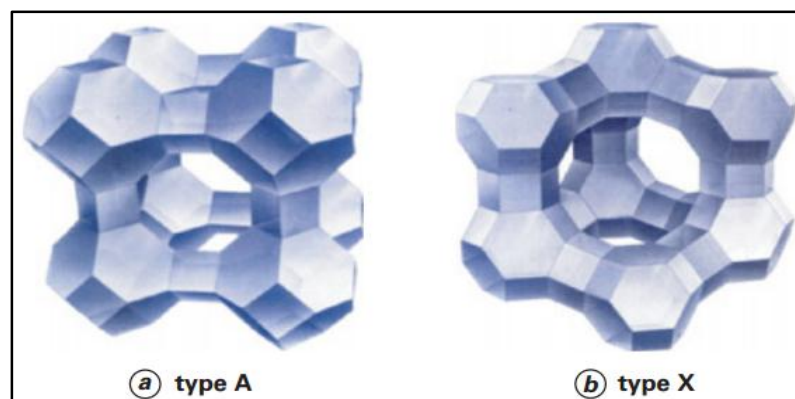
### I-7.4.1. Structure [91]

Les zéolithes (ou zéolite) sont des aluminosilicates cristallisés microporeux dont le réseau ou la charpente zéolitique basés sur un arrangement tridimensionnel d'unités élémentaires tétraédriques,  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$  liés entre eux par leurs sommets qui sont des atomes d'oxygène.

En règle générale, une zéolithe riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis que celle pauvre en aluminium est hydrophobe et adsorbe plutôt les hydrocarbures. La présence d' $\text{AlO}_4^-$  tétraédrique apporte une charge négative qui est contrebalancée par un ou plusieurs cations, le plus courant est le  $\text{Na}^+$  mais on trouve aussi  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{K}^+$ , ce qui entraîne un fort champ électrostatique sur la surface interne.

Les différents types de zéolithes, naturelles et synthétiques, offrent une large gamme de rapports Si/Al, de tailles de pores, de surfaces spécifiques, de nature de cations et/ou de métaux incorporés. Plus de 170 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiés. Les plus courants commercialisés sont les zéolithes de type A, Béta, ZSM-5, X et Y, illustrée par la **figure I-7**.

Ces enchaînements conduisent à des unités de construction complexes appelées unités secondaires, qui en s'assemblant, forment un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ou des canaux de dimensions calibrées. Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisés en adsorption (sélectivité de taille).



**Figure I- 7** : Structure des zéolithes de type A et X ou Y.

De nombreuses zéolithes sont stables au-dessus de 500 °C et dans des environnements divers (acide, alcalin, ect...) permettant ainsi leur utilisation à de multiples applications, de séchage, de purification, de séparation ou encore de catalyseurs d'oxydation ou support de catalyseurs

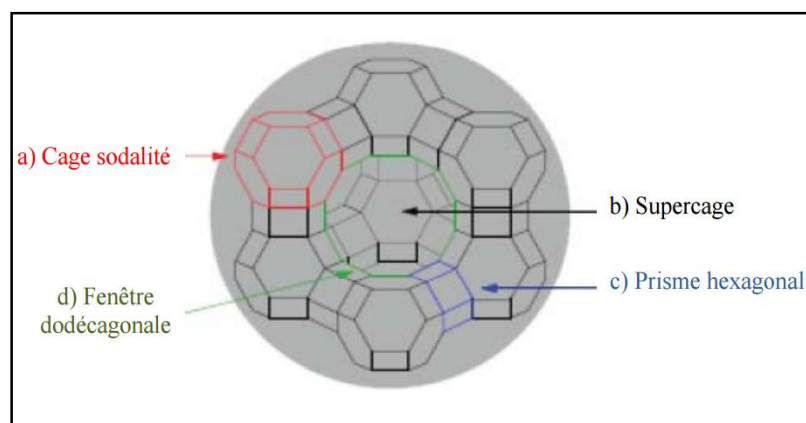
contenant des métaux). Elles sont utilisées dans l'industrie pétrochimique pour capter des composés volatiles organiques dans les fumées, séparer des isomères ou des mélanges de gaz ou pour catalyser des réactions d'alkylation ou d'hydrogénation.

#### I-7.4.2. Cas particulier des faujasites X et Y [92]

Les zéolithes faujasites possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevés, de l'ordre respectivement de 800 m<sup>2</sup>/g et de 0,34 cm<sup>3</sup>/g environ. Elles ont une bonne stabilité thermique et sont non abondantes à l'état naturel, mais de nombreuses voies de synthèse ont été développées.

Les zéolithes X et Y sont des faujasites de formule chimique générale  $M_{p/n} Si_{192-p} Al_p O_{384} rH_2O$  avec n la charge portée par le cation compensateur, p le nombre d'atomes d'aluminium et r le nombre de molécules d'eau d'hydratation, dont les charpentes ont la même topologie mais qui diffèrent par leur rapport Si/Al. Elles possèdent différentes unités secondaires, **figure I-8**, détaillées comme suit :

- **Cage sodalite** : constituée par six fenêtres carrées et huit fenêtres hexagonales. Son diamètre interne est de 0,65 nm et celui d'accès de 0,22 nm (fenêtre à 8 polyèdres). Chaque cage sodalite est liée par quatre prismes hexagonaux, sur quatre de ces huit faces hexagonales, à quatre autres cages sodalites. Elles sont accessibles aux molécules à partir des supercages en traversant une fenêtre hexagonale.
- **Supercage** : cavité délimitée par l'enchaînement particulier des cages sodalites et des prismes hexagonaux. Ce polyèdre compte vingt-six faces hexagonales et quarante-huit sommets. Il a un diamètre interne de 1,18 nm et un diamètre d'accès de 0,74 nm (fenêtre à 12 polyèdres). Chaque supercage est lié à quatre autres supercages par des fenêtres dodécagonales.
- **Prisme hexagonal** : il assure la liaison entre les cages sodalites et possède deux fenêtres hexagonales parallèles et six fenêtres carrées.



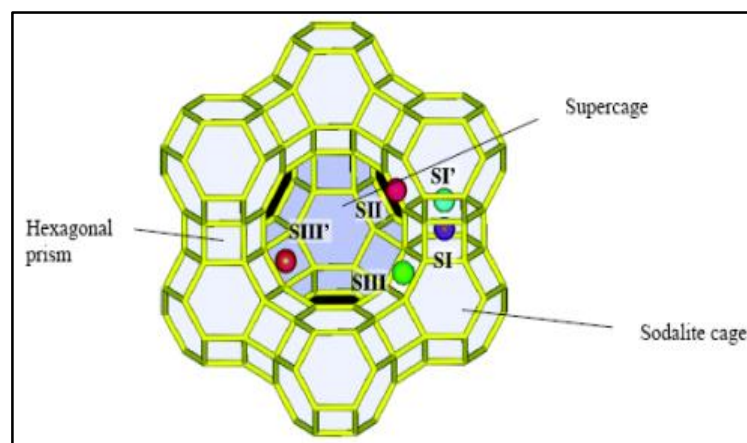
**Figure I- 8** : Unités secondaires des zéolithes de type faujasite (X ou Y).

Dans la zéolithe hydratée de type Y, utilisée dans ce travail de mémoire, les cations sont situés préférentiellement dans les supercages. Après déshydratation, ils sont localisés dans des sites bien déterminés:

- S(I) : au nombre de 16, situés dans les prismes hexagonaux. Ils sont généralement occupés par les cations qui préfèrent la coordinence la plus élevée.
- S (I') : au nombre de 32, déplacés le long de l'anneau vers la cage  $\beta$ .
- S(II) S (II') : au nombre de 32, situés sur l'axe de l'anneau à 6 oxygènes du motif sodalite non engagé dans le double anneau, le site II' est à l'intérieur du motif sodalite, le site II légèrement à l'extérieur.
- S(III) : au nombre de 48, en contact avec les faces carrées des cubo-octaèdres, occupés uniquement lorsque la teneur en Al est assez grande.

Ces sites cationiques ne peuvent tous être occupés au même moment en raison du nombre limité de cations. D'autre part, certaines configurations sont impossibles à cause d'effet répulsif entre les cations : des sites I et I' voisins ne peuvent être occupés simultanément.

Les principaux sites cationiques de la zéolithe Y dénommés S(I), S(II), S (I') et S (II') et S(III) sont présentés dans la (**figure I-9**). Le **tableau I-6** récapitule le nombre et la position des sites cationiques, ainsi que le nombre de cavités par maille élémentaire.



**Figure I- 9** : Empilement des motifs sodalites et les sites cationiques dans la zéolithe NaY.

**Tableau I- 1 : Nombres et positions des sites cationiques [92].**

Sites	Cavités	Nombre de cavités par maille	Nombre de sites par cavité	Nombre de sites par maille
I	Prismes hexagonaux	16	1	16
I'	Sodalite	8	4	32
II	Supercage	8	4	32
II'	Sodalite	8	4	32

#### **I-7.4.3. Propriétés et applications des zéolithes de type NaY [91-93]**

La synthèse de la zéolithe NaY qui s'inspire fortement des conditions naturelles repose sur la cristallisation par voie hydrothermale d'un gel d'oxydes de type  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , à des températures proches de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce gel est préparé à partir de sources de silice colloïdale sous forme de sol aqueux ou de silice amorphe et de sources d'aluminium de réactivités différentes. L'incorporation d'un structurant organique dans le gel de synthèse a permis d'obtenir une zéolithe NaY avec un rapport Si/Al plus élevé.

La détermination des conditions exactes de synthèse, par voie hydrothermale, d'une zéolithe donnée reste difficile à établir a priori, car les paramètres régissant ce type de synthèse sont nombreux (nature des précurseurs, préparation et vieillissement du gel, pH du milieu, chauffage), interdépendants et souvent difficilement contrôlables.

Grâce à la forme régulière du réseau cristallin obtenu, ces zéolithes NaY présentent des propriétés remarquables qui sont :

- Une porosité importante et parfaitement calibrée qui est liée à la structure cristalline des zéolithes, permet la séparation sélective des molécules organiques selon leur taille ;
- Un fort degré d'hydratation et de manière réversible ;
- Un taux d'échange ionique le plus élevé par rapport aux autres minéraux au contact des solutions électrolytiques ;
- Une grande stabilité thermique; permettant d'effectuer de multiples modifications structurales selon les conditions de réaction.
- Une propriété d'adsorption liée directement au volume des cages et des supercages. En effet, la prise d'eau ou d'autres espèces dans les zéolithes est appelée adsorption et fonctionne sur la base de la physisorption. La force motrice principale de l'adsorption est la surface hautement

polaire dans les pores. Cette caractéristique distingue les zéolites des autres adsorbants disponibles dans le commerce, permettant une capacité d'adsorption extrêmement élevée pour l'eau et d'autres composants polaires même à de très faibles concentrations. De plus, la taille des pores joue un rôle important, permettant ou interdisant l'entrée de molécules dans le système poreux.

Le mécanisme d'adsorption de l'eau se fait en trois étapes:

1. adsorption sur les sites hydrophiles (principalement les sites cationiques).
2. formation d'une monocouche de molécules d'eau sur les parois de la supercage via l'établissement de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du réseau.
3. Quand la monocouche est complète, remplissage des pores selon un mécanisme de condensation.

A partir de la forme Y (forme synthétique), un grand nombre de variétés de zéolithes possédant des propriétés catalytiques différentes pour d'éventuelles applications industrielles peuvent être préparées par échange du sodium par des cations, en particulier des métaux de transition.

La zéolithe Y a été employée dans diverses réactions chimiques et pétrochimiques, telles que l'isomérisation d'hydrocarbures, craquage catalytique et hydrocraquage.

### **I-7.5.Diatomite [94-96]**

#### **I-7.5.1.Origine et structure chimique**

La diatomite est aussi appelée kieselguhr, c'est une roche sédimentaire siliceuse, poreuse et friable formée entièrement ou presque de "squelettes" de diatomées. Les diatomées ou Bacillariophycées « *diatoms* » en anglais font partie des algues unicellulaires eucaryotes. Ce matériau non métallique serait une sorte d'assemblage minéral dans les sédiments naturels. Elle consiste principalement en des restes sous forme de carapaces squelettiques fossilisées formées suite à l'accumulation, par des actions environnementales à travers le temps, d'algues brunes appelées diatomées marines. Autrement dit, lorsque les plantes d'algues meurent, les coquilles s'enfoncent vers le fond. Avec le temps, des quantités larges de ces carapaces s'accumulent pour éventuellement former des diatomites. Elles sont très anciennes car les premières diatomées fossiles datent du Crétacé (120 millions d'années), microscopiques dont la taille varie de quelques  $\mu\text{m}$  à plus de  $500\mu\text{m}$  pour les plus grandes et unicellulaires.

La diatomite est également connue sous le nom de terre d'infusoire, terre diatomée, farine fossile, ou terre siliceuse. Cette matière pulvérulente est répandue abondamment dans divers dépôts à

travers le monde, dont l'Algérie. Les secrets du mécanisme de formation de cette paroi hautement ornementée qu'est le frustule, tardent à se livrer.

Le frustule des diatomées est recouvert d'une fine couche de matière organique dénommée 'organic coating' en anglais que l'on peut traduire par 'revêtement organique'. Sa présence fut très tôt supposée lors de l'examen au microscope de frustules 'nettoyés' à l'acide fluorhydrique.

La diatomite appartient à la famille des silices naturelles, c'est la forme la plus abondante de silice sur terre. Lorsqu'elle est pure, elle prend une ossature couverte presque entièrement de dioxydes de silicium de formule brute  $\text{SiO}_2$  (de leurs noms usuels, silices amorphes), dont la composition pourrait atteindre les 95 %. Mais les squelettes de base de cette matrice sont ornés de silices hydratées de formule  $(\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O})$ . Cette structure hydratée est due à des ponts hydrogène liant ses fonctions superficielles aux molécules d'eau présentes à proximité de la surface.

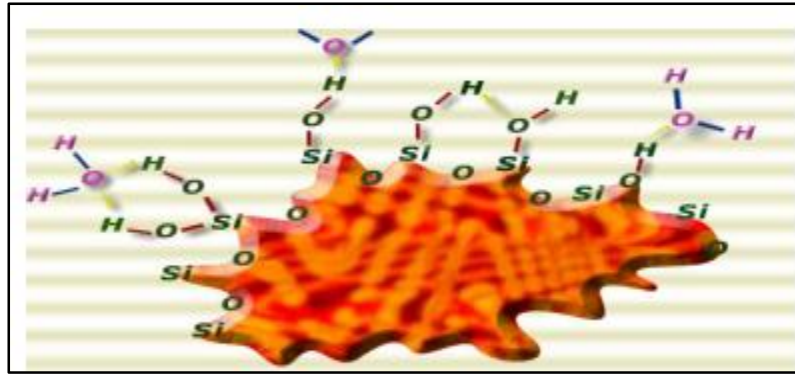
La structure de la diatomite est tout à fait complexe présentant un arrangement parsemé de canaux et de cavités, créant entre 80 à 90% de vide. De par cette inhérente porosité du squelette, la dimension des macropores avoisine les 1 ou  $2\mu\text{m}$ , celle-ci forme des couches d'un poids extrêmement léger (pouvant flotter sur l'eau, à moins que celle-ci soit saturée).

Nous pouvons distinguer entre deux types de groupements fonctionnels en surface de la silice : les groupements siloxanes (Si-O-Si) et silanols (Si-OH), représentés en **figure I-10**.

Chaque atome de Si tend à maintenir sa coordination tétraédrique en se situant au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Les tétraèdres sont tous liés entre eux par leurs sommets et en extrémité, les atomes d'oxygène sont à leurs liés à ceux d'hydrogène afin de compléter chacun sa valence libre. Des branches silanols (Si-OH), fonction chimique commune de toutes les variétés des silices, sont ainsi formées. Naturellement, ces silanols sont liés les uns aux autres par des ponts siloxanes (Si-O-Si) étalés en surface.

Ces roches de silices amorphes peuvent contenir communément des fractions d'impuretés minéralogiques, s'agissant d'argiles (telles les bentonites, kaolin), de carbonates, de quartz, de feldspath, d'oxydes minéraux (d'alcalins et alcalino-terreux) et métalliques (Fer, Aluminium).

La silice existe sous deux formes; à l'état cristallin, due à la présence du quartz cristallisé, de la cristobalite, ou de la tridymite. Elle existe aussi à l'état partiellement amorphe hydraté.



**Figure I- 10 :** Structure générale de la surface des diatomites.

### **I-7.5.2. Propriétés physico-chimiques et applications**

La diatomite requiert une combinaison unique de propriétés physico-chimiques, à savoir une bonne tenue thermique, une stabilité chimique extrême, des performances mécaniques limitées, mais une bonne souplesse, des propriétés anti-adhérentes et lubrifiantes, une isolation électrique et thermique, une faible toxicité et un faible pouvoir allergène, sa grande perméabilité, ainsi que son abrasion relativement faible.

Le champ d'applications industrielles des composés contenant des siloxanes est vaste, touchant la quasi-totalité des industries, et leur utilisation est massive dans les produits de consommation de dernières générations. Les domaines d'usage de la diatomite sont très divers, qu'il s'agisse de l'environnement, de la pharmacie (support pour des synthèses de médicaments), de la biochimie (dans les réacteurs biologiques entant que vecteurs de microorganismes appelés bio-diatomites), de l'agriculture ou du domaine de construction (L'ajout d'agrégats de diatomite sert dans l'isolation sonore ou thermique). Grâce à la présence de sites superficiels actifs en sa surface, avec l'aide de sa résistance thermique, la diatomite est efficacement employée comme support de catalyseurs dans des réactions pouvant atteindre des températures très élevées (support dans nombre de réactions en biocatalyse ou en biocapteurs comme dans l'hydrogénation et la réduction de CO<sub>2</sub> en alcanes).

Par conséquent, la structure poreuse en nid d'abeille, le caractère hydrophile, la grande disponibilité dans de nombreuses régions du monde, la stabilité chimique, le coût faible et la non-toxicité, confèrent à la diatomite des applications diverses, notamment elle peut être utilisée comme additif dans les hydrogels pour améliorer leurs propriétés d'absorption de fluide dans différents milieux gonflants.

## ***Références bibliographiques***

- [1] EM .Ahmed, *Hydrogel preparation, characterization, and applications*. Journal of Advanced Research, **2015**, 6,105–121.
- [2] N. Buchtová, *Élaboration et études physico-chimiques*, Thèse de doctorat, **2012** à Université de Nantes, IMN.
- [3] WE. Hennink, CF. Van Nostrum, *Novel crosslinking methods to design hydrogels*. Advanced Drug Delivery Reviews, **2002**, 54, 13-36.
- [4] WE. Hennink, CF. Van Nostrum, *Novel crosslinking methods to design hydrogels*. Advanced Drug Delivery Reviews, **2002**, 54, 13-36.
- [5] MJ.Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri, *Superabsorbent polymer materials*. Iranian Polymer Journal, **2008**, 17:451-477.
- [6] MJ.Zohuriaan-Mehr, H.Omidian, S.Doroudiani, K.Kabiri, *Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials*. Journal of Materials Science, **2010**, 45, 5711–5735.
- [7] R. Ahmed, K. Ali Syed, *Synthesis of Superabsorbent Polymer (SAP) via Industrially Preferred Route*. Journal of Basic & Applied Sciences, **2016**, 12, 383-387.
- [8] AK. Ekenseair, KW.Boere; SN.Tzouanas, FK.Kasper, AG.Mikos, *Synthesis and Characterization of Thermally and Chemically Gelling Injectable Hydrogels for Tissue Engineering*. Biomacromolecules, **2012**, 13, (6), 1908-1915.
- [9] Y.Zhang, C. Ji, *Electro-Induced Covalent Cross-Linking of Chitosan and Formation of Chitosan Hydrogel Films: Its Application as an Enzyme Immobilization Matrix for Use in a Phenol Sensor*. Analytical Chemistry, **2010**, 82, (12), 5275-5281.
- [10] Z.Zhao, Z.Li, Q. Xia, H.Xi, Y. Lin, *Fast synthesis of temperature-sensitive PNIPAAm hydrogels by microwave irradiation*. European Polymer Journal, **2008**, 44(4), 1217-1224.
- [11] Ž.Jovanović, A. Krklješ, J.Stojkowska, S.Tomić, B.Obradović, V.Mišković- Stanković, Z.Kačarević-Popović, *Synthesis and characterization of silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel nanocomposite obtained by in situ radiolytic method*. Radiation Physics and Chemistry, **2011**, 80(11), 1208-1215.
- [12] F.Ullah, MB.Othman, F.Javed, Z. Ahmad, H .Md Akil, *Classification, processing and application of hydrogels*. Mater. Sci. Eng. C Mater Biol. Appl. **2015**, 57:414-33.
- [13] S. Anisha, SP.Kumar, GV. Kumar, G.Garima, *Hydrogels*. International Journal of Pharmaceutical Sciences, **2010**, 4, 97-105.

- [14] J. Berger, M. Reist, JM. Mayer, O. Felt, NA. Peppas, R. Gurny. B, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical Applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2004**, 57(1), 19-34.
- [15] GR.Mahdavinia, MJ.Zohuriaan-Mehr, A.Pourjavadi, *Modified chitosan III, superabsorbency, salt- and pH-sensitivity of smart ampholytic hydrogels from chitosan-g-PAN*. *Polymers for Advanced Technologies*, **2004**, **15**,173–180.
- [16]A.Pourjavadi, R.Soleyman, GR.Bardajee, S.Ghavami, *Novel superabsorbent hydrogel based on natural hybrid backbone: Optimized synthesis and its swelling behavior*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2009**, 30, 2680-2686.
- [17] H.Mittal, S.Sinha Ray, M.Okamoto,*Recent Progress on the Design and Applications of Polysaccharide-Based Graft Copolymer Hydrogels as Adsorbents for Waste water Purification Macromol*. *Journal of Materials Engineering*, **2016**, 301, 496–522.
- [18] MR.Guilherme, FA.Aouada, AR.Fajardo, AF.Martins, AT.Paulino, MFT.Davi, AF.Rubira, EC. Muniz, *Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier*.*European Polymer Journal*, **2015**, 72,365–385.
- [19] GR.Bardajee, A. Pourjavadi, R. Soleyman, *Novel highly swelling nanoporous hydrogel based on polysaccharide/protein hybrid backbone*. *Journal of Polymer*,**2011**, 18,337-346.
- [20] MO.Aijaz, S.Haider, FS.Al-Mubaddel, R.Khan, A.Haider, AA.Alghyamah, WA.Almasry, MSJ. Khan, M. Javid, WU.Rehmanet, *Thermal-swelling and stability kinetics of chitosan based semi-interpenetrating network hydrogels*. *Fibers and Polymers*, **2017**, 18,611–618.
- [21]P.Shankar, T.Gomathi, K. Vijayalakshmi, PN. Sudha, *Comparative studies on the removal of heavy metals ions onto crosslinked chitosan-g-acrylonitrile Copolymer*. *International Journal of Biological Macromolecules*.**2014**, 67,180–188.
- [22]W.Shi, MJ .Dumont, EB. Ly, *Synthesis and properties of canola protein-based superabsorbent hydrogels*.*European Polymer Journal*, **2014**, 54,172-180.
- [23] WB .Wang, DJ. Huang, YR. Kang, AQ .Wang, *One-step in situ fabrication of a granular semi IPN hydrogel based on chitosan and gelatin for fast and efficient adsorption of Cu<sup>2+</sup> ion*. *Colloids Surf B: Biointerfaces*.**2013**, 106, 51–59.
- [24]GE.Giammanco, B.Carrion, RM .Coleman, AD. Ostrowski, *Photoresponsive polysaccharide-based hydrogels with Tunable mechanical properties for cartilage tissue engineering*.*ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8, 14423–14429.

- [25] D. Saraydın, S. Unver-Saraydın, E. Karada, E. Koptagel, O. Guven, *In vivo biocompatibility of radiation crosslinked acrylamide copolymers*; Nuclear instruments and methods in physics research. **2004**, B, 217, 281–292.
- [26] S. Kara and Ö. Pekcan, *Real time monitoring of temperature variation and optical transmission during gelation of acrylamide (AAm) at various crosslinker contents*. Composite interfaces. **2004**, 11, 67–82.
- [27] J. Krstic, J. Spasojevic, A. Radosavljevic, A. Peric-Grujic, M. Duric, Z. K. Arevic-Popovic, S. Popovic, *In vitro silver ion release kinetics from nanosilver/poly(vinyl alcohol) hydrogels synthesized by gamma irradiation*. Journal of Applied Polymer Science, **2014**, 131, 40321-40335.
- [28] H. Ferfera-Harrar, D. Berdous, T. Benhalima, *Hydrogel nanocomposites based on chitosan-g-polyacrylamide and silver nanoparticles synthesized using Curcuma longa for antibacterial applications*. Polymer Bulletin. **2017**, 105, 1, 1025-1042.
- [29] B. Boonkaew, P. Suwanpreuksa, L. Cuttle, P. M. Barber, P. Supaphol, *Hydrogels containing silver nanoparticles for burn wounds show antimicrobial activity without cytotoxicity*. Journal of Applied Polymer Science, **2014**, 131, 40215-40225
- [30] E. Feng, G. Ma, Y. Wu, H. Wang, Z. Lei, *Preparation and properties of organic–inorganic composite superabsorbent based on xanthan gum and loess*. Carbohydrate Polymers, **2014**, 111, 463–468.
- [31] J. Gjipalaj, I. Alessandri, *Easy recovery, mechanical stability, enhanced adsorption capacity and recyclability of alginate-based TiO<sub>2</sub> macrobead photocatalysts for water treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, **2017**, 5, 1763–1770.
- [32] A. I. Mekawy, M. A. El-Mokhtar, S. M. El-Shanawany, E. H. Ibrahim, *Silver nanoparticles loaded hydrogels, a potential treatment for resistant bacterial infection and wound healing*. British Journal of Pharmaceutical Research, **2016**, 14, 1-19.
- [33] H. Gharekhani, A. Olad, A. Mirmohseni, A. Bybordi, *Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and rice husk ash: synthesis, characterization, and swelling kinetic studies*. Carbohydrate Polymers, **2017**, 168, 1–13.
- [34] F. Wu, Y. Zhang, L. Liu, J. Yao, *Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste*. Carbohydrate Polymers, **2012**, 87, 2519-2525.
- [35] H. Ferfera-Harrar, N. Aouaz, N. Dairi, *Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/carboxymethylcellulose superabsorbent composites for waste water purification I: synthesis and properties*. Polymer Bulletin, **2016**, 73, 815–840.

- [36] C.Spagnol, FHA. Rodrigues, AGB. Pereira, AR. Fajardo, AF. Rubira, EC. Muniz, *Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers*. *Cellulose*, **2012**, 19,1225–1237.
- [37] M.Zeng, Z.Feng, Y.Huang, J.Liu, J.Ren,Q.Xu, L.Fan, *Chemical structure and remarkably enhanced mechanical properties of chitosan-graft-poly(acrylic acid)/polyacrylamide double-network hydrogels*. *Polymer Bulletin*, **2017**, 74:55–74.
- [38] G.He, W. Ke, X.Chen, Y. Kong, H.Zheng, Y.Yin, W.Cai, *Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels*. *Reactive and Functional Polymers*, **2017**, 111:14–21.
- [39] A.Pourjavadi, H .Ghasemzadeh, H. Hosseinzadeh,*Preparation and swelling behaviour of a novel anti-salt superabsorbent hydrogel based on kappa-carrageenan and sodium alginate grafted with polyacrylamide*. *E-Polymers*, **2004**, 4,275–287.
- [40]K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, S. Doroudiani, *Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites*. *Polymer Composites*, **2011**, 32 (2), 277-289.
- [41] C.Spagnol, FHA. Rodrigues, AGB .Pereira, AR. Fajardo, AF.Rubira, EC. Muniz, *Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid)*. *Carbohydrate Polymers*, **2012**, 87:2038–2045.
- [42]A.Bortolin, FA.Aouada, LH. Mattoso, C. Ribeiro, *Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2013**, 61, 7431–7439.
- [43] H. Ferfera-Harrar, N. Aiouaz, N. Dairi, *Synthesis and Properties of Chitosan-Graft-Polyacrylamide/Gelatin Superabsorbent Composites for Wastewater Purification*. *World Academy of Science, Engineering and Technology (WASET) International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, **2015**, 9 (7), 757–764.
- [44]H. Ferfera-Harrar, N. Aiouaz, N. Dairi, A. S. Hadj-Hamou, *Preparation of chitosan-g-poly(acrylamide)/montmorillonite superabsorbent polymer composites: Studies on swelling, thermal, and antibacterial properties*.*Journal of Applied Polymer Science*, **2014**, 131 (1), 39747.
- [45]Y.Shi, , Z.Xue, X.Wang, AQ.Wang, *Removal of methylene blue from aqueous solution by sorption on lignocellulose-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite three-dimensional cross-linked polymeric network hydrogels*. *Polymer Bulletin*, **2013**, 70, 1163-1179.

- [46] A. Bortolin, F. A. Aouada, L. H. Mattoso, C. Ribeiro, *Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2013**, 61, 7431–7439.
- [47] B. Wang, Y. Yuru Kang, A. Wang, *Synthesis, characterization and swelling properties of guar gum-g-poly (sodium acrylate-co-styrene)/ muscovite superabsorbent composites*. *Science and Technology of Advanced Materials*, **2010**, 11, 025006.
- [48] W. Wang, A. Wang, *Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties*. *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 82, 83–91.
- [49] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, *enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites*. *Journal of Environmental Sciences*, **2010**, 22, 486–493.
- [50] N. Ninan, Y. Grohens, A. Elain, N. Kalarikkal, S. Thomas, *Synthesis and characterisation of gelatin/zeolite porous scaffold*. *European Polymer Journal*. **2013**, 49, 2433–2445.
- [51] J. H. Wu, Y. L. Wei, J. M. Lin, S. B. Lin, *Preparation of a starch-graft acrylamide/kaolinite superabsorbent composite and the influence of the hydrophilic group on its water absorbency*. *Polymer International*, **2003**, 52, 1909-1912.
- [52] J. F. Mukerabigwi, S. Lei, H. Wang, S. Luo, X. Ma, J. Qin, X. Huang, Y. Cao, *Synthesis and properties of a novel ecofriendly superabsorbent hydrogel nanocomposite based on xyloglucan-graft-poly(acrylic acid)/diatomite*. *RSC Advances*, **2015**, 5, 83732-83742.
- [53] J. F. Mukerabigwi, S. Lei, L. Fan, H. Wang, S. Luo, X. Ma, J. Qin, X. Huang, Y. Cao, *Eco-friendly nanohybrid superabsorbent composite from hydroxyethyl cellulose and diatomite*. *RSC Advances*, **2016**, 6, 31607–31618.
- [54] W. Wang, A. Wang, *Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone*. *Carbohydrate Polymers*. **2010**, 80, 1028–1036.
- [55] A. Chang, *pH-sensitive starch-g-poly (acrylic acid)/sodium alginate hydrogels for controlled release of diclofenac sodium*. *Iranian Polymer Journal*, **2015**, 24, 161–169.
- [56] E. Ruel-Gariépy, A. Chenite, C. Chaput, S. Guirguis, J. C. Leroux, *Characterization of thermosensitive chitosan gels for the sustained delivery of drugs*. *International Journal of Pharmaceutics*, **2000**, 203, 89-98.
- [57] E. Ruel-Gariépy, J. C. Leroux, *In situ-forming hydrogels-review of temperature-sensitive systems*. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2004**, 58, 2, 409-426.

- [58] T. Benhalima, H. Ferfera-Harrar, D. Lerari, *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, **2017**, 105, 1025-1042.
- [59] X. Shi, Tangjie, A. Wang, *Development of a superporous hydroxyethyl cellulose based hydrogel by anionic surfactant micelle templating with fast swelling and superabsorbent properties*. Journal of Applied Polymer Science, **2015**, 132, 42027–42034.
- [60] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S.H. Woo, *A new type of chitosan hydrogel sorbent generated by anionic surfactant gelation*. Bioresource Technology, **2010**, 101, 3853–3858.
- [61] Q. Wei, *Fast-swelling porous starch-g-poly(acrylic acid) superabsorbents*. Iranian Polymer Journal, **2014**, 23, 637–643.
- [62] M. Tally, Y. Atassi, *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, issue 11, **2016**.
- [63] M.J. Zohuriaan-Mehr, *Super-Absorbents (in Persian)*. Iran Polymer Society, Tehran. **2006**, 2-4.
- [64] E. Caló, V.V. Khutoryanskiy, *Biomedical applications of hydrogels: a review of patents and commercial products*. European Polymer Journal, **2015**, 65, 252–267.
- [65] G.E. Giammanco, B. Carrion, R.M. Coleman, A.D. Ostrowski, *Photoresponsive polysaccharide-based hydrogels with Tunable mechanical properties for cartilage tissue engineering*. ACS Applied Materials & Interfaces, **2016**, 8, 14423–14429.
- [66] H.A. Essawy, M.B.M. Ghazy, F.A. El-Hai, M.F. Mohamed, *Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients*. International Journal of Biological Macromolecules, **2016**, 89, 144–151.
- [67] K. Zhong, Z.T. Lin, X.L. Zheng, G.B. Jiang, Y.S. Fang, X.Y. Mao, Z. Liao, *Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers*. Carbohydrate Polymers, **2013**, 92, 1367–1376.
- [68] A. Sannino, A. Esposito, A. De Rosa, A. Cozzolino, L. Ambrosio, L. Nicolais, *Biomedical application of a superabsorbent hydrogel for body water elimination in the treatment of edemas*. Journal of Biomedical Materials Research, **2003**, 67, 1016–1024.
- [69] M. Sadeghi, *Pectin-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems*. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, **2011**, 2, 36–40.

- [70] J.Zhang, A.Wang, *Polysaccharide-based composite hydrogels for removal of pollutants from water*. CRC Press, Boca Raton, **2015**, 89–126.
- [71] Y.Wang, W.Wang, X. Shi, A.Wang, *Enhanced swelling and responsive properties of an alginate-based superabsorbent hydrogel by sodium p-styrenesulfonate and attapulgitic nanorods*. Polymer Bulletin, **2013**, 70,1181–1193.
- [72] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K-F.Arndt, H-J. Adler, *Review on hydrogel-based pH sensors and microsensors*.Sensors, **2008**, 8, 561-581.
- [73] D. Aliouche, H. Ait-Amar, K. Lahfati, *Experimental determination and liquid absorption capacities interpretation of biotextiles with complex absorbent structure - influence of superabsorptive gel polymer*. Chemical Engineering Journal, **2001**, 81,317–322.
- [74] F. Bounouira, *les gels, aspects théoriques et applications*, thèse doctorat ,**1990** à Rabat Maroc.
- [75] M.Turakhiya Jignesh, D.Savani Hitesh, M.Patel Jainish, V.Akbari Bhavesh, G.Prajapati Neha, S.Shah Vyoma, *A review superporous hydrogel (SPH) – an approach for controlled drug delivery*. Universal Journal of Pharmacy,**2013**, 2(1), 47–58.
- [76]K.Kabiri, H. Omidian, SA. Hashemi, MJ. Zohuriaan-Mehr.*Concise synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of initiator concentration on porosity and absorption rate*. Journal of Polymer Materials,**2003**, 20,17–22.
- [77] V.Zargar, M. Asghari, A. Dashti, *A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications*. ChemBioEng Reviews,**2015**, 2,204–226.
- [78] H.Mellegard, SP. Strand, BE. Christensen, PE. Granum, SP .Hardy, *Antibacterial activity of chemically defined chitosans: Influence of molecular weight, degree of acetylation and test organism*. International Journal of Food Microbiology, **2011**, 148, 48-54.
- [79] RAA.Muzzarelli, *Nanochitins and nanochitosans, paving the way to eco-friendly and energy-saving exploitation of marine resources*. Polymer Science,**2012**, 10,153-164.
- [80] KV.Harish Prashanth, RN.Tharanathan, *Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential-an overview*. Trends in Food Science & Technology, **2007**, 18,117–131.
- [81] M. Aide, *Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry*. Food Science and Technology, **2010**, 43, 837-842.
- [82] TH.Kim, HL.Jiang, D. Jere, IK.Park, MH.Cho, JW.Nah, YJ.Choi, T.Akaike, CS.Cho,*Chemical modification of chitosan as a gene carrier in vitro and in vivo* . Polymer Science, **2007**, 32(7), 726-753.

- [83] LH.Christensen, VB.Breiting, A.Aasted, A.Jørgensen, Kebuladze, *Long-term effects of polyacrylamide hydrogel on human breast tissue*. Plastic and Reconstructive Surgery, **2003**, 111(6), 1883-90.
- [84] KM.Leung KM, GP.Yeoh, KW .Chan, *Breast pathology in complications associated with polyacrylamide hydrogel (PAAG) mammoplasty*. Hong Kong Medical Journal, **2007**, 13(2), 137-40.
- [85] E. S. Dragan, M. M. Perju, M. V. Dinu, *Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes*. Carbohydrate Polymers, **2012**, 88,270-281.
- [86] J. Ma, Y. Xu, B. Fan, B. Liang, *Preparation and characterization of sodium carboxymethylcellulose/poly (N-isopropylacrylamide)/clay semi-IPN nanocomposite hydrogels*. European Polymer Journal, **2007**, 43,2221-2228.
- [87] E. Mayot, *Monobactames Et Triazoles Fluorocarbones Amphiphiles : Vers Des Systemes Catanioniques A Proprietes Multiples*. Thèse de Doctorat, **2007** à Université Henri Poincaré.
- [88] Z.Sefrou, *Etude de la formulation d'émulsion dans l'extraction du plomb(II) par membrane liquide*, Mémoire de Master ,**2012** à l'université aboubekr belkaid- Tlemcen.
- [89] JT.Bamgbose, MO. Nkiko, AA.Bamigbade and EO. Dare, *Interactions Of Cross-Linked And Uncross-Linked Chitosan*.Ife. Journal of Science, **2014**, 16(3).
- [90]. JP.Zhang, L .Wang, AQ .Wang ,*Preparation and swelling behavior of fast swelling superabsorbent hydrogels based on starch-g-poly(acrylic acid-co-sodium acrylate)*. Macromolecular Materials and Engineering, **2006**, 291,612–620.
- [91]. R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, London, **1978** / D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*.Wiley-Interscience, New York, **1974**.
- [92] F. Hamidi, *Synthèse et caractérisations physico-chimiques des zéolithes du type A, X et Y*; Thèse de Magister, **1991** à Université d'Oran.
- [93] S.Sang, Z.Liu, P.Tian, Z.Liu, L. Qu, Y. Zhang, *Synthesis of small crystals zeolite NaY*. *Materials Letters*, **2006**, 60, 1131–1133.
- [94] W. Xiong, J. Peng, *Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent Water*, **2008**, 42, 4869-4877.
- [95] B. Hamdi. Thèse de doctorat. Université Houari Boumédiène U.S.T.H.B Algérie (1998).
- [96] A. Galarneau, G. Renard, M. Mureseanu, A. Tourrette, C. Biolley, M. Choi. R. Ryoo, F. Di Renzo, F. Fajula, *Micropor. Mesopor. Mater*, **2007**,104 : 103–114 .

# Chapitre II

## *Matériels & Méthodes*

## - Matériels et méthodes -

Ce chapitre rapporte les matériels utilisés, les méthodes de synthèse des superabsorbants et de leurs composites via le processus radicalaire de greffage-copolymérisation et réticulation, les techniques de caractérisation structurale et morphologique (FTIR, DRX, MEB), les méthodes de mesure de leurs performances d'absorption (capacités d'absorption libre (CAL), de rétention après centrifugation (CRC), d'absorption sous charge (AUL)), ainsi que l'examen de leur potentiel usage dans les produits hygiéniques, à savoir les couches pour bébés, à travers des tests de remouillage, d'adsorption et de rétention.

### II-1. Matériels

- **Les Matériaux polymères** sélectionnés ont été utilisés sans purification préalable.
  - **Chitosane (CTS)**: c'est le biopolymère choisi pour ses diverses propriétés avancées en partie synthèse bibliographique. Il est commercialisé par Sigma-Aldrich et se présente sous forme d'une fine poudre blanche. Il est caractérisé par un degré de désacétylation (DD) de 75-85 % et une masse moyenne relative au domaine de viscosité 200-800 cps.
  - **Polymère superabsorbant commercial (SAP)** : un polymère à base d'acrylate de sodium (sel sodique d'acide polyacrylique réticulé) fourni par BASF, sous forme de poudre blanche inodore. Le **tableau II-1** regroupe ces caractéristiques analysées par BASF.

**Tableau II- 1** : Caractéristiques physico-chimiques du SAP commercialisé par BASF.

Paramètre caractéristique	Résultat
Capacité d'absorption par centrifugation CRC (g/g)	30,3
Capacité d'absorption sous charge AUL (g/g)	22,5
pH	6,1
quantité d'humidité (%)	0,5
Monomère résiduel (ppm)	305

- **Les particules inorganiques** ont été utilisées entant qu'additifs dans la matrice polymère sans purification préalable.
  - **Zéolithe NaY type CBV 100 (Z)**: elle est commercialisée sous la forme d'une poudre blanche par Zeolyst International. Le **tableau II-2** regroupe ses caractéristiques physico-chimiques.

- **Terre diatomée ou diatomite (D)**: elle a été extraite du gisement de Sig, seule région algérienne à ce jour connue comme source de ce matériau et a été gracieusement offerte par l'Entreprise Nationale des produits Non Ferreux (ENOF) d'Algérie.

Elle a été traitée préalablement avec de l'acide sulfurique à 40 % puis chauffée à 80 °C pendant 8 h. Ensuite, elle a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée à 60 °C durant 24 h. En dernier, elle a été calcinée dans un four à moufle à 450 °C pendant 6 h pour éliminer toutes les impuretés organiques puis scellée pour stockage. Sa composition chimique est donnée dans le **tableau II-3**.

**Tableau II- 2** : Caractéristiques physico-chimiques de lazéolithe NaY type CBV 100.

Paramètre caractéristique	Résultat
Rapport molaire de SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5/1
Forme de cation nominale	Sodium
Pourcentage massique de Na <sub>2</sub> O (%)	13
Taille de la cellule unitaire (Å)	24,65
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	900

**Tableau II- 3** : Composition chimique de la diatomite brute de Sig [1].

Constituants	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Poids (%)	78,01	14,21	1,94	2,74	1,01	1,03	0,06	0,38	0,01	0,10

- **Eau désionisée** (conductivité 0,055 µS/cm, dureté 0 mg/l) a été utilisée pour la synthèse, le lavage des matériaux superabsorbants, la préparation des différentes solutions et l'étude des propriétés d'absorption.
- **Produits chimiques** cités ci-dessous de pureté  $\geq 99\%$  ont été utilisés sans purification préalable.
  - L'acrylamide (AAM) (Fluka), a été utilisé comme monomère.
  - Le persulfate de potassium (PSK) (Fluka) et le N, N-méthylène-bisacrylamide (MBA) (Fluka) ont été utilisés comme initiateur et réticulant, respectivement.
  - Le Triton X-100: un tensioactif utilisé en tant qu'agent favorisant la formation des pores (agent porogène).
  - L'éthanol (Fluka) a été utilisé comme agent déshydratant des hydrogels gonflés synthétisés.

- Les solutions préparées sont de soude (NaOH) (Biochem), d'acide acétique glacial (Fluka) et de NaCl (Prolabo) à 0,9 %, solution saline physiologique habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques.

## II-2. Synthèses des hydrogels superabsorbants greffés et leurs composites

Les polymères superabsorbants (hydrogels) et leurs composites ont été synthétisés en solution aqueuse à 60 °C via le processus de greffage-copolymérisation radicalaire et réticulation en absence ou présence des charges inorganiques la diatomite ou la zéolithe, et du tensioactif Triton X100.

Toutes les compositions massiques (%) des réactifs et additifs dans le mélange réactionnel ont été calculées par rapport à la masse de 5 g ( $7.10^{-2}$  mole) en AAm.

Dans toutes les synthèses, Les compositions massiques en CTS, PSK et MBA ont été fixées à 20 %, 2 % et 1%, respectivement.

Le montage de synthèse, montré sur la **figure II-1**, est constitué d'un ballon tricol de 250 ml muni d'une colonne à reflux, d'une arrivée d'azote, d'un agitateur magnétique et d'une ampoule à brome traversée également par un courant d'azote.



**Figure II- 1** : Montage de polymérisation adopté pour la synthèse des hydrogels.

## II-2.1. Synthèse des polymères superabsorbants greffés en absence du tensioactif

### II-2.1.1. Procédure de synthèse

Considéré comme la matrice mère de référence, l'hydrogel chitosane-greffé-polyacrylamide (CTS-g-PAAm) a été synthétisé en absence de tous additifs selon la méthode rapportée dans la littérature [2,3]. Le protocole adopté est comme suivi:

- ⇒ Une quantité de CTS a été introduite dans le ballon contenant un volume d'une solution aqueuse d'acide acétique 1% (v/v) et a été maintenue sous agitation magnétique à l'ambiante jusqu'à dissolution totale.
- ⇒ Aussitôt, une quantité de PSK a été ajoutée à la solution de CTS. La solution obtenue a été mise sous barbotage pendant 30 mn à la température ambiante, avant d'être introduite dans le bain thermostaté à 60 °C. La réaction de formation des radicaux sur les chaînes de CTS a été ainsi déclenchée et elle a été laissée agir durant 10 à 15 mn.
- ⇒ Conjointement, des quantités appropriées de monomère AAm et de MBA ont été dissoutes dans un volume d'eau désionisée, sous agitation magnétique. La solution a été ensuite introduite dans l'ampoule puis laissée sous courant d'azote pendant plus de 15 mn.
- ⇒ Cette solution a été additionnée rapidement au mélange dans le ballon réactionnel, initialement immergé dans le bain thermostaté et a été maintenu sous barbotage et agitation. Le volume total d'eau a été fixé à 100 ml. La gélification a été nettement observée après 10 mn. Cette réaction a été menée durant 3 h jusqu'à conversion totale.
- ⇒ L'arrêt de la réaction a été obtenu par refroidissement du ballon sous courant d'eau. L'hydrogel résultant (CTS-g-PAAm) a été découpé en petits morceaux puis le pH du milieu est ajusté à 8, à l'aide d'un pH-mètre muni d'une électrode, par ajout de NaOH 1N.

### II-2.1.2. Purification et séchage des hydrogels synthétisés

De nombreuses études [2-6] ont montré que le séchage des hydrogels par dégonflement ou précipitation dans des solvants organiques miscible avec l'eau en tant qu'agents déshydratants tel que l'éthanol a un effet de protection sur la porosité de la structure des gels, et par conséquent augmente leurs propriétés de gonflement comparativement à ceux déshydratés par un séchage direct dans l'étuve.

Ainsi, une fois synthétisés, les morceaux de gels gonflés ont été lavés dans des bains d'eau renouvelable plusieurs fois, puis déshydratés dans 500 ml d'éthanol pendant 24 h.

Afin d'avoir un relargage total de l'eau piégée dans le réseau, l'hydrogel récupéré par filtration a été remis à deux reprises dans 50 ml d'éthanol pur pendant 48 h, récupéré pour la dernière fois, puis séché dans l'étuve à 60 °C à la pression atmosphérique pour plusieurs jours.

### II-2.1.3. Hydrolyse alcalin

L'hydrolyse en milieu alcalin [1,7-9] consiste à introduire dans un ballon de 100 ml, muni d'un réfrigérant, 20 ml d'une solution de NaOH 1N et 0,5 g de xérogel (hydrogel sec) puis à maintenir le mélange à 95 °C sous agitation pendant 2 h. Après neutralisation à pH 8, par l'ajout d'une solution d'acide acétique (10 % v/v), l'hydrogel hydrolysé de couleur jaunâtre a été déshydraté par 200 ml d'éthanol, puis séché dans l'étuve.

Les conditions de préparation de ces hydrogels greffés sont regroupées dans le **tableau II-4**.

### II-2.2. Synthèse des polymères superabsorbants en présence du tensioactif

Afin d'optimiser la capacité de gonflement, une série de synthèses de la matrice mère (MM) a été également réalisée en présence du triton X100, selon le protocole décrit précédemment, à la différence que des quantités variables de ce tensioactif ont été additionnées préalablement à la solution de CTS et de PSK, maintenue sous barbotage et agitation, avant l'étape d'ajout de la solution contenue dans l'ampoule au mélange réactionnel dans le ballon.

Les conditions de préparation de ces hydrogels greffés **CTS-g-PAAm-T** à différentes compositions massiques (x %) en triton X-100 sont également montrées dans le **tableau II-4**.

**Tableau II- 4 :** Conditions de synthèse des hydrogels greffés CTS-g-PAAm en absence et présence du Triton X-100 à différentes compositions x (%) <sup>(a)</sup>.

Hydrogels greffés	Notation	AAm m (g)	CTS m (g)	Triton X-100	
				x (%)	m (g)
CTS-g-PAAm	MM	5	1	0	0
CTS-g-PAAm-T2	MM-T2	5	1	2	0,1
CTS-g- PAAm-T2,5	MM-T2,5	5	1	2,5	0,125
CTS-g-PAAm-T5	MM-T5	5	1	5	0,25
CTS-g-PAAm-T10	MM-T10	5	1	10	0,5

<sup>(a)</sup> Rapports massiques en CTS, PSK et MBA sont de 20 %, 2 % et 1 %, respectivement.

### II-2.3. Synthèse des hydrogels superabsorbants composites

#### II-2.3.1. Synthèse en absence du Triton X-100

Deux séries d'hydrogels composites à base de CTS-g-PAAm comme matrice ont été synthétisées en présence de la zéolithe (CTS-g-PAAm/Z) ou la diatomite (CTS-g-PAAm/D) à différentes compositions massiques y (%).

Le protocole de synthèse est semblable à celui d'hydrogel greffé (II-2.1), en plus :

- ⇒ Une quantité appropriée de l'additif inorganique a été dispersée dans 30 ml d'eau désionisée, sous agitation à température ambiante durant 30 mn. Par la suite, cette suspension a été traitée aux ultrasons pendant 30 mn dans un bain ultrasons de type PROLABO à une puissance de 100 %, afin d'avoir une meilleure dispersion des particules argileuses.
- ⇒ Après ajout de la solution d'AAM et de MBA à cette suspension, le mélange a été laissé sous agitation magnétique pendant 15 mn puis placé dans l'ampoule.

### II-2.3.2. Synthèse en présence du Triton X-100

Des synthèses des superabsorbants composites en présence du Triton X-100 ont également été réalisées, suivant les protocoles adoptés précédemment (II-2.2) et (II-2.3.1), à la différence que les compositions massiques (%) des charges inorganiques (Z ou D) et du tensioactif ont été fixées à 15 % et 2 %, respectivement. Ces hydrogels seront écrits CTS-g-PAAm-T2/Z15 et CTS-g-PAAm-T2/D15. Les conditions de préparation des composites sont regroupées dans le **tableau II-5**.

**Tableau II- 5 :** Conditions de synthèse des hydrogels greffés composites en présence d'additifs zéolithe ou diatomite à différentes compositions y (%) <sup>(a)</sup>.

Hydrogels greffés composites	Notation	AA	CTS	Triton X100		Additif Z ou D	
		m m (g)		m (g)	x (%)	m (g)	y (%)
<b>Série relative à l'additive zéolithe (Z)</b>							
CTS-g-PAAm/Z10	<b>MM/Z10</b>	5	1	0	0	10	0,5
CTS-g-PAAm/Z15	<b>MM/Z15</b>	5	1	0	0	15	0,75
CTS-g-PAAm/Z20	<b>MM/Z20</b>	5	1	0	0	20	1
CTS-g-PAAm-T2/Z15	<b>MM-T2/Z15</b>	5	1	2	0,1	15	0,75
<b>Série relative à l'additive diatomite (D)</b>							
CTS-g-PAAm/D10	<b>MM/D10</b>	5	1	0	0	10	0,5
CTS-g-PAAm/D15	<b>MM/D15</b>	5	1	0	0	15	0,75
CTS-g-PAAm/D20	<b>MM/D20</b>	5	1	0	0	20	1
CTS-g-PAAm-T2/D15	<b>MM-T2/D15</b>	5	1	2	0,1	15	0,75

<sup>(a)</sup> Rapports massiques en CTS, PSK et MBA sont de 20 %, 2 % et 1 %, respectivement.

### II-2.4. Synthèse du polyacrylamide réticulé simple (PAAm)

En vue d'une caractérisation structurale de la matrice hydrogel greffée, l'hydrogel simple PAAm a également été synthétisé en absence du chitosane tout en maintenant les mêmes quantités des autres réactifs que précédemment.

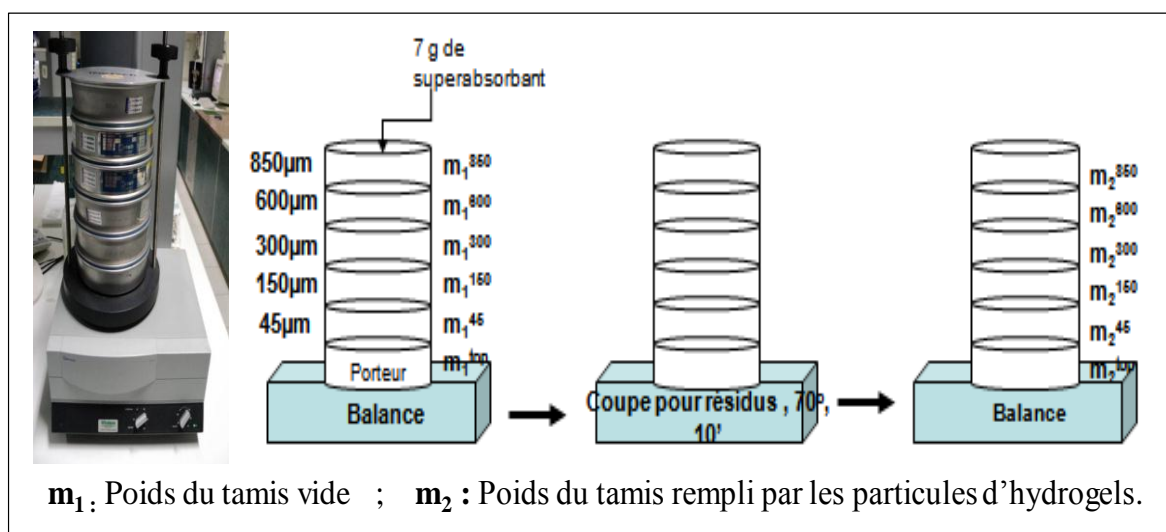
La procédure standard de polymérisation consiste à introduire concurremment dans le ballon réactionnel des quantités requises d'AAM, de PSK, de MBA et d'eau désionisée. Après barbotage du mélange pour 15 mn sous agitation magnétique, la réaction de formation du gel a été déclenchée subséquemment par l'introduction du ballon réactionnel dans le bain thermostaté.

### II-3. Tamisage des hydrogels synthétisés

Afin d'éviter toute interférence d'effet des tailles des particules d'hydrogels sur la composition de ces matériaux absorbants dans l'étude de leurs performances, l'opération de tamisage des particules de xérogels a été réalisée en utilisant un tamiseur de type RESHTER, comme illustré par la **figure II-2**.

La distribution des tailles des particules consiste à introduire une quantité d'hydrogel broyé (7g) dans un tamiseur qui contient cinq tamis de diamètre différent (45  $\mu\text{m}$  150  $\mu\text{m}$  300  $\mu\text{m}$  600  $\mu\text{m}$  et 850  $\mu\text{m}$ ). Le tamiseur est mis en marche pendant dix minutes avec une vitesse de rotation de 70 %/s. Après séparation, les particules de taille variant entre 300 et 600  $\mu\text{m}$  ont été récupérées pour faire l'étude des propriétés d'absorption.

Les autres particules de tailles variant dans les intervalles 45-150  $\mu\text{m}$ , 150-300  $\mu\text{m}$ , et 600-850  $\mu\text{m}$ , ont été réservées pour effectuer des analyses structurales et morphologiques par les techniques de DRX, FTIR et SEM, respectivement, comme il sera détaillé ci-après.



**Figure II- 2** : Répartition de la taille des particules par tamisage.

## II-4. Méthodes de caractérisation et instrumentations

A l'issue de toutes les synthèses des hydrogels superabsorbants, leur caractérisation physico-chimique par différentes techniques se révèle indispensable.

### II-4.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse les plus rapides et répandues pour l'identification des groupements chimiques des molécules organiques et inorganiques à partir des propriétés vibrationnelles caractérisant leurs liaisons. Elle est fondée sur le principe d'adsorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon soumis à cette analyse et de fréquences (nombres d'onde). La désignation Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF, en anglais FTIR) indique le passage par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral.

L'analyse des hydrogels élaborés a été réalisée sur un spectrophotomètre de marque Perkin-Elmer muni d'un banc optique, relié à une station de données permettant de piloter l'appareil grâce au logiciel Perkin-Elmer spectrum. Elle a été effectuée en mode réflexion totale atténuée (attenuated total reflection) IRTF-ATR dans le domaine  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  avec un nombre de balayage de 32 et une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Les échantillons ont été analysés sous forme de grains finement broyés, après un séchage dans l'étuve sous vide à  $60\text{ °C}$  afin d'éliminer toutes traces d'humidité. Le traitement des spectres IRTF-ATR a été réalisé à l'aide du logiciel informatique GRAMS 386.

### II-4.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

Tout corps cristallisé dont les atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques, peut être analysé par la diffraction d'un faisceau de rayons-X, sur un de ces plans. Pour les structures cristallines des particules inorganiques zéolithe et diatomite, la technique de diffraction de rayons X s'avère très utilisée. Ainsi, L'analyse par DRX a été effectuée pour examiner la structure des hydrogels greffés composites CTS-g-PAAm/Z et CTS-g-PAAm/D.

L'analyse DRX a été effectuée à température ambiante, dans le domaine de l'angle  $2\theta$  compris entre  $1$  et  $80^\circ$  à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre à  $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ . Les paramètres choisis ont une faible vitesse de rotation ( $0,01^\circ/\text{s}$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ .

Les échantillons d'hydrogels ont été analysés à l'état solide finement broyés. Ils ont été séchés dans l'étuve sous vide à  $60\text{ °C}$  pour plusieurs jours afin d'éliminer toutes traces d'humidité.

### **II-4.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique d'analyse qualitative, pouvant fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique et textural local des matériaux solides qu'ils soient massifs ou divisés.

Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons généré par le canon à électrons qui traverse la surface observée. Ainsi, l'émission des électrons issue de l'interaction des électrons incidents avec l'échantillon, permet d'obtenir des images MEB avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ, plus importante qu'en microscopie optique.

Pour visualiser la morphologie de surface des hydrogels superabsorbants (répartition, reliefs, pores, etc...), les échantillons à analyser ont été trempés dans de l'azote liquide puis métallisés par pulvérisation de Au/Pd sous courant d'azote. Les surfaces ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque JSM-6360LV- EDAX.

### **II-5. Mesures des capacités d'absorption et de rétention**

Les propriétés physico-chimiques des hydrogels CTS-g-PAAm et de leurs composites, liées à leur usage dans les produits d'hygiène absorbants, ont été examinées via des mesures d'absorption et de rétention. En vue d'une étude comparative, ces tests ont été également réalisés pour le polymère superabsorbant commercialisé par BASF noté SAP (BASF).

Les tests ont été menés dans les liquides standards, à savoir l'eau désionisée et la solution saline physiologique NaCl à 0,9 %, habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques.

#### **II-5.1. Mesures des capacités d'absorption libre (CAL) et de rétention (CRC)**

Les tests d'absorption libre et de rétention des matériaux superabsorbants ont été réalisés à la température  $25\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  dans les deux liquides standards. La méthode désignée par « Tea bag » a été adoptée en utilisant des sachets standards de papier thé rectangulaires (160 mm x 80 mm), comme illustré par la **figure II-3**.

**Dans une première étape**, des tests d'absorption libre ont été réalisés via le suivi du gonflement libre d'un matériau superabsorbant en fonction du temps jusqu'à la saturation. Cette étude cinétique consiste à mesurer la teneur massique en liquide absorbée à un instant  $t$  donné ( $Q_t$ ), qui reste associée à l'échantillon après des durées d'imprégnation et d'égouttage, par

unité de masse d'hydrogel sec (xérogel). Cette quantité normalisée  $Q_t$  exprimée en (g/g) représente la capacité d'absorption libre CAL.

Au temps particulier de la saturation, le gonflement libre atteint sa valeur maximale d'équilibre, et la capacité d'absorption libre obtenue à la saturation est désignée par CALs.

Pour ce faire, nous avons procédé comme suit:

- ⇒ Un échantillon hydrogel sec (xérogel), ayant une distribution des tailles des particules dans le domaine 300-600  $\mu\text{m}$ , a été pesé avec précision ( $m_1 = 0,1 \pm 0,0001 \text{ g}$ ), a été introduit dans le sachet de papier thé (Tea bag), puis immergé dans 1000 ml de liquide standard.
- ⇒ A des intervalles de temps réguliers de 30 mn d'immersion, les sachets Tea bag ont été suspendus à un support pendant 10 mn puis pesées ( $m_2$ ).
- ⇒ Conjointement, un sachet de papier thé (Tea bag) vacant pris comme référence a été testé dans les mêmes conditions expérimentales, puis pesé après imprégnation et égouttage ( $m_3$ ).
- ⇒ Simultanément, un deuxième sachet de papier thé rempli d'hydrogel sec a été testé uniquement après avoir été saturé, permettant d'accéder directement à la valeur de CALs et la comparer à celle obtenue par l'étude cinétique.
- ⇒ Pour comparaison, cette procédure Tea bag a été menée pour l'échantillon commercial SAP. La capacité d'absorption libre CAL à t donné est calculée à partir de l'équation II-1.

La valeur maximale à la saturation CALs est calculée par la même équation II-1, en considérant la prise de la pesée  $m_2$  à l'équilibre. Cette valeur peut être également estimée par le pallier de la courbe  $\text{CAL} = f(t)$  comme il sera montré en partie résultats et discussion.

$$\text{CAL (g/g)} = [(m_2 - m_3 - m_1) / m_1] \quad (\text{II-1})$$

Où

$m_1$  : masse de l'hydrogel sec (xérogel).

$m_2$  : masse du Tea bag rempli d'hydrogel gonflé.

$m_3$  : masse du Tea bag vide à l'état humide.

**Dans une seconde étape**, la capacité de rétention après centrifugation (CRC) a été évaluée pour chaque matériau absorbant préalablement saturé. Ce test consiste à mesurer la quantité massique du liquide retenue par l'échantillon saturé soumis à une centrifugation dans des conditions contrôlées.

Après la prise de la valeur CALs, les sachets humides Tea bag, ceux remplis d'échantillons gonflés et celui de référence (vide), ont été placés dans une centrifugeuse à 2800 tours/min pendant 2 mn, puis leurs masses respectives  $m_4$  et  $m_5$  ont été enregistrées pour la dernière fois. Ensuite, la CRC est évaluée en appliquant l'équation II-2.

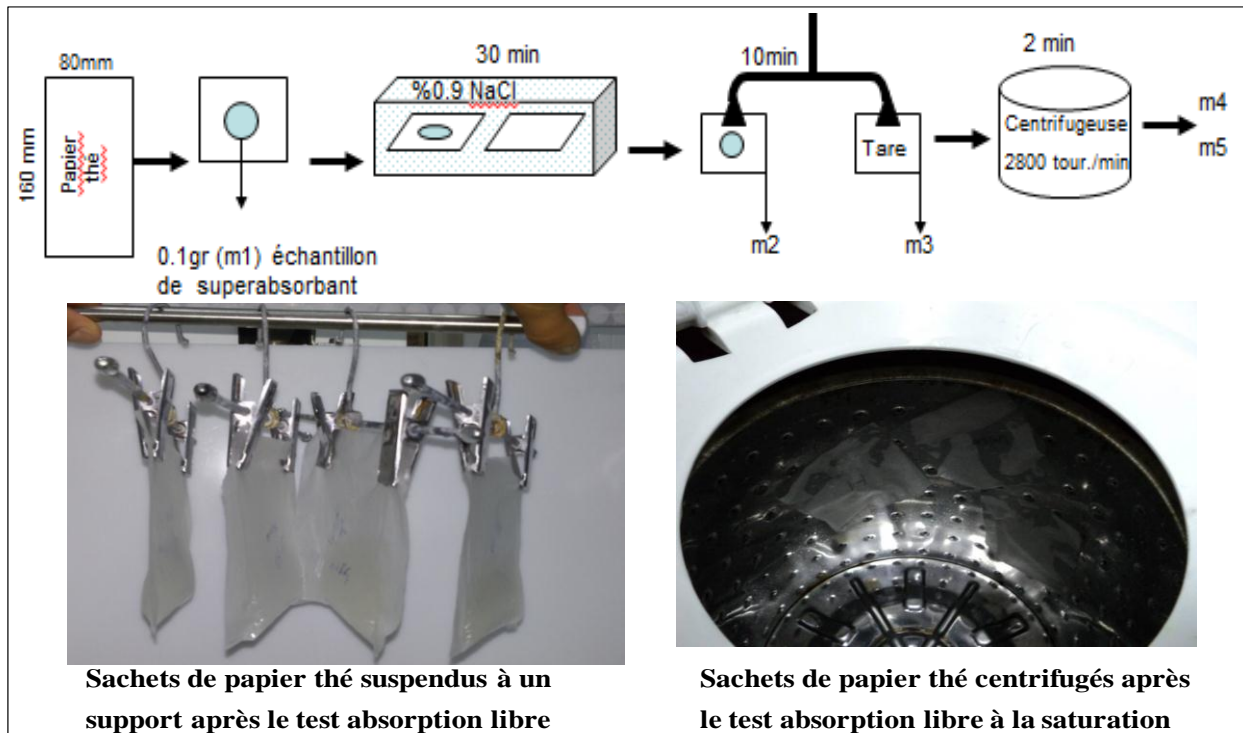
$$\text{CRC (g/g)} = [(m_4 - m_5 - m_1) / m_1] \quad (\text{II-2})$$

Où

$m_1$  : masse de l'hydrogel sec (xérogel).

$m_4$  : masse du Tea bag rempli d'hydrogel après centrifugation.

$m_5$  : masse du Tea bag vide après centrifugation.



**Figure II- 3** : Tests d'absorption libre et de rétention des superabsorbants par la méthode Tea bag.

### II-5.2. Mesure de la capacité d'absorption sous charge (AUL)

La capacité d'absorption sous charge à 0,7 psi (AUL) (en anglais, absorbency under load) désigne l'aptitude du matériau superabsorbant soumis à une charge de 0,7 psi à absorber la solution saline de NaCl à 0,9 %. Ainsi, pour accéder à la capacité AUL, la quantité de liquide absorbée sous charge à un temps  $t$  donné a été mesurée à l'aide du dispositif présenté sur **figure II-4**, en suivant les étapes données ci-dessous:

- ⇒ Une plaque macroporeuse en verre fritté ( $d = 120$  mm,  $h = 7$  mm) munie d'un papier filtre rond déposé au-dessus ont été placés dans une boîte pétri en verre ( $d = 200$  mm,  $h = 20$  mm).
- ⇒ Des particules d'échantillon superabsorbant sec de masse  $0,9 \text{ g} \pm 0,01$  ont été uniformément dispersées à la surface d'une toile d'un piston en plastique déposé sur la plaque, dans lequel

un poids cylindrique a été appliqué (pression 0,7 psi), et qui peut glisser librement dans le piston. Le dispositif utilisé

- ⇒ La solution saline à 0,9 % (NaCl) a été ensuite ajoutée à la boîte de Pétri en prenant la précaution de fixer le niveau du liquide à la même hauteur de la plaque.
- ⇒ Une heure plus tard, l'échantillon gonflé a été pesé puis immergé à nouveau dans dispositif pour les mesures suivantes. Ces étapes ont été reprises pour une durée de test de 8 h.

La valeur de AUL à un t donné est calculée selon l'équation suivante l'équation II-3:

$$\text{AUL (g/g)} = (m_g - m_s) / m_s \quad (\text{II-3})$$

Où

$m_s$  : masse initial de l'échantillon superabsorbant sec.

$m_g$  : masse de l'échantillon superabsorbant à un instant t donné.



**Figure II- 4 :** Test d'absorption sous charge AUL d'un matériau superabsorbant.

## II-6. Application dans le domaine hygiène corporelle : couches pour bébés

De manière générale, le matelas absorbant de la couche pour bébé est un mélange de fibres de cellulose issues du bois et des grains de SAP commercialisé. Bien que ce polymère superabsorbant est indispensable à l'absorption, il n'est pas composable, biodégradable. Ainsi, nous nous sommes intéressés dans cette étude d'utiliser le chitosane dans les hydrogels greffés et leurs composites superabsorbants en raison de leur faible coût et de leur respect de l'environnement.

A l'issue des résultats des tests de performances (absorption et rétention) réalisés antérieurement, les matériaux absorbants choisis pour cette application sont les hydrogels greffés composites synthétisés MM-T2/Z15 and MM-T2/D15 ainsi que le SAP commercial, de taille des particules entre 300 et 600  $\mu\text{m}$ .

Cette application a été réalisée au laboratoire de la Sarl HAYAT DHC (Algérie) sur des couches pour bébés nouveau-né contenant le matelas cellulosique uniquement.

### II-6.1. Préparation des couches avec des composites

Les étapes suivies pour la préparation des couches à tester contenant comme additifs absorbants les hydrogels greffés composites, montrées dans la **figure II-5**, sont comme suit :

- ⇒ Production des couches vierges sans en mettant 7,5 g de cellulose.
- ⇒ Addition de 3g l'absorbant composite à l'intérieur de la couche coté frontal, **figure II-5 (a)**.
- ⇒ Répartition du composite à l'intérieur de la couche par saupoudrage, de manière homogène, **figure II-5 (b)**, puis fermeture de l'ouverture frontale par un ruban adhésif.
- ⇒ Pour une étude comparative, la même procédure de préparation de couche a été réalisée en présence du SAP commercial.



**Figure II- 5** : Etapes de préparation des couches en présence des additifs hydrogels composites.

### II-6.2. Tests de performances des couches

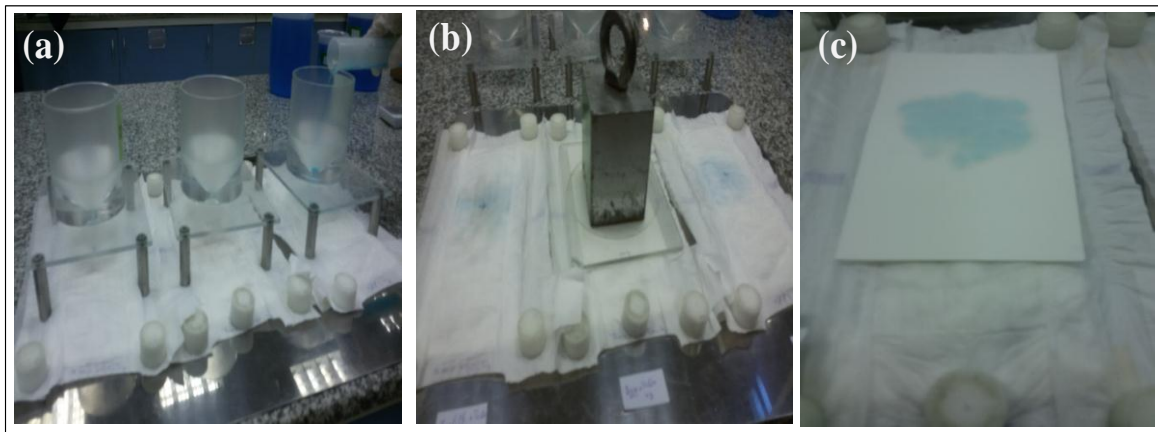
Les tests de performances, à savoir du remouillage (Rewet) et de capacité d'absorption et de rétention ont été effectués selon les spécifications liées aux exigences officielles de contrôle de qualité pour la conformité des couches bébé.

#### II-6.2.1. Test du remouillage (Rewet) des couches

Le test du remouillage, montré en **figure II-6**, consiste à mesurer la quantité de liquide de test transférée sous pression, du noyau absorbant vers un support poreux qui est le papier filtre selon la méthode développée par le STOCKHAUSEN Quality Lab (Allemagne).

La procédure adoptée est comme suit :

- ⇒ Sur la couche maintenue à plat sous une charge, 90 ml de la solution de NaCl à 0,9 % ont été versés progressivement en trois fois grâce à un dispositif de dosage central (**figure II-6 (a)**) avec un intervalle de dosage de 20 mn.
- ⇒ La couche a été séchée pendant 15 s entre chaque versement à l'aide d'un papier filtre pesé précisément (12 g) et placé sous une charge de 4 kg (**figure II-6 (b et c)**).
- ⇒ Le remouillage a été déterminé après la dernière dose en pesant à nouveau le papier filtre, qui a été changé après chaque mesure.



**Figure II- 6 :** Test de remouillage appliqué sur les couches pour bébés.

### II-6.2.2. Tests de capacité d'absorption et de rétention des couches

Pour accéder à la capacité d'absorption libre CAL, les couches contenant les absorbants composites ont été immergées dans la solution physiologique de NaCl à 0,9 % pendant 30 mn, suspendues pendant 10 mn pour égouttage, puis pesées.

Subséquentement, ces couches ont été centrifugées pendant 2 mn pour éliminer la solution non retenue par le composite et mesurer sa capacité de rétention CRC. La **figure II-7** montre ces étapes.



**Figure II- 7 :** Tests de capacités d'absorption libre (a,b) et de rétention (c) appliqués dans les couches pour bébés.

**Références bibliographiques**

- [1] B. Hamdi. *Thèse de doctorat*, 1998 à Université Houari Boumédiène U.S.T.H.B Algérie.
- [2] H. Ferfera-Harrar, N.Aiouaz, N.Dairi, AS. Hadj-Hamou, *Preparation of chitosan-g-poly(acrylamide)/montmorillonite superabsorbent polymer composites: Studies on swelling, thermal, and antibacterial properties*. Journal of Applied Polymer Science, **2014**, 131, 39747-39750.
- [3] H. Ferfera-Harrar, N.Aiouaz, N.Dairi, *Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/carboxymethylcellulose superabsorbent composites for wastewater purification I: synthesis and properties*. Polymer Bulletin, **2016**, 73,815-840.
- [4] Y. Chen, Y. Liu, H. Tan, *Preparation of macroporous cellulose-based superabsorbent polymer through the precipitation method*. Bioresources, **2008**, 3 (1), 247-254.
- [5] K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, *Novel approach to highly porous superabsorbent hydrogels: synergistic effect of porogens on porosity and swelling rate*. Polymer International, **2003**, 52, 1158-1164.
- [6] J. P. Zhang, L. Wang, A. Q. Wang, *Preparation and swelling behavior of fast-swelling superabsorbent hydrogels based on starch-g-poly(acrylic acid-co-sodium acrylate)*. Macromolecular Materials and Engineering, **2006**, 291, 612-620.
- [7] Shi W, Dumont MJ, Ly EB (2014) *Synthesis and properties of canola protein-based superabsorbent hydrogels*. European Polymer Journal, **2014**, 54,172-180.
- [8] A. Pourjavadi, G. R. Mahdavinia, *Superabsorbency, pH-Sensitivity and Swelling Kinetics of Partially Hydrolyzed Chitosan-g-poly(Acrylamide) Hydrogels*. Turkish Journal of Chemistry, **2006**, 30, 595- 608.
- [9] Zhang G, Yi L, Deng H, Sun P (2014) *Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent*. Journal of Environmental Sciences, **2014**, 26,1203–1211.

# **Chapitre III**

## *Résultats & Discussion*

## - Résultats et discussion -

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats relatifs aux travaux de recherche entrepris dans le cadre de ce mémoire portant sur des hydrogels greffés superabsorbants synthétisés à différents types et taux additifs, avec comme objectif de prospecter leur usage dans les produits d'hygiène corporelle.

Notre choix s'est porté sur le chitosane, biopolymère non toxique, biodégradable, biocompatible et de faible coût qui est issu de la chitine, source abondante dans la nature. Son utilisation s'inscrit dans une démarche d'éco conception et est en accord avec les grands principes de la chimie verte.

L'étude entreprise sur ces hydrogels greffés est organisée en trois parties complémentaires :

- ⇒ Une partie **III-1** focalisée sur la caractérisation structurale et morphologique et l'étude des paramètres influençant la morphologie.
- ⇒ Une partie **III-2** porte sur l'étude de leurs performances d'absorption (capacités d'absorption libre (CAL) et sous charge (AUL) et de rétention après centrifugation (CRC).
- ⇒ Une dernière partie **III-3** consacrée à l'application des hydrogels superabsorbants composites dans les couches bébés, dont leur performance a été examinée à travers des tests de remouillage (rewet), d'adsorption et de rétention.

### III-1. Etude structurale et morphologique des hydrogels superabsorbants

#### III-1.1. Processus de formation

Des travaux antérieurs ont rapportés le mécanisme de greffage de monomères vinyliques sur les chaînes des polysaccharides tels que le chitosane et la carboxyméthylcellulose puis copolymérisation et réticulation des chaînes polymères [1-7].

Dans cette étude, les hydrogels superabsorbants sont préparés par greffage des monomères AAm sur la charpente du CTS puis copolymérisation radicalaire en utilisant le KPS comme initiateur de radicaux libres et le MBA comme agent de réticulation.

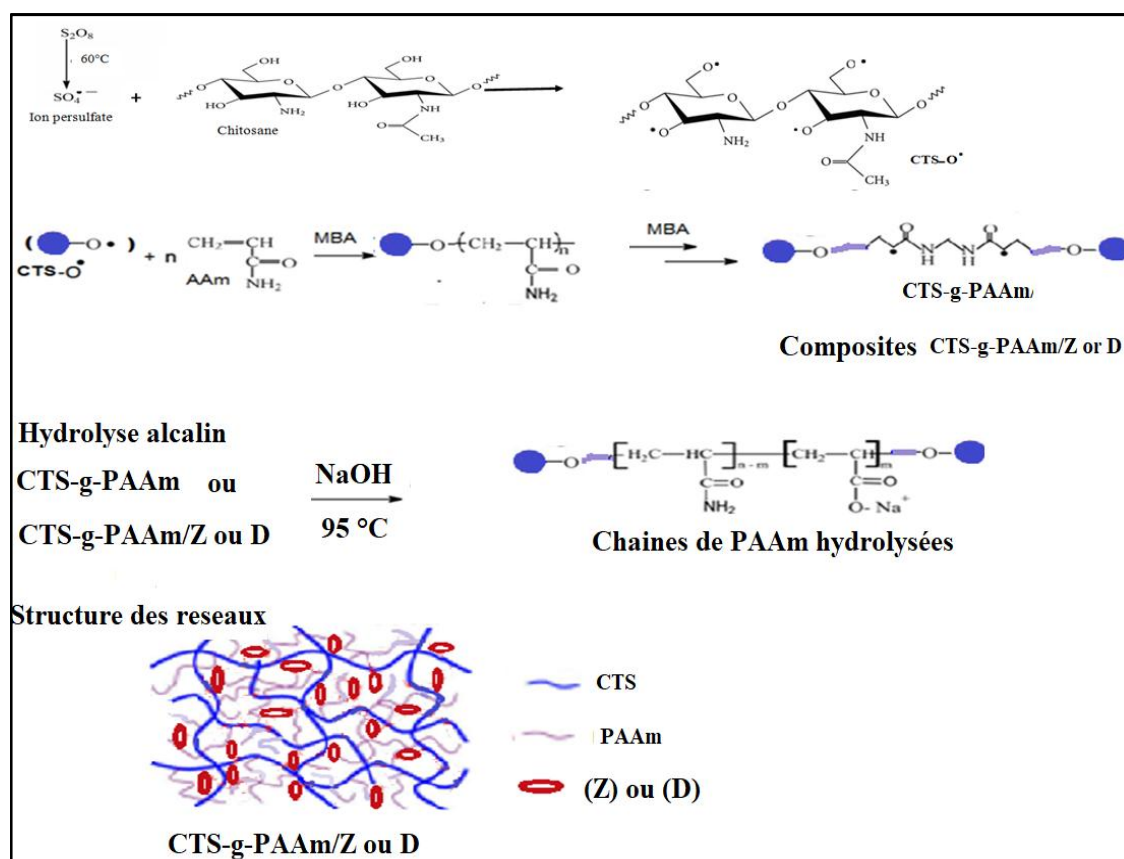
Lors de ce processus, les ions persulfates  $S_2O_8^{2-}$  se décomposent thermiquement et génèrent des radicaux- anioniques sulfatés  $SO_4^{\bullet-}$ . Ces derniers arrachent l'hydrogène des groupements OH portés par le CTS. Ce système redox persulfate-saccharide donne naissance à des centres actifs radicalaires alkoxy qui initient la polymérisation d'AAM. La croissance des chaînes PAAM et leur réticulation sous l'action de l'agent MBA conduit au réseau greffé CTS-g-PAAM.

Pareillement, leurs hydrogels superabsorbants composites sont préparés par l'incorporation de particules inorganiques à différents taux, à savoir la zéolithe (Z) ou la diatomite (D), dans le réseau durant sa formation.

Dans une seconde étape, durant l'hydrolyse en milieu alcalin les groupements amides  $\text{CONH}_2$  du PAAm sont convertis partiellement en ions  $\text{COO}^-$  avec libération du gaz ammoniac, en conduisant à un hydrogel de type polyélectrolyte. [7-9].

Ainsi, la structure des superabsorbants hydrolysés partiellement comprend un squelette de CTS avec des chaînes latérales réticulées ayant des groupements fonctionnels amine ( $\text{NH}_2$ ), carboxamide ( $\text{COONH}_2$ ) et carboxylate ( $\text{COO}^-$ ). Par conséquent, ils deviennent pourvus d'un caractère amphotère.

Le processus de formation des réseaux greffés et hydrolysés est illustré par la **figure III-1**.



**Figure III- 1** : Processus de formation des réseaux greffés et hydrolysés CTS-g-PAAm et leurs composites contenant des charges inorganiques zéolithe ou diatomite.

### III-1.2. Etude structurale par spectroscopie FTIR-ATR

#### III-1.2.1. Cas des réseaux greffés CTS-g-PAAm

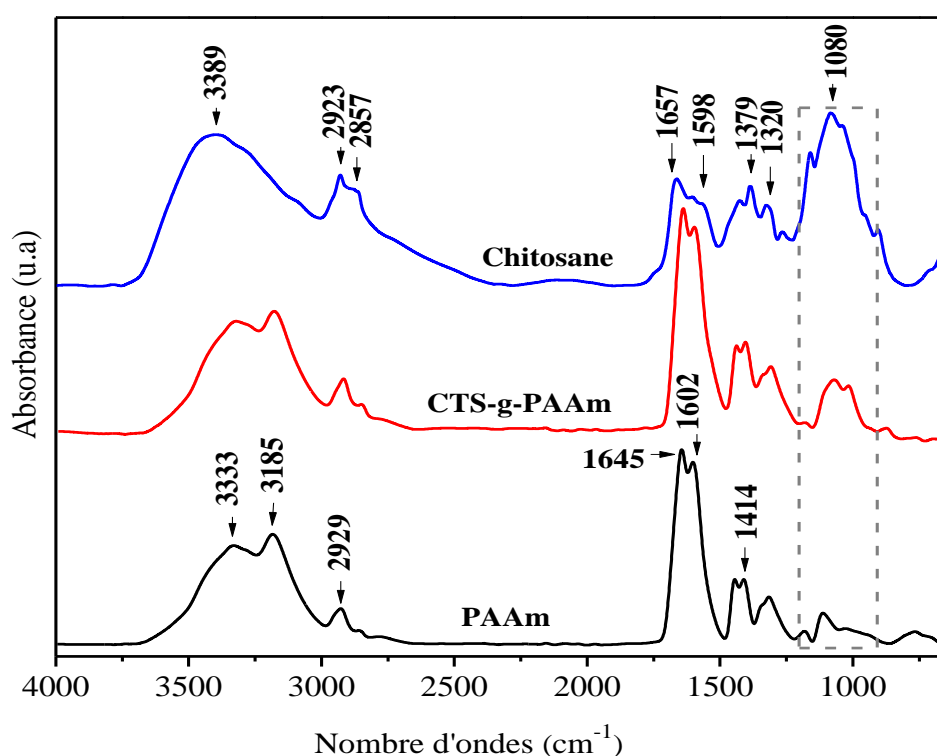
La **figure III-2** montre les spectres FTIR-ATR du chitosane ainsi que des hydrogels de PAAm et du greffé CTS-g-PAAm avant l'hydrolyse alcalin.

L'examen du spectre du chitosane montre notamment une large bande allant de 3200 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  centrée autour de 3389 $\text{cm}^{-1}$  attribuée simultanément aux vibrations d'élongation  $\nu_{\text{O-H}}$  et  $\nu_{\text{N-H}}$ ,

celles localisées à 2923 et à 2857  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation  $\nu_{\text{C-H}}$  symétriques et asymétriques des groupements  $-\text{CH}_2$ .

La bande située à 1657  $\text{cm}^{-1}$  (amide I) est associée à la vibration  $\delta_{\text{N-H}}$  d'amine et de  $\nu_{\text{C=O}}$  des acétyles. La bande située à 1598  $\text{cm}^{-1}$ , qui se recouvre avec la bande amide I, est relative aux vibrations  $\delta_{\text{N-H}}$  des groupements acétyles (amide II) et amine, celles retrouvées à 1379  $\text{cm}^{-1}$  et 1320  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations  $\delta_{\text{CO-NH}}$  (amide III) des acétyles et  $\delta_{\text{O-H}}$  dans le plan des groupements alcools. Le pic observé à 1158  $\text{cm}^{-1}$  qui se recouvre avec l'intense bande située à 1080  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent respectivement les vibrations  $\nu_{\text{C-OH}}$  des groupements hydroxyles et  $\nu_{\text{C-O-C}}$  des fonctions éthers des cycles glucopyranose (polysaccharidiques) [10, 11].

Par ailleurs, le spectre de l'hydrogel simple PAAm analysé à l'état sec (xérogel) laisse entrevoir notamment une large bande centrée autour de 3333  $\text{cm}^{-1}$  et une autre située à 3185  $\text{cm}^{-1}$  relatives aux vibrations d'élongation des liaisons N-H asymétriques et symétriques ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), respectivement. Les bandes de la fonction amide  $\text{CONH}_2$  observées à 1645, 1602 et 1414  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  (amide I) des carbonyles, de  $\delta_{\text{N-H}}$  ( $\nu_{\text{scissoring}}$ ) (amide II) et  $\nu_{\text{C-N}}$  (amide III) [11-14].

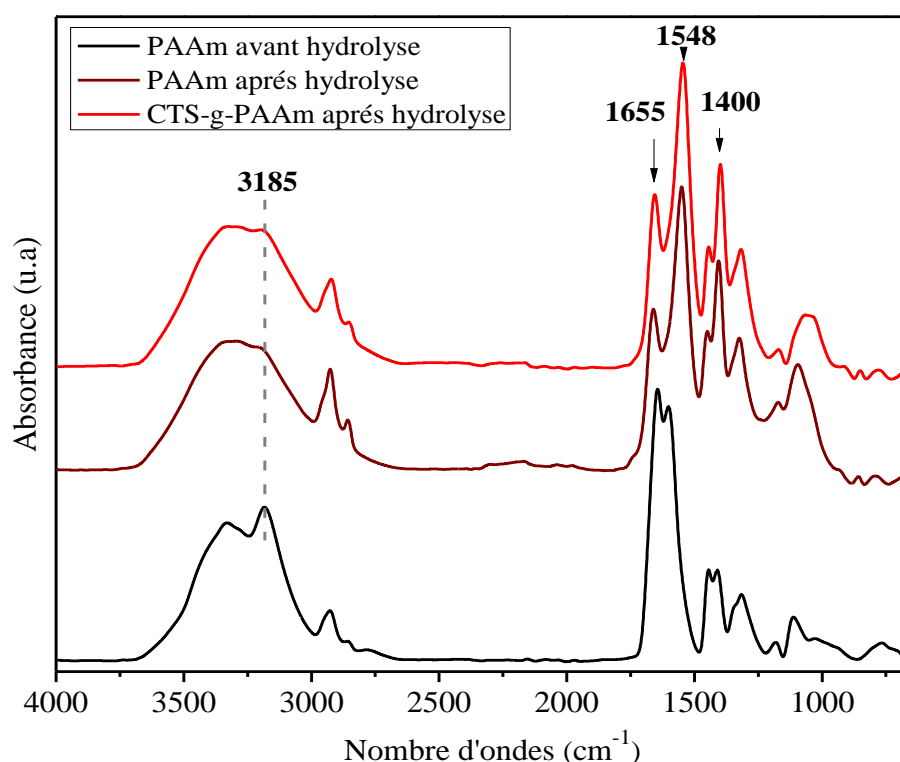


**Figure III- 2** : Spectres FTIR-ATR du CTS, du PAAm réticulé, et de l'hydrogel CTS-g-PAAm.

Le spectre de l'hydrogel greffé CTS-g-PAAm, en comparaison avec celui du PAAm, ne permet de mettre en évidence qu'une seule bande additionnelle caractéristique du CTS. Celle-ci apparaît dans une région non perturbée par les bandes du PAAm aux alentours de  $1080\text{ cm}^{-1}$  qui s'intensifie avec l'enrichissement du réseau en CTS. Elle est assignée à la vibration d'élongation  $\nu_{\text{C-O-C}}$  des cycles glucopyranose.

Nous remarquons aussi une diminution accrue de l'intensité de la bande du CTS à  $1158\text{ cm}^{-1}$  relative aux vibrations  $\nu_{\text{C-O}}$  des groupements OH. Ceci est dû au changement dans son environnement causé par la rupture des liaisons O-H lors de l'étape de formation des radicaux, et par la suite le greffage des molécules de monomères. Quant aux autres bandes propres au CTS, elles ne peuvent être observées du fait qu'elles se recouvrent avec celles du PAAm. L'ensemble de ces déductions confirme le greffage du PAAm sur les chaînes du CTS.

Par ailleurs, la **figure III-3** représente les spectres FTIR-ATR des hydrogels superabsorbants avant et après hydrolyse du PAAm et du CTS-g-PAAm.



**Figure III- 3 :** Spectres FTIR-ATR des hydrogels hydrolysés PAAm et CTS-g-PAAm.

La comparaison du spectre de l'hydrogel hydrolysé avec son homologue non hydrolysé révèle :

- ⇒ La présence d'un pic intense aux alentours de  $1548\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  asymétriques des ions carboxylates  $\text{COO}^-$ . Cette déduction est confirmée par une autre bande à  $1400\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  symétriques des ions  $\text{COO}^-$  [7-9, 15].
- ⇒ La diminution de l'intensité du pic à  $3185\text{ cm}^{-1}$  lié aux vibrations  $\nu_{\text{N-H}}$  symétriques issues notamment de l'amide du PAAM, ce qui confirme l'implication de ce groupement dans la réaction d'hydrolyse.
- ⇒ L'élargissement de la bande entre  $3500$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  qui peut être due à d'éventuelles interactions de type liaison hydrogène entre les liaisons N-H de l'amine du CTS et/ou de l'amide (n'ayant pas subi d'hydrolyse) ainsi que les OH du CTS (n'ayant pas été le siège d'une réaction de greffage) avec les ions carboxylates  $\text{COO}^-$ .
- ⇒ Le déplacement du pic à  $1645\text{ cm}^{-1}$  relatif aux vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  des groupements  $-\text{CONH}_2$  vers  $1655\text{ cm}^{-1}$ , après hydrolyse. Ceci traduit une fois de plus l'engagement des groupements amide non hydrolysés dans des interactions spécifiques.

Le degré d'hydrolyse des chaînes de PAAM est défini comme étant le rapport molaire entre les ions  $\text{COO}^-$  et les groupements  $\text{CONH}_2$ . Il peut être calculé en considérant les absorbances en FTIR des bandes relatives à ces groupements en se basant sur la relation (III-1) [8,15].

$$\text{Degré d'hydrolyse (\%)} = [A_{1548} / (A_{1548} + A_{1655})] \times 100 \quad (\text{III-1})$$

Les valeurs calculées en considérant les échantillons de PAAM réticulé et du réseau greffé CTS-g-PAAM sont respectivement 58,85 % et 59,12 %.

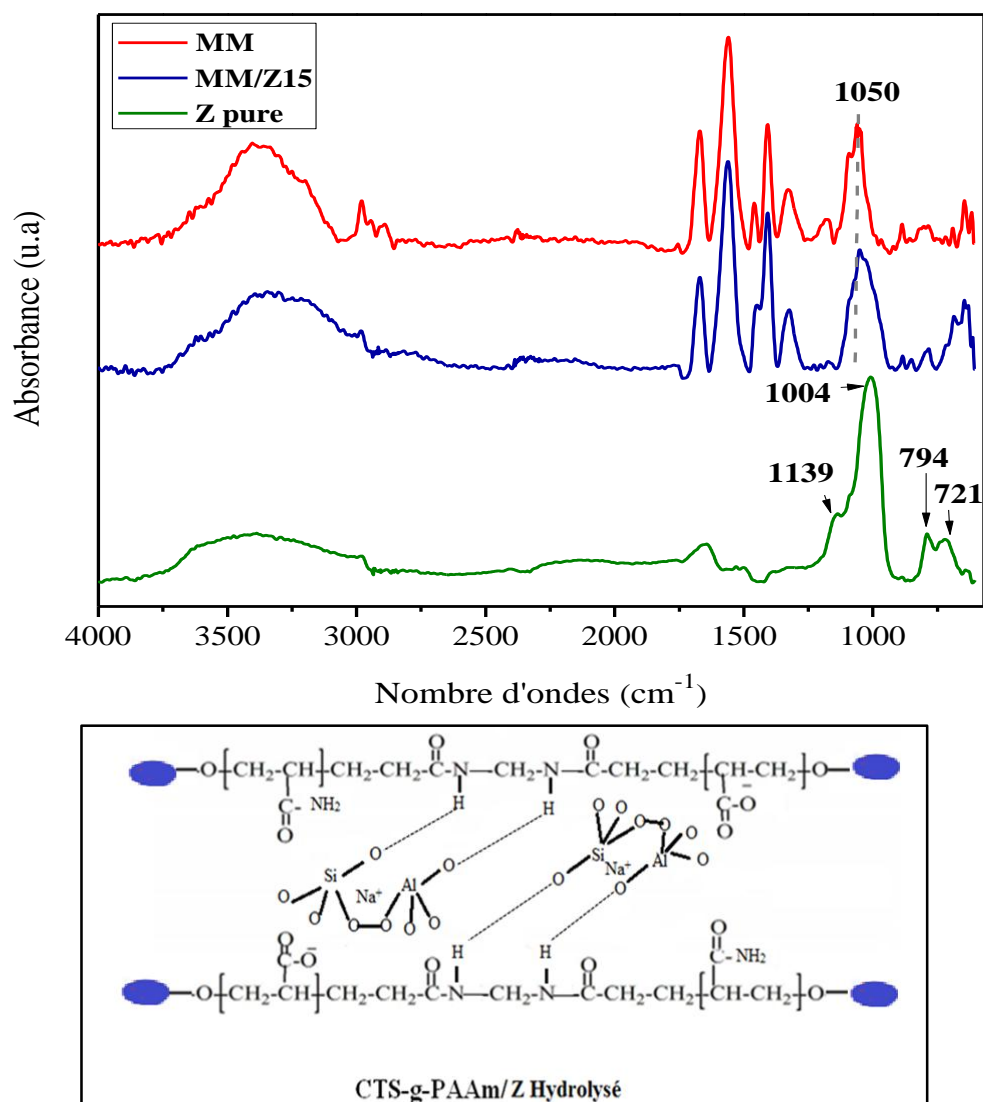
Ces résultats sont en accord avec la littérature, où il a été rapporté que généralement l'hydrolyse du polyacrylamide ne dépasse pas un taux de 67 %, dû au fait que les groupements amides bloqués entre deux groupes carboxylates voisins deviennent inactifs [8,15-17].

### III-1.2.2. Cas des hydrogels superabsorbants composites CTS-g-PAAM/Z

Les spectres FTIR-ATR de la zéolithe pure (Z), de l'hydrogel greffé CTS-g-PAAM et le composite CTS-g-PAAM/Z15, à titre illustratif, sont présentés en **figure III-4**.

Le spectre de la zéolithe pure laisse entrevoir particulièrement deux bandes situées entre  $1139$  et  $721\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées respectivement aux vibrations  $\nu_{\text{Al-O}}$  asymétrique et symétrique des tétraèdres internes. Les bandes situées à  $1004$  et  $794\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons externes Si-O-Si ( $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ ) ou Si-O-Al ( $\nu_{\text{Si-O-Al}}$ ) asymétrique et symétrique [18,19].

L'incorporation de la Z au sein de la matrice CTS-g-PAAm montre que la bande intense de la matrice à  $1050\text{ cm}^{-1}$  subit un faible déplacement et apparaît à  $1042\text{ cm}^{-1}$  dans le composite. Aussi elle subit un élargissement, ce qui indique son recouvrement avec la bande de Z pure la plus intense relatives aux vibrations Si–O–Si et Si–O–Al. Ceci laisse supposé que la matrice greffée, notamment le PAAm peut interagir avec la surface poreuse de Z via des interactions de type hydrogène entre ses liaisons N-H et les liaisons O–Al et O–Si de Z, comme il est illustré par la figure III-4 [20].



**Figure III- 4 :** Spectres FTIR-ATR de la zéolithe, de l'hydrogel greffé CTS-g-PAAm et de son composite CTS-g-PAAm/Z15, ainsi que la représentation schématique des interactions.

### III-1.2.3. Cas des hydrogels superabsorbants composites CTS-g-PAAm/D

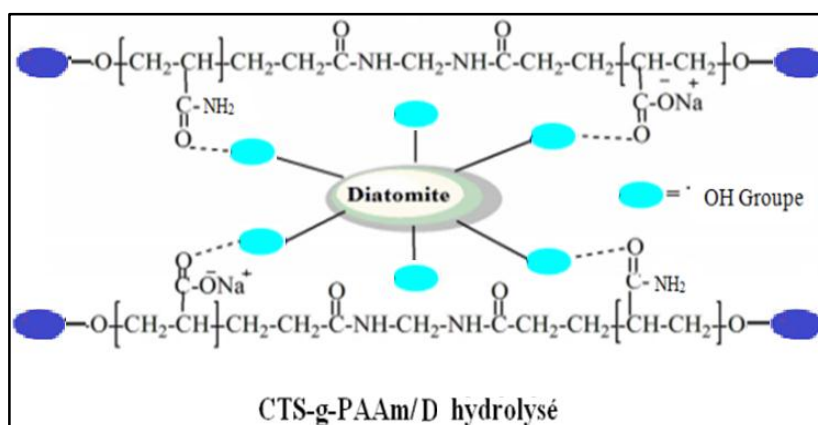
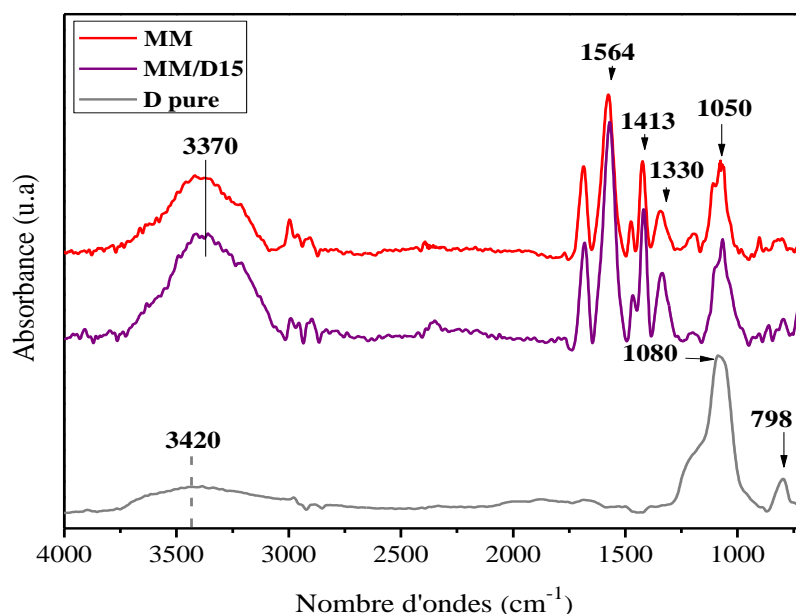
La **figure III-5** regroupe les spectres FTIR-ATR de la diatomite, du superabsorbant CTS-g-PAAm greffé et son composite à 15 % en diatomite.

La composition chimique principale de la diatomite naturelle ou calcinée contient principalement des oxydes de Si et Al ( $\text{SiO}_2 \sim 76\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 15\%$ ). Ainsi, le spectre de la diatomite présente une large bande centrée à  $3420 \text{ cm}^{-1}$  relative aux vibrations  $\nu_{\text{O-H}}$  des groupements réactifs silanol (Si-OH) ainsi que l'eau piégée dans les pores de la diatomite.

Une bande la plus intense à  $1080 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux  $\nu_{\text{Si-O}}$  des groupements siloxane (Si-O-Si) et un autre pic de faible intensité à  $798 \text{ cm}^{-1}$  lié aux vibrations  $\nu_{\text{Si-O}}$  du groupement silanol.

D'autre part, il est évident à partir de la comparaison spectrale de la matrice CTS-g-PAAm et de son composite que toutes les bandes sont principalement attribuées à ceux de ses composants et qui se recouvrent avec celles de la charge inorganique diatomite.

Il est aussi à remarquer qu'une augmentation des intensités des bandes des vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  des carboxylates à  $1562$  et  $1413 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, elles se déplacent légèrement vers les faibles nombres d'ondes. La bande large centrée à  $3370 \text{ cm}^{-1}$  s'intensifie légèrement en raison des vibrations  $\nu_{\text{N-H}}$  des groupements amide et amine ainsi que à  $\nu_{\text{O-H}}$  [21-23].



**Figure III- 5 :** Spectres FTIR-ATR de diatomite, de l'hydrogel greffé CTS-g-PAAm et de son composite CTS-g-PAAm/D15, ainsi que la représentation schématique des interactions.

Ce résultat reflète la perturbation de ces bandes par les particules de diatomite piégées dans le réseau via des interactions spécifiques telles que les liaisons hydrogène avec les groupements des deux constituants de la matrice greffée, notamment les carboxylates du PAAm.

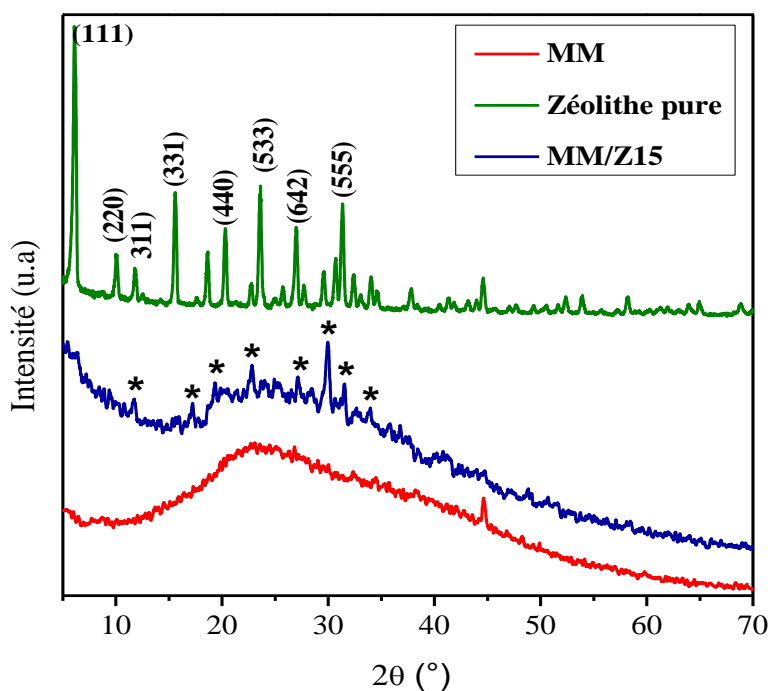
Etant donné que la surface de silice de la diatomite est recouverte de groupements réactifs silanol (Si-OH), elle présente un groupement -OH actif qui pourrait participer au système réactionnel par des interactions avec un groupement carboxylate de PAAm greffé, par conséquent les particules de diatomite peuvent agir comme point de réticulation dans le réseau [21-23]. Un modèle d'interaction de type hydrogène est illustré schématiquement dans la figure III-5.

Il est à noter que l'ajout de la diatomite n'a pas affecté les autres bandes des deux constituants de la matrice en terme de déplacement ou variation d'intensité en raison de leur quasi recouvrement.

### III-1.3. Etude structurale par diffraction RX

#### III-1.3.1. Cas des hydrogels superabsorbants composites CTS-g-PAAm/Z

La figure III-6 représente les diffractogrammes DRX de la zéolithe, la matrice greffée CTS-g-PAAm et l'hydrogel superabsorbant composite synthétisé à 15 % en Z.



**Figure III- 6 :** Diffractogrammes DRX de la zéolithe, de la matrice hydrogel CTS-g PAAm et de son composite à 15 % en zéolithe.

Le spectre de diffraction RX de la zéolithe montre plusieurs pics de diffraction localisés à  $2\theta = 6,10^\circ, 10^\circ, 11,87^\circ, 15,65^\circ, 18,6^\circ, 20,46^\circ, 23,7^\circ, 26,98^\circ, 29,7^\circ, 31,44^\circ, 32,45^\circ, 34^\circ, 37,72^\circ, 44,70^\circ, 53,8^\circ, 58,27^\circ$  qui reflète sa structure cristalline et absence de phase amorphe [20, 24-26].

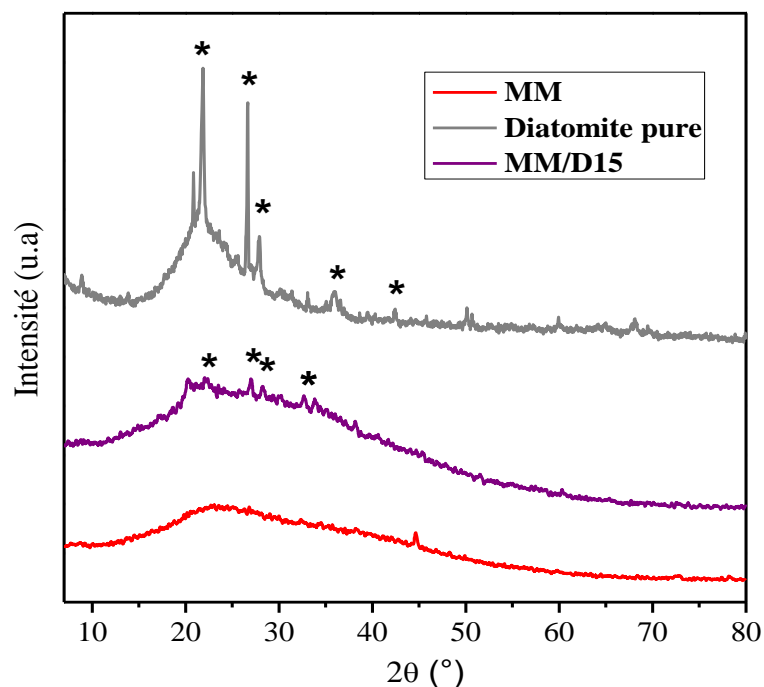
Par ailleurs, aucun pic de diffraction n'est détecté dans le diffractogramme de la matrice alors que celui de son composite montre clairement les pics caractéristiques de Z qui apparaissent en faibles intensités, parmi lesquels ceux marqués dans la figure à  $2\theta = 17,8^\circ, 22,77^\circ, 27,14^\circ, 29,7^\circ, 31,58^\circ, 32,03^\circ, 33,49^\circ, 50,34^\circ$ . Il est à noter que le plus intense pic de diffraction de Z pure à  $2\theta = 6^\circ$  n'apparaît pas dans le réseau composite, ce qui laisse supposer qu'il y'a eu un changement structural à travers la perte de l'ordre d'empilement suivant cette phase cristalline [24-26].

### III-1.3.2. Cas des hydrogels superabsorbants composites CTS-g-PAAm/D

La figure III-7 regroupe les diffractogrammes DRX de la diatomite, de la matrice greffée et du composite préparé à 15 % en diatomite.

La diatomite pure renferme trois phases :  $\text{SiO}_2$  sous la forme quartz constituant prépondérant de la diatomite, repérée dans la figure avec des pics à  $2\theta \approx 21^\circ, 26^\circ$ , le  $\text{CaCO}_3$  sous forme de Calcite avec un pic localisé à  $2\theta \approx 29^\circ$ , ainsi qu'une combinaison de formule  $\text{Ca}(\text{FeMg})(\text{CO}_3)_2$  de type Ankérite correspondant entre autres à une raie caractéristique située à  $2\theta \approx 35^\circ$  [27,28].

Dans le réseau composite, ces pics sont également relevés mais ils apparaissent de faible intensité en raison de la quantité incorporée de cet additif qui n'excède pas 15 %.



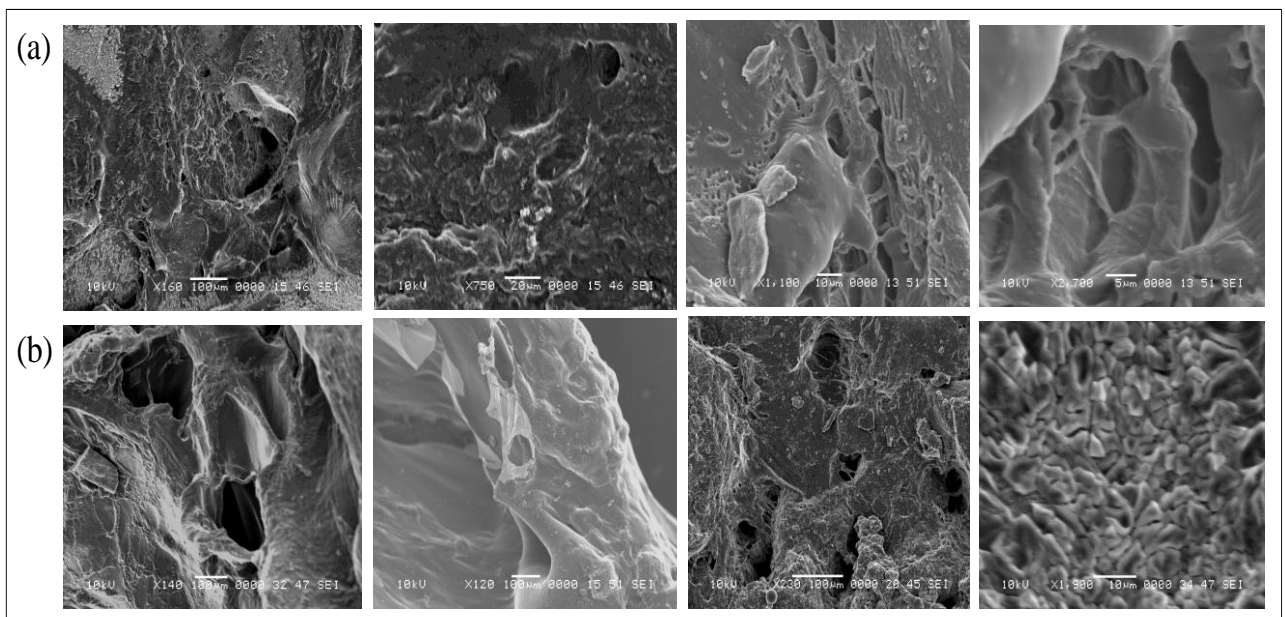
**Figure III- 7 :** Diffractogrammes DRX de la diatomite, de la matrice hydrogel CTS-g PAAm et de son composite à 15 % en diatomite.

### III-1.4. Etude morphologique par la MEB.

L'absorption et la capacité de rétention d'eau dans les hydrogels dépendent de la porosité de leurs surfaces et de la taille moyenne des micropores. Par conséquent, l'une des propriétés les plus importantes qui doit être prise en compte est la microstructure du réseau de l'hydrogel. Une microstructure poreuse entraîne une augmentation de l'effet capillaire, qui favorise la pénétration des molécules d'eau dans le réseau. Les micrographies des hydrogels superabsorbants préparés sont présentées dans ce qui suit :

#### III-1.4.1. Cas de la matrice (hydrogel) greffé CTS-g-PAAm

La **figure III-8** montre les micrographies MEB à différents grossissements des surfaces fracturées des hydrogels CTS-g-PAAm préparés en absence ou présence du Triton X-100. Il est à observer une surface lisse et serrée avec une certaine porosité. La taille des pores observables est de l'ordre de 5 à 20  $\mu\text{m}$ . Aussi, une distribution plus prononcée des micropores de taille différente est observée pour les hydrogels synthétisés en présence du tensioactif. Ce résultat nous permet de prévoir une capacité d'absorption d'eau élevée de nos hydrogels.



**Figure III- 8 :** Micrographies SEM de la matrice hydrogel CTS-g-PAAm synthétisée en absence (a) et présence du Triton X-100 (b) à différents grossissements.

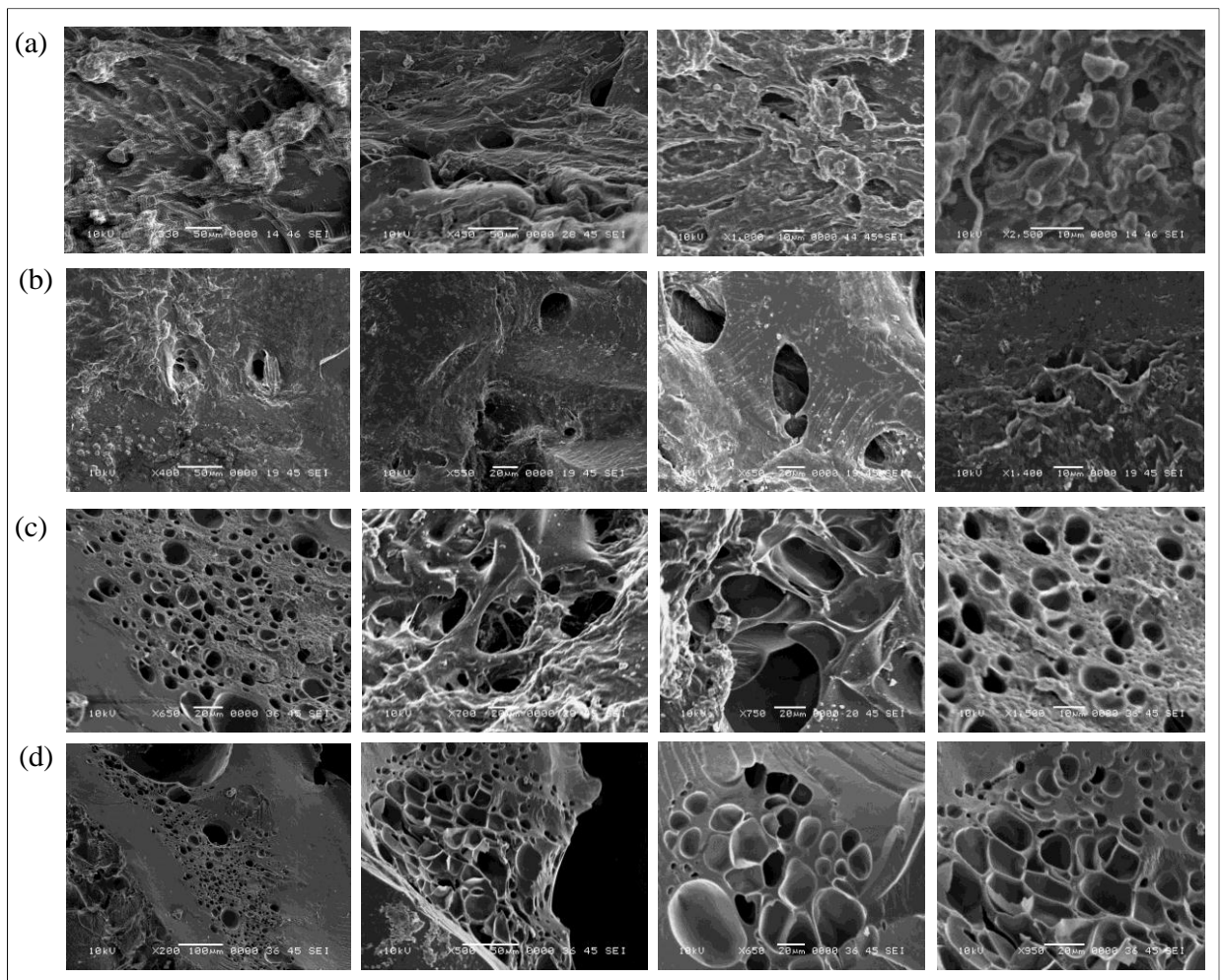
**III-1.4.2. Cas des hydrogels superabsorbants composites**

Les **figures III-9** et **III-10** présentent les micrographies MEB à différents grossissements des surfaces fracturées des hydrogels composites préparés en absence ou présence du Triton X-100. L'incorporation des particules inorganiques dans la matrice mère greffée à différents taux, en l'occurrence la zéolithe ou la diatomite conduit à des composites de surfaces relativement différentes. Il est à remarquer que :

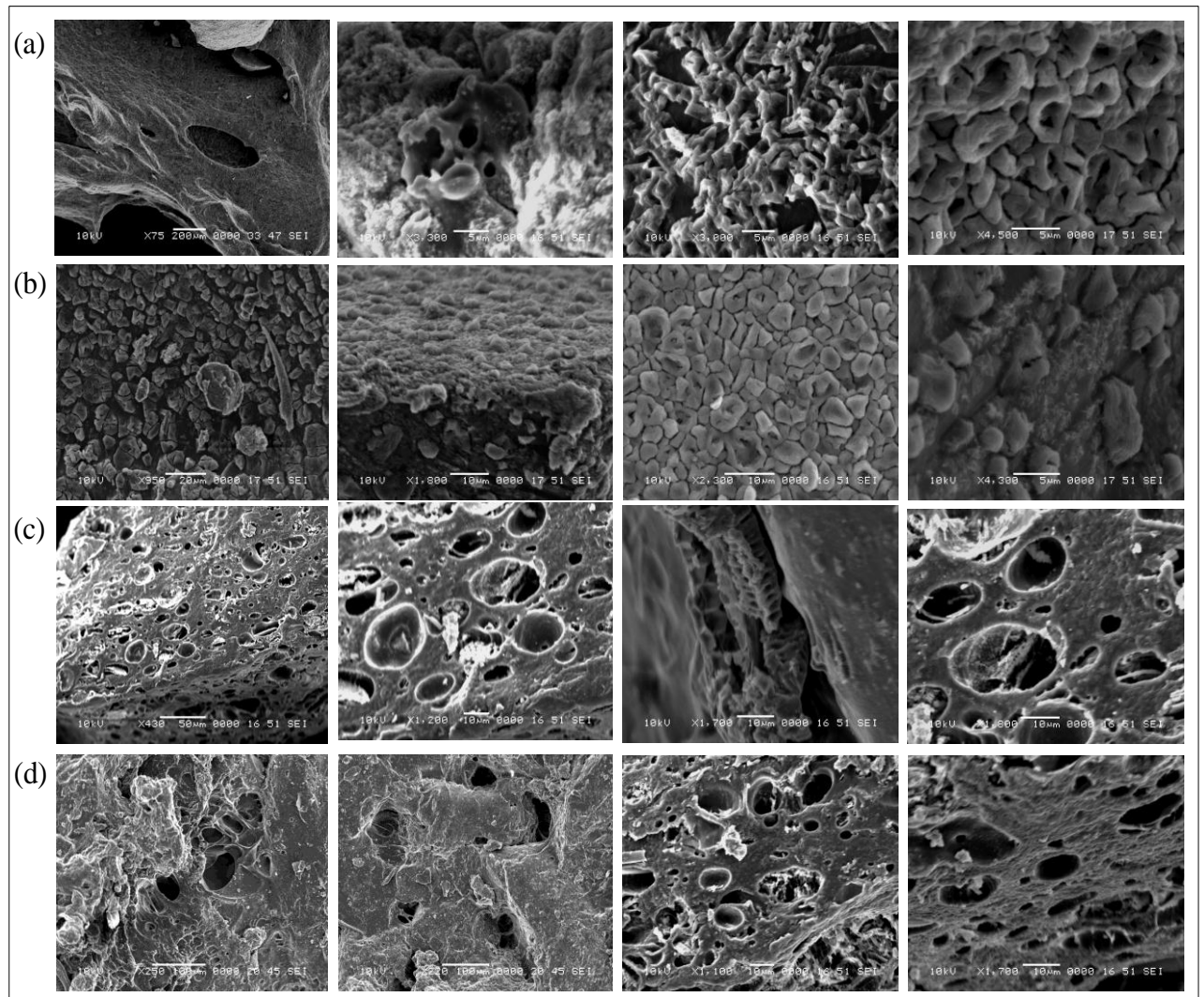
- Les surfaces générées sont comparativement rugueuses et présentent une porosité et des lacunes.
- L'addition des charges Z ou D à 15 % en masse (clichés MEB c et d) conduit à des réseaux composites plus poreux par rapport aux autres taux à 10 % et 20 % (clichés MEB a et b).
- Le composite contenant l'additif Z à 15 % présente une meilleure structure poreuse que son homologue préparé avec le même taux en diatomite.

En particulier, l'hydrogel composite MM/Z15 exhibe des pores réguliers ouverts de plus grande taille environ deux fois plus grands que ceux de la matrice de l'ordre de 10 à 50  $\mu\text{m}$  avec des zones interconnectées, ceci est dû au rôle de la zéolithe comme agent de réticulation physique qui donne la structure poreuse de l'hydrogel.

- La synthèse des hydrogels composites en présence de l'agent porogène Triton X-100 a permis d'améliorer légèrement leurs structures poreuses.
- Aucune séparation de phase n'est observée sur les micrographies. Cette morphologie réaffirme l'homogénéité de nos hydrogels superabsorbants synthétisés en tant que composite réel. Cette bonne dispersion traduit une affinité entre les deux phases organique et inorganique. Elle est favorisée par d'éventuelles interactions attractives de type liaison hydrogène, créées entre les groupements de la matrice et les additifs, en accord avec les déductions relevées par l'analyse FTIR.



**Figure III- 9 :** Micrographies SEM des hydrogels composites CTS-g-PAAm/Z à différents grossissements, synthétisée à différents taux (% massique) en zéolithe : (a) 10 %, (b) 20 %, (c) et (d) 15% en absence et présence du Triton X-100, respectivement.



**Figure III- 10 :** Micrographies SEM des hydrogels composites CTS-g-PAAm/D à différents grossissements, synthétisée à différents taux (% massique) en diatomite : (a) 10%, (b) 20%, (c) et (d) 15% en absence et présence du Triton X-100, respectivement.

A l'issue de ces résultats, l'ajout de la zéolithe ou la diatomite dans la matrice à certaines compositions renforce les structures poreuses des hydrogels composites. Par conséquent, plus de molécules d'eau pourront être facilement absorbées et diffusées dans ces réseaux pour former plus de pores, conduisant ainsi à un taux de gonflement plus élevé. Ces changements morphologiques de la surface de la matrice peuvent favoriser des capacités plus élevées d'absorption et de rétention d'eau, et par conséquent améliorer les performances des composites. Des observations similaires ont été relevées dans de nombreuses études portant sur les hydrogels greffés superabsorbants composites à base de polymère naturel élaborés en présence de différents types d'additifs inorganiques, nous citons montmorillonite, zéolithe, diatomite, attapulgite, vermiculite and muscovite [15,20,23, 29-31].

Il est à mentionner que la structure poreuse des hydrogels est également liée à la méthode de séchage adoptée, comme il a été mentionné dans le chapitre II [7, 32-34]. En effet, l'utilisation d'un agent déshydratant comme le méthanol, exerce un effet de protection sur leur structure poreuse. Durant ce processus, l'ajout de ce solvant organique en excès déplace l'eau à partir du réseau, occupe les espaces libres dans le polymère réticulé et conserve une structure poreuse. Par la suite, le déshydratant résiduel et volatilisable est facilement éliminé, par séchage dans l'étuve, et la structure poreuse est ainsi préservée.

### **III-2. Etude des performances des hydrogels superabsorbants**

Les capacités d'absorption et de rétention d'un hydrogel se réfèrent à la diffusion de molécules d'eau du milieu gonflant dans son réseau et leurs interactions avec les groupements hydrophiles de celui-ci. Par conséquent, la présence de groupements hydrophiles, les forces intermoléculaires, et l'addition de (nano) charges pour l'élaboration de (nano) composites sont les principaux facteurs qui influencent ces propriétés.

Dans cette étude, deux liquides standards ont été utilisés, à savoir l'eau désionisée et la solution saline physiologique NaCl à 0,9 %, habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques. Aussi, à titre comparatif, les mêmes tests ont été réalisés pour le polymère superabsorbant commercialisé SAP (BASF).

#### **III-2.1. Etude de l'effet du taux d'additif zéolithe dans les hydrogels composites.**

##### **III-2.1.1. Capacité d'absorption libre (CAL)**

La **figure III-11 (a, b)** regroupe les courbes de l'étude cinétique de la capacité d'absorption libre (CAL) de la matrice hydrogel greffée et de ses composites CTS-g-PAAm/Z préparés à différents rapports massiques en zéolithe, de taille des particules entre 300 et 600  $\mu\text{m}$ , dans deux milieux gonflants l'eau désionisée et la solution NaCl à 0,9 %, respectivement.

Il est à rappeler que chaque hydrogel superabsorbant sec a été testé directement après saturation et sa valeur de CALs est comparée à celle obtenue par l'étude cinétique.

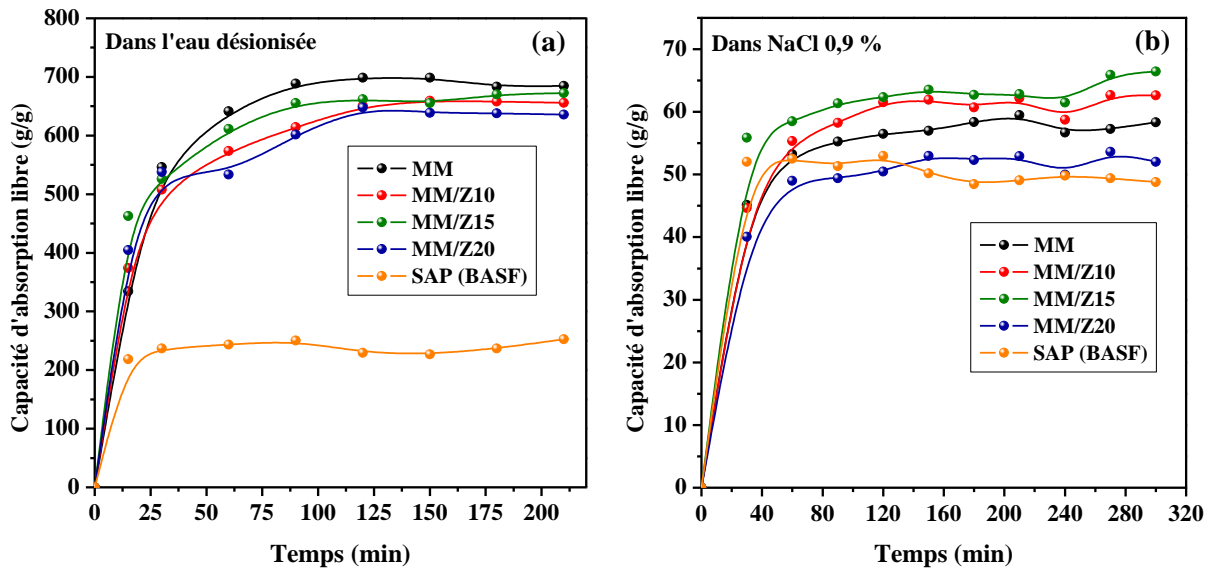
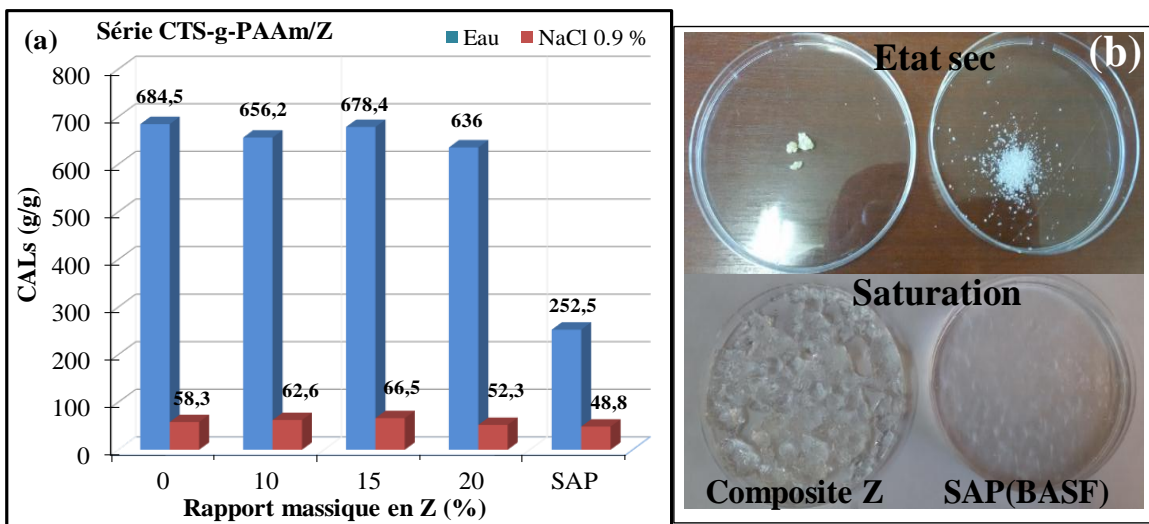


Figure III- 11 : Cinétique de la capacité d’absorption libre des hydrogels superabsorbants CTS-g-PAAm et ses composites contenant l’additif Z ainsi que le SAP (BASF); dans l’eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b).

Les valeurs des capacités à l’équilibre ou à la saturation **CALs** des superabsorbants CTS-g-PAAm et ses composites ainsi que les photos illustratives après les tests dans l’eau par la méthode désignée par « Tea bag » à l’état gonflé dans les deux liquides standards sont regroupées dans la **figure III-12 (a,b)**.





**Figure III- 12 :**(a) Capacités d'absorption libre à la saturation (CALs) des hydrogels CTS-g-PAAm et ses composites CTS-g-PAAm/Z ainsi que le SAP (BASF), dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9 % ; (b,c) Photos illustratives des échantillons saturés via la méthode « Tea bag ».

A partir de l'étude cinétique, **figure III-11**, nous constatons les résultats suivants qui peuvent être interprétés comme suit :

⇒ La capacité d'absorption libre (CAL), désignée aussi par le taux de gonflement libre, augmente rapidement en fonction du temps durant la première heure. Au-delà, le gonflement continue à augmenter mais faiblement, jusqu'à atteindre un état d'équilibre (la saturation) pour des temps respectifs de 90 et 60 mn dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9%. Ce comportement est attribué aux groupements hydrophiles des constituants CTS et PAAm du réseau et à la morphologie poreuse de ces hydrogels.

Flee et al. [35] ont rapportés que la vitesse d'absorption de l'étape initiale est principalement due à la pénétration d'eau à travers la diffusion et la capillarité.

⇒ Les capacités d'absorption de l'ensemble des hydrogels superabsorbants synthétisés **dans l'eau désionisée** sont nettement plus élevées que celle du SAP (BASF) atteignant une valeur maximale à l'équilibre de l'ordre de 700 g/g, ce qui confirme le pouvoir superabsorbant de nos matériaux hydrogels, (**figures III-11 et III-12**).

⇒ Cet important accroissement du gonflement dans l'eau désionisée est étroitement lié notamment au comportement polyelectrolyte des chaînes de PAAm. En effet, les charges de même signe carboxylate  $\text{COO}^-$  portées par ces chaînes ont un double effet sur la capacité de gonflement. D'une part, la répulsion électrostatique établie entre ces ions  $\text{COO}^-$  provoque une plus grande expansion des chaînes dans le réseau, ce qui favorise l'affinité pour l'eau. D'autre part, ses contre-ions  $\text{Na}^+$  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 [36].

Cette contribution traduit une pression osmotique supplémentaire qui dépend de la différence de concentration des contre-ions entre le réseau et la solution externe.

- ⇒ La même tendance dans le comportement d'absorption est observée **dans la solution NaCl** à 0,9 % mais toutefois avec une différence moindre. En effet, les valeurs de la capacité d'absorption diminuent sensiblement par rapport à celles obtenues dans l'eau désionisée.

Ce résultat montre que la salinité du milieu abaisse la capacité d'absorption des hydrogels car le processus de gonflement d'un réseau est influencé par la force ionique du milieu gonflant. Ce comportement est souvent attribué à un effet d'écran des cations supplémentaires  $\text{Na}^+$ , qui provoque une répulsion électrostatique non-parfaite anion-anion, conduisant à une diminution de la différence de pression osmotique entre le réseau d'hydrogel et la solution externe.

Cette perte indésirable dans la capacité de gonflement est communément observée dans les hydrogels ioniques.

- ⇒ L'effet du taux d'additif zéolithe se projette sur les valeurs de la capacité d'absorption libre CAL et surtout à la saturation désignée par CALs différemment selon le milieu de gonflement, comme il est montré dans les **figures III-11 et III-12**. En effet :

- **Dans l'eau désionisée**, les capacités d'absorption des superabsorbants composites sont légèrement moins élevées que la matrice mère CTS-g-PAAm,

Des études ont montré que l'addition d'un minéral inorganique durant la réaction de polymérisation de l'hydrogel peut fournir des points de réticulation supplémentaires au réseau ce qui entraîne une augmentation de la densité des nœuds de réticulation qui réduisent l'élasticité du réseau, comme il est illustré dans la **figure III-13**.

Des résultats similaires ont été rapportés dans d'autres études [20, 37-40] dont lesquelles il a été observé que la capacité de gonflement des hydrogels nanocomposites diminue pour un taux en zéolithe plus élevé que 10 % en poids. Cette réduction du gonflement en présence de quantité plus élevée en zéolithe était due à la génération de plus de points de réticulation qui limitaient le mouvement des chaînes polymères.

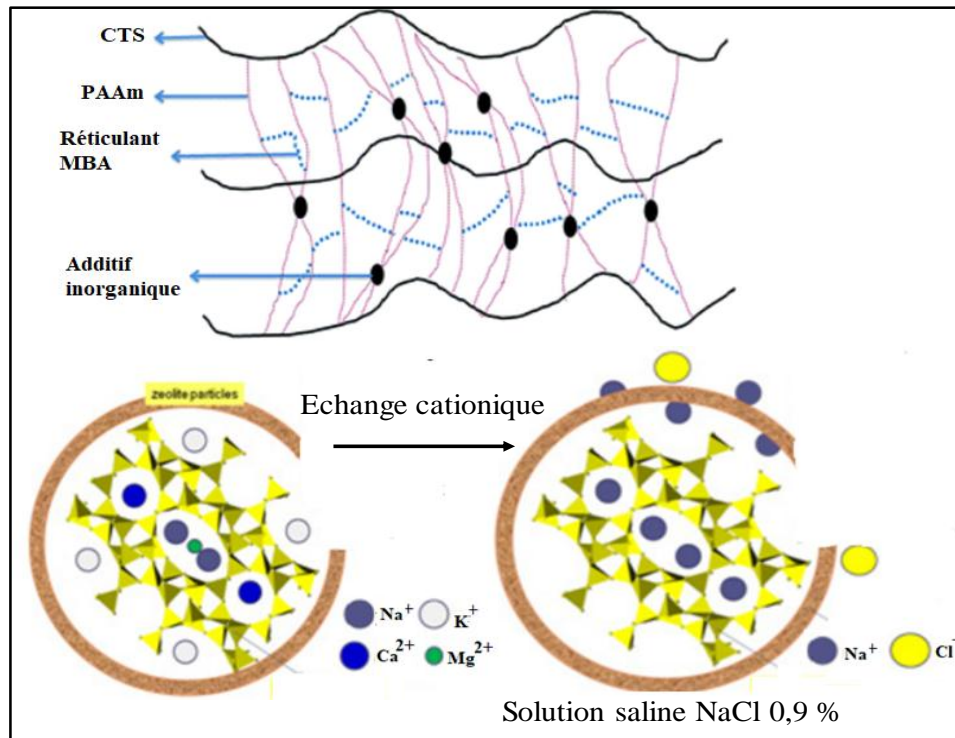
Par conséquent, avec l'augmentation de la teneur en zéolithe de 10 à 20 % dans la matrice greffée CTS-g-PAAm, on observe une diminution de l'absorption d'eau. Toutefois, il est à noter que le composite MM/Z15 présente la valeur optimale de CALs, ce qui peut être lié à l'influence de la porosité plus marquée de sa structure comparativement aux autres composites, comme il a été observé par l'analyse SEM.

- Dans la solution saline NaCl à 0,9 %, la capacité d'absorption des hydrogels composites est plus élevée que celle de l'hydrogel matrice (MM) et elle augmente avec le taux de la zéolithe incorporé de 0 % (MM) à 15 % (MM/Z15), à l'exception du composite MM/Z20.

Cette augmentation est due à la présence de grandes cavités et des entrées dans les canaux à l'intérieur de la charpente de zéolithe qui peuvent se remplir de molécules d'eau formant des sphères d'hydratation autour des cations échangeables [40]. Ainsi, au contact des particules piégées de zéolithe avec la solution NaCl, il se produit un échange de cations  $\text{Na}^+$  de la solution avec les cations échangeables ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) dans la structure de la zéolithe, comme il est illustré dans le schéma de la **figure III-13**.

- **Indépendamment du liquide standard**, il apparaît clairement que l'augmentation du taux de la zéolithe à 20 % provoque une diminution évidente de la CAL du composite MM/Z20.

Ce comportement pourrait être dû au fait qu'à cette teneur élevée de 20%, les particules de la zéolithe agissent comme des points de réticulation supplémentaires dans le réseau via des interactions de type liaisons hydrogène avec les groupements fonctionnels de la matrice. Par conséquent l'aptitude du composite au gonflement, et donc à l'absorption diminue [20, 37-40].



**Figure III- 13** : Représentation schématique illustrant les points de réticulation supplémentaires ainsi que l'échange cationique dans la zéolithe en solution NaCl 0.9%.

### III-2.1.2. Capacité de rétention par centrifugation (CRC)

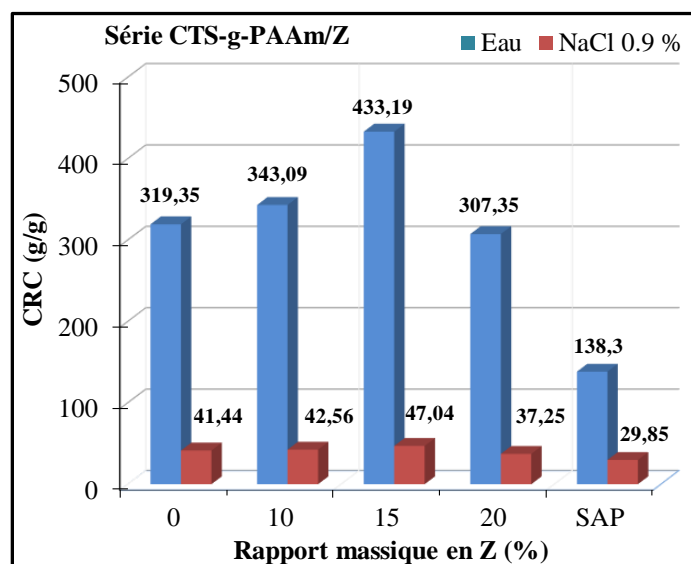
Figure III-14 regroupe les valeurs des capacités de rétention après centrifugation (CRC) des hydrogels superabsorbants préalablement à l'état de saturation (CALs), comme il a été discuté ci-dessus. L'addition de la zéolithe, à différent taux, est un facteur important influençant la capacité de rétention d'eau. En effet,

⇒ Il apparaît clairement qu'il existe une quantité optimale en zéolithe de l'ordre de 15 % pour laquelle les réseaux composites retiennent le plus d'eau. Les valeurs de CRC du composite MM/Z15 issues des tests réalisés dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9% sont plus élevées que celles de la matrice MM d'environ 35 % et 13 %, respectivement.

Ce résultat est attribué à la présence d'une surface relativement poreuse du composite préparé à 15% qui peut retenir plus de molécules d'eau dans son réseau, en bon accord avec les observations par la MEB.

⇒ La différence entre les capacités de rétention des superabsorbants synthétisés est assez faible par contre elle devient plus importante avec celles du SAP (BASF), particulièrement lorsque le milieu du test est l'eau désionisée. A titre illustratif, la CRC du composite MM/Z15 dépasse celles du SAP de 57 % dans la solution saline physiologique NaCl 0,9%.

Ces résultats sont en bon accord avec les images MEB des composites, et ainsi l'ajout de la zéolithe dans la matrice améliore sa capacité de rétention en passant par une valeur optimale pour un taux de 15 % en cette charge inorganique.



**Figure III- 14** : Capacités de rétention après centrifugation (CRC) des hydrogels CTS-g-PAAm, ses composites CTS-g-PAAm/Z et le SAP (BASF), dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9%.

### III-2.1.3. Capacité d'absorption sous charge (AUL)

La capacité d'absorption sous charge (AUL) des matériaux absorbants hydrogels sont d'une ample importance dans diverses applications industrielles telles que les systèmes d'irrigation en agriculture et les produits d'hygiène absorbants. Ainsi, l'étude de ce paramètre présente un grand intérêt du point de vue industriel.

L'effet de la composition en zéolithe sur les capacités d'absorption sous charge (AUL) des hydrogels synthétisés, de taille des particules entre 300 et 600  $\mu\text{m}$ , ainsi que le SAP (BASF) a été examiné dans la solution de NaCl à 0,9 % en utilisant un testeur AUL simple à une pression appliquée de 0,9 psi.

La **figure III-15(a,b)** regroupe les résultats de ces tests qui ont été menés dans un premier temps, pour une durée de 1 heure, puis un suivi cinétique pour une durée de 9 heures.

⇒ Comme il apparaît clairement après une durée de 1 heure de test AUL, **figure III-15(a)**, que l'augmentation du taux de zéolithe dans le réseau MM renforce légèrement son gonflement sous charge, et par conséquent les valeurs AUL des composites sont proches de celle de la matrice.

⇒ Par ailleurs, le SAP commercial présente une meilleure valeur d'AUL comparativement à tous les composites, qui atteint presque le double de celle du composite MM/Z20.

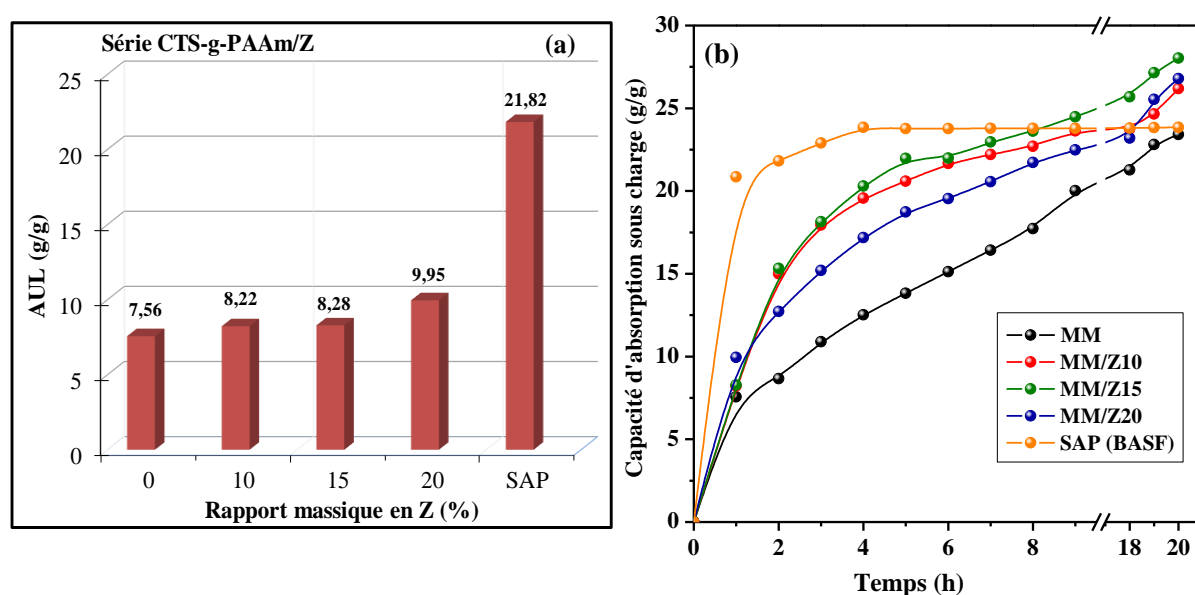
Ce résultat est étroitement lié à la réticulation supplémentaire de la surface des particules du SAP (BASF) comme étape finale du processus de leur préparation. En effet, comme il a été rapporté dans le chapitre I, que cette réticulation de surface a pour effet d'améliorer la résistance d'un l'hydrogel superabsorbant et donc d'augmenter sa performance d'absorption de liquide sous charge (AUL). Pour nos hydrogels superabsorbants, cette étape n'a pas été réalisée ce qui peut expliquer les valeurs AUL relativement faibles. De plus, d'autres paramètres, telle que la composition en MBA induit la réticulation du noyau de l'hydrogel superabsorbant durant la phase de synthèse.

A partir de l'étude cinétique de la capacité d'absorption sous charge (**figure III-15(b)**), nous remarquons que :

⇒ Le SAP (BASF) atteint sa valeur maximale d'AUL après 1 heure de test, contrairement aux superabsorbants synthétisés qui continuent à absorber de l'eau graduellement. Cette absorption sous charge se prolonge même au-delà de 9 h mais avec une très faible variation indiquant l'approche de la saturation.

- ⇒ L'évolution de l'absorption est plus rapide pour les composites comparativement à la matrice MM, où les valeurs d'AUL peuvent atteindre celle du SAP (BASF) après une durée moyenne de 7 h et dont le composite MM/Z15 présente la plus grande vitesse.
- ⇒ Quant à l'absorption de la matrice, elle évolue relativement faiblement. Ce fait devrait être attribué à la résistance mécanique plus élevée des réseaux composites préparés avec certaines quantités de matériaux inorganiques qui agissent en tant que points de réseau supplémentaires, comme discuté précédemment.

Ce comportement peut être d'un grand intérêt pour des applications dans les domaines d'agriculture et de produits hygiéniques.



**Figure III- 15 :** Capacités d'absorption sous charge (AUL) des superabsorbants CTS-g-PAAm, ses composites CTS-g-PAAm/Z et le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h (a) et une cinétique de plus de 9 h de test.

### III-2.2. Etude de l'effet du taux d'additif diatomite dans les hydrogels composites.

#### III-2.2.1. Capacité d'absorption libre (CAL)

L'effet de la teneur de diatomite incorporée sur la cinétique de la capacité de gonflement du superabsorbant greffé CTS-g-PAAm a été étudié dans de l'eau désionisée et dans la solution NaCl à 0,9 %, suivant la même méthodologie menée dans l'étude de l'effet de la zéolite, et les résultats sont montrés sur la **figure III-16 (a,b)**.

Leurs capacités à saturation CALs ainsi que les photos illustratives après les tests d'absorption libre à l'état gonflé dans les deux liquides standards sont regroupées dans la **figure III-17(a,b)**.

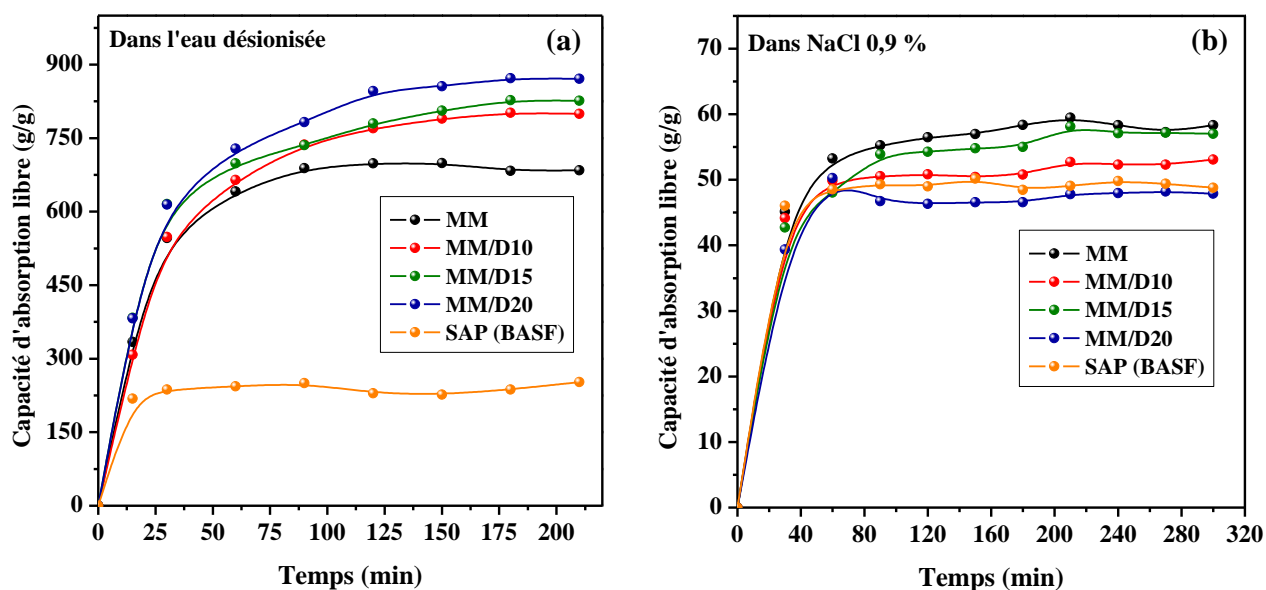


Figure III- 16 : Cinétique de la capacité d’absorption libre des hydrogels superabsorbants CTS-g-PAAm et ses composites contenant l’additif D ainsi que le SAP (BASF); dans l’eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b).

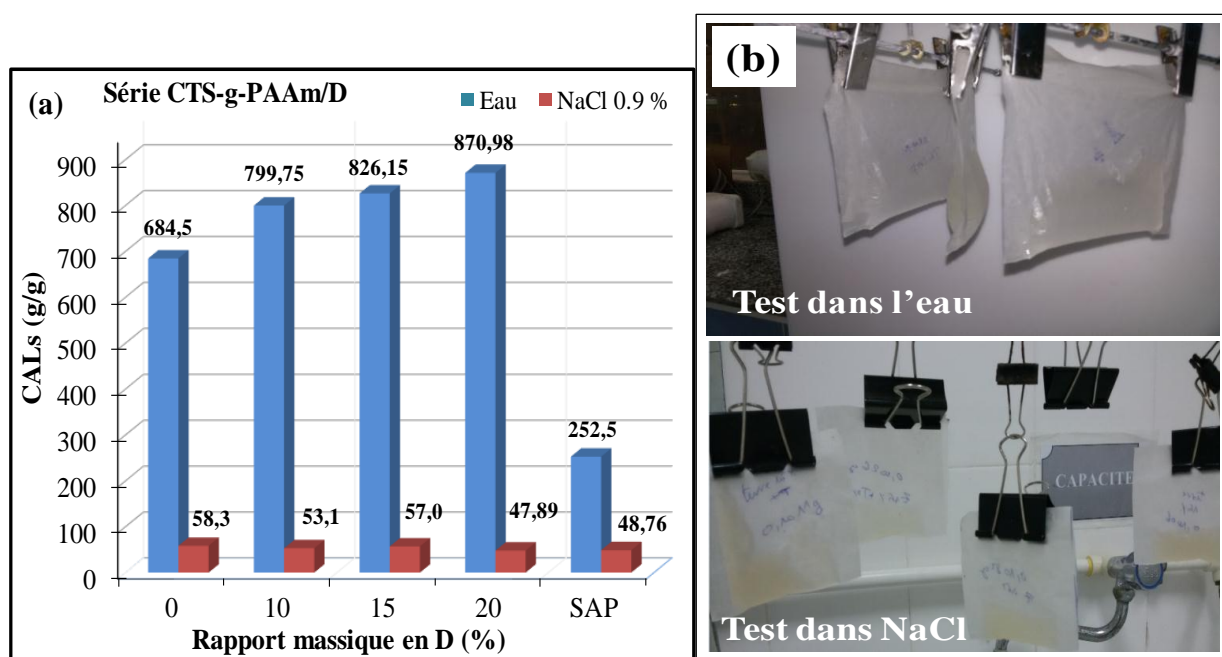


Figure III- 17 : (a) Capacités d’absorption libre à la saturation (CALs) des hydrogels CTS-g-PAAm et ses composites CTS-g-PAAm/D ainsi que le SAP (BASF), dans l’eau désionisée et la solution NaCl 0,9 % ; (b) Photos illustratives des échantillons saturés via la méthode « Tea bag ».

D'une manière générale, le taux de gonflement libre de tous les superabsorbants synthétisés de cette série augmente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Aussi, les capacités CAL dans l'eau désionisée sont supérieures à celles obtenues dans la solution saline; due à la présence d'ions  $\text{Na}^+$  dans la solution retarde la réponse du réseau à l'hydratation.

Par ailleurs, contrairement au comportement de l'additif zéolithe il apparaît clairement que:

⇒ **Dans l'eau désionisée**, les valeurs des capacités d'absorption sont plus élevées que celles de la matrice greffée MM et du SAP commercial. Aussi, elles augmentent avec le taux de diatomite incorporée en atteignant un maximum de plus de 800 g/g pour le composite MM/D20. L'amélioration de l'affinité pour l'eau des composites avec l'augmentation de la teneur en diatomite, est due à sa structure poreuse qui favorise la pénétration d'une grande quantité d'eau dans le réseau.

Cet accroissement du gonflement est étroitement lié à l'augmentation du nombre des groupements hydrophiles Silanol ( $-\text{SiOH}$ ) se trouvant à la surface de la diatomite qui peuvent réagir avec le monomère AAm lors du processus de copolymérisation et participer à la formation du composite. Ce mécanisme d'association repose sur la formation d'interactions secondaires entre les chaînes de PAAm en croissance et les liaisons Si-O de la diatomite, qui engendrent de nouveaux points de réticulation, ce qui améliore les performances du réseau composite.

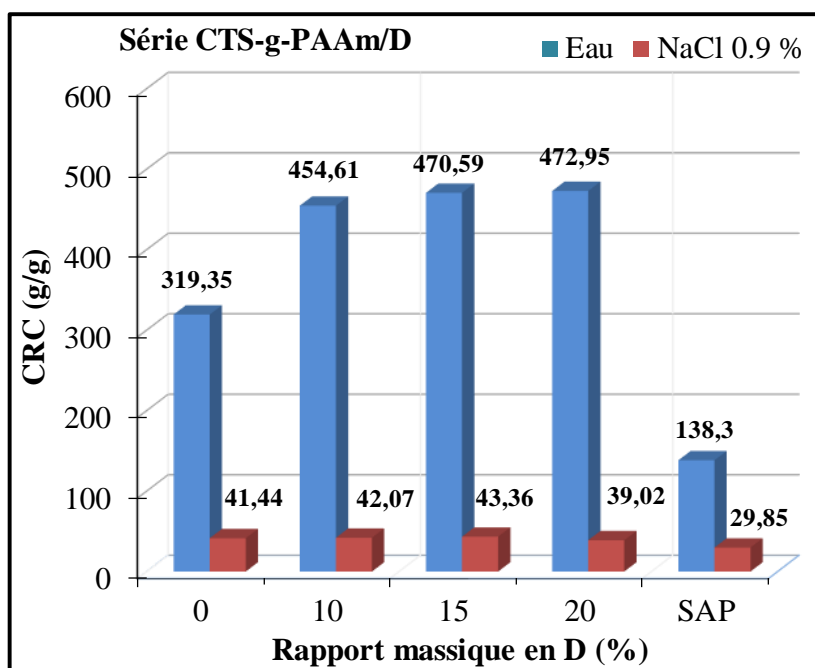
Des constatations similaires ont été largement reportées dans de nombreuses études portant sur d'autres additifs inorganiques telles que les argiles [15, 29-31, 39-44].

⇒ **Dans la solution saline NaCl à 0,9 %**, la capacité de gonflement des composites est inférieure à celle de CTS-g-PAAm. Cette diminution peut être expliquée par l'effet de la force ionique imposée par les ions  $\text{Na}^+$  du milieu salin. Ce phénomène bien connu est attribué à « l'effet écran » relatif des cations supplémentaires dans le milieu gonflant. Aussi, elle peut être attribuée à une nouvelle action provoquée par l'introduction des particules de diatomite, qui seront physiquement remplies dans le réseau ou peuvent être des points terminaux chimiquement liés au polymère.

Bien que les valeurs d'absorption des composites dans la solution saline sont proches à celles de SAP (BASF), celle du composite préparé à 15 % en diatomite apparaît la plus élevée.

### III-2.2.2. Capacité de rétention par centrifugation (CRC)

Figure III-18 regroupe les valeurs des CRC des hydrogels composites comparés à la matrice et au SAP (BASF) dans leurs états saturés.



**Figure III- 18** : Capacités de rétention après centrifugation (CRC) des hydrogels CTS-g-PAAm, ses composites CTS-g-PAAm/D et le SAP (BASF), dans l'eau désionisée et la solution NaCl 0,9%.

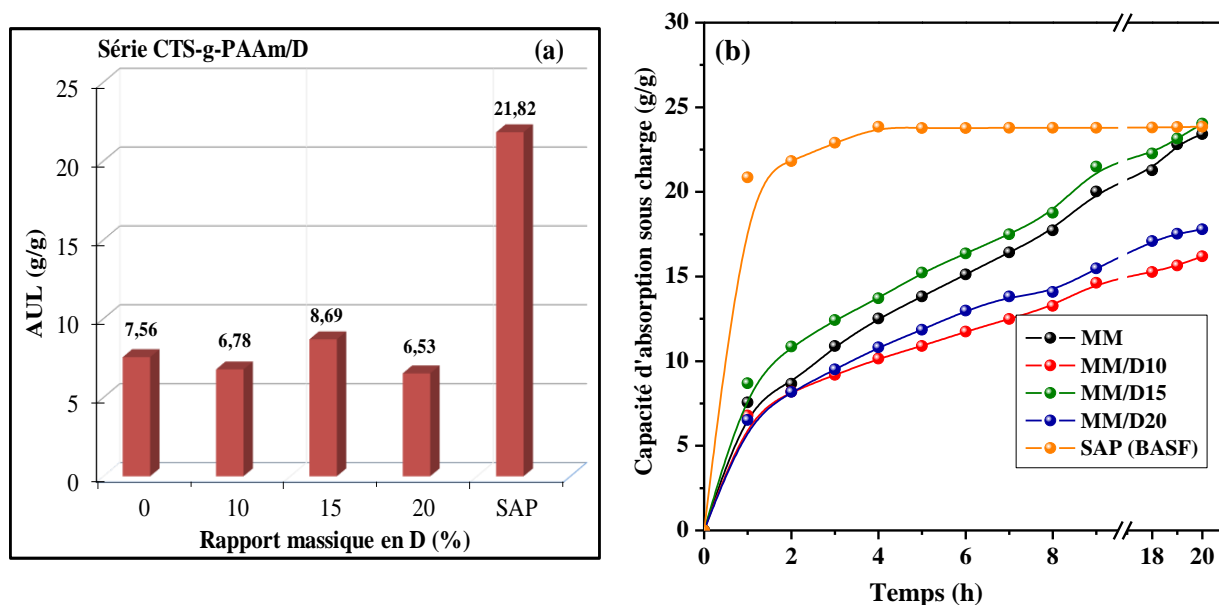
Il est évident que l'addition de la diatomite, à différent taux, est un facteur important influençant la capacité de rétention d'eau. D'une manière générale, nous constatons :

- ⇒ Une nette amélioration des capacités de rétention après incorporation de la diatomite dans la matrice, avec des valeurs de CRC optimales en présence de 15 et 20 % en poids D. Aussi, tous les composites présentent une excellente capacité de rétention d'eau par rapport au SAP (BASF). Par conséquent, la diatomite de structure poreuse est un additif efficace qui favorise la diffusion d'eau à travers le réseau CTS-g-PAAm et améliore sa capacité de rétention.
- ⇒ Une tendance similaire aux composites préparés avec la zéolite est observée dans la solution saline avec des valeurs de CRC voisines atteignant 43 %. Ce résultat montre que la salinité du milieu abaisse la capacité d'absorption et par conséquent de rétention de nos hydrogels.

### III-2.2.3. Capacité d'absorption sous charge (AUL)

Selon la même procédure adoptée pour l'additif zéolithe, l'effet de la composition en diatomite sur les valeurs de l'AUL des hydrogels composites, de taille des particules entre 300 et 600  $\mu\text{m}$ , ainsi que le SAP (BASF), a été examiné dans la solution de NaCl à 0,9 % sous charge

de 0,9 psi pour une durée de 1 heure, puis une cinétique de 9 heures. La **figure III-19 (a, b)** regroupe les résultats relevés.



**Figure III-19 :** Capacités d'absorption sous charge (AUL) des hydrogels CTS-g-PAAm, ses composites CTS-g-PAAm/D et le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h (a) et une cinétique de plus de 9 h de test.

Le SAP commercial présente une valeur d'AUL maximale (**figure III-19 (a)**) presque le double de celles des superabsorbants synthétisés, ce qui est due principalement à sa réticulation en surface supplémentaire subie après l'étape de synthèse. Aussi, le composite MM/D15 possède l'absorption sous charge la plus élevée. Dans ce cas, les particules de diatomite donnent lieu à une densité de réticulation plus élevée et renforcent à leur tour le gel gonflé[21-23, 45, 46].

Les capacités d'absorption sous charge de ces composites sont légèrement plus faibles que celles obtenues en présence de la zéolithe, celles-ci varient de 8,2 à 9,9 %.

A l'issue de l'étude cinétique du gonflement sous charge (**figure III-19 (b)**) des composites synthétisés, il est évident que contrairement aux composites contenant la zéolithe, ceux préparés en présence de la diatomite à des taux différents évoluent légèrement et ne peuvent atteindre la valeur d'AUL du SAP (BASF). Parmi eux, seul le composite MM/D15 atteint la valeur d'AUL du SAP accompagné de la matrice après un temps de contact de 18 h.

### III-2.3. Etude de l'effet du Triton X-100 sur les performances des hydrogels

La vitesse de gonflement des hydrogels dépend de la capacité de gonflement, de la taille des particules et de la surface spécifique des superabsorbants [47]. En se basant sur la littérature rapportée précédemment dans la chapitre I, nous adoptons dans cette étude deux façons d'améliorer le taux de gonflement des hydrogels. La formation de réseaux superabsorbants CTS-g-PAAm par via le processus de greffage et copolymérisation sur les chaînes du CTS puis réticulation des chaînes PAAm hydrogels. Ces hydrogels greffés présentent une vitesse de gonflement plus rapide que celle de l'hydrogel simple PAAm préparée par homopolymérisation en raison de la mobilité libre des chaînes greffées [7,15]. L'autre approche appliquée dans ce travail consiste à préparer des superabsorbants poreux en introduisant un tensioactif Triton X-100 en tant que générateur de pores (agent porogène), qui peut être extrait avec un solvant approprié (éthanol) [48].

#### III-2.3.1. Effet de la teneur en Triton X-100 dans l'hydrogel CTS-g-PAAm

L'étude d'optimisation portant sur l'effet de la composition du tensioactif neutre Triton X-100, utilisé en tant qu'agent porogène lors de l'étape de synthèse, sur les propriétés d'absorption et de rétention de la matrice CTS-g-PAAm a été menée dans l'eau desionisée et la solution NaCl 0,9 % à la température ambiante. Les résultats sont montrés dans les **figures III-20 (a,b) et III-21 (a,b)**

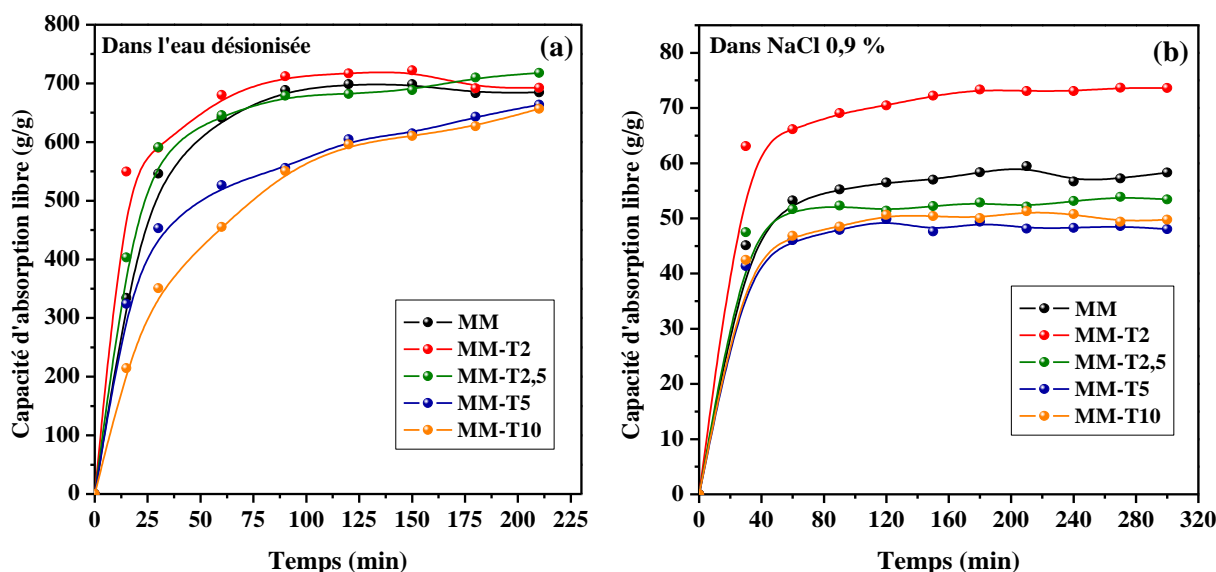
La **figure III-20 (a,b)** montre les résultats des tests de cinétique d'absorption libre CAL dans les deux systèmes aqueux. Il est évident que la préparation des hydrogels greffés en incorporant le tensioactif à différents taux, est un autre facteur important influençant la capacité d'absorption d'eau. Il apparaît clairement qu'il existe une quantité optimale en Triton X-100 de l'ordre de 2 % pour laquelle ces réseaux greffés absorbent le plus d'eau, puis leur capacité diminue au-delà de cette valeur. Ceci peut être attribué à la microstructure de surface de ces superabsorbants car le comportement de gonflement, par exemple, la capacité d'absorption d'eau et le taux de gonflement d'un hydrogel sont étroitement liés à sa morphologie.

Les travaux similaires ont été rapportés dans la littérature. Wei et al. [49] ont préparé des superabsorbants poreux à base d'amidon-g-poly(acide acrylique) en utilisant le Triton X-100 comme un agent formateur des pores (porogène). L'étude a mis en évidence l'importance d'utilisation du triton et a montré qu'en présence d'une quantité optimale de 0,4 % en triton X-100 le superabsorbant poreux a pu atteindre rapidement 80 % de sa capacité d'absorption dans la

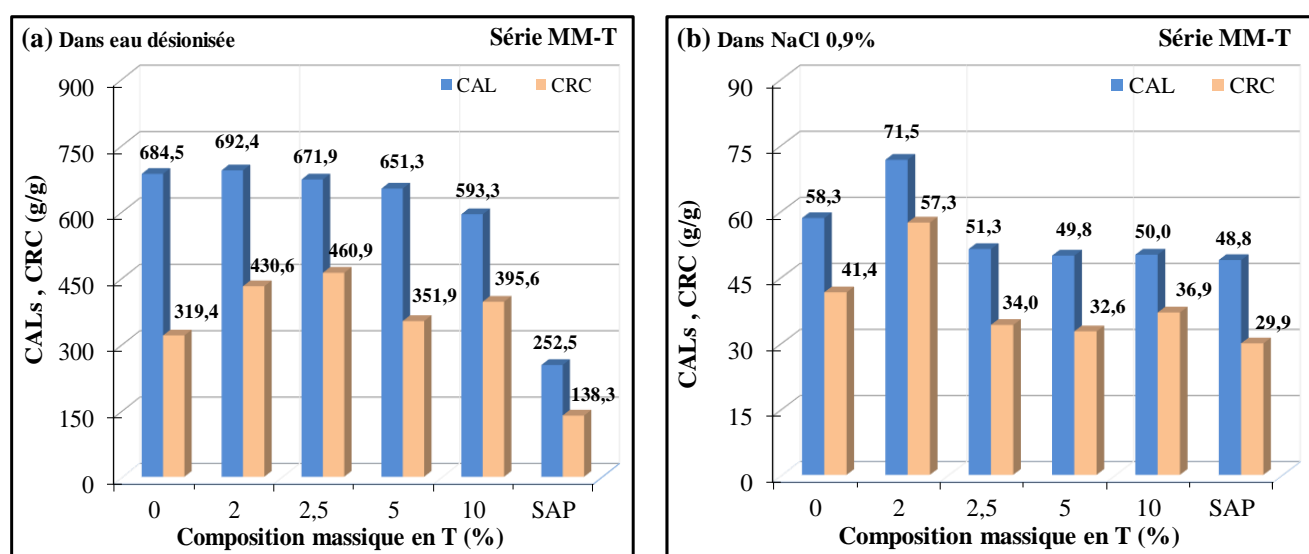
solution NaCl 0,9 % pour une durée d'environ 5 mn comparativement à l'échantillon préparé en absence du triton X-100 qui présente un temps d'équilibre de 90 mn.

A partir de la **figure III-21 (a,b)**, dans la solution saline, particulièrement, la capacité CALs de la matrice greffée est augmentée de 13 % en utilisant 2 % de triton X-100.

Pareillement, une nette amélioration des capacités de rétention CRC de la matrice est obtenue par addition du Triton, avec des différences optimales d'environ 111 % dans l'eau désionisée et 16 % dans la solution saline.



**Figure III- 20 :** Cinétique de la capacité d'absorption libre (CAL) des hydrogels greffés CTS-g-PAAm préparés en présence de différentes compositions en Triton X-100 dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b).



**Figure III- 21 :** Capacités de d'absorption libre à saturation (CALs) et de rétention (CRC) des hydrogels greffés CTS-g-PAAm préparés à différentes compositions en Triton X-100 ainsi que le SAP (BASF), dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b).

III-2.3.2. Effet du Triton X-100 sur les performances des composites

La figure III-22 (a,b) montre les résultats des tests de cinétique d'absorption libre CAL dans les deux systèmes aqueux, l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b).

Aussi, les valeurs des capacités d'absorption libre à saturation (CALs) et de rétention (CRC) des hydrogels composites préparés en présence et absence du Triton X-100 sont regroupées dans la figure III-23 (a,b).

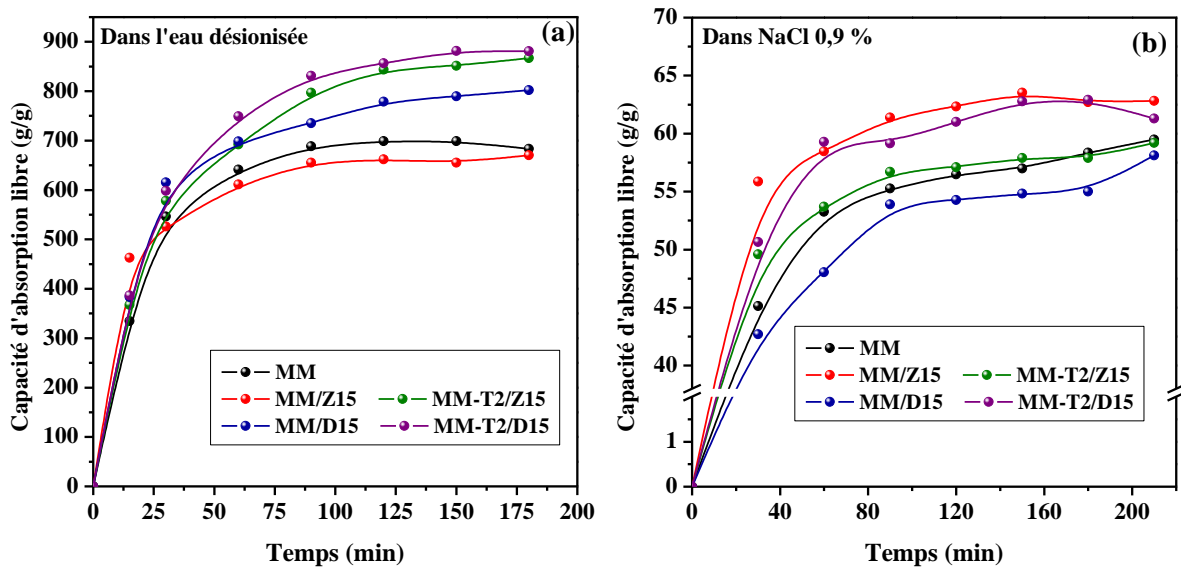


Figure III- 22 : Cinétique de la capacité d'absorption libre (CAL) des hydrogels greffées CTS-g-PAAm préparés en présence de différentes compositions en Triton X-100 dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b).

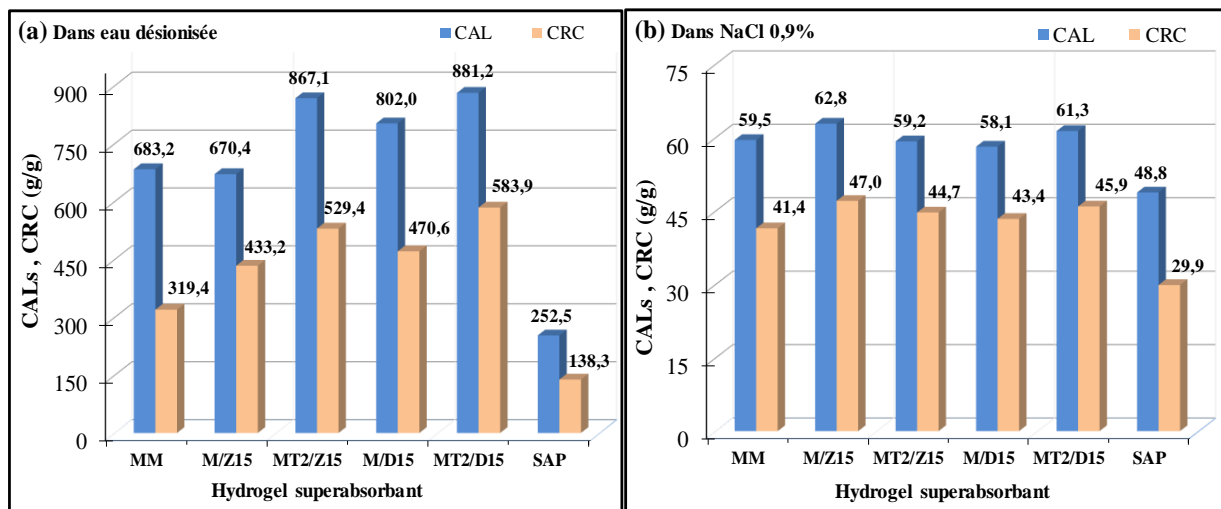


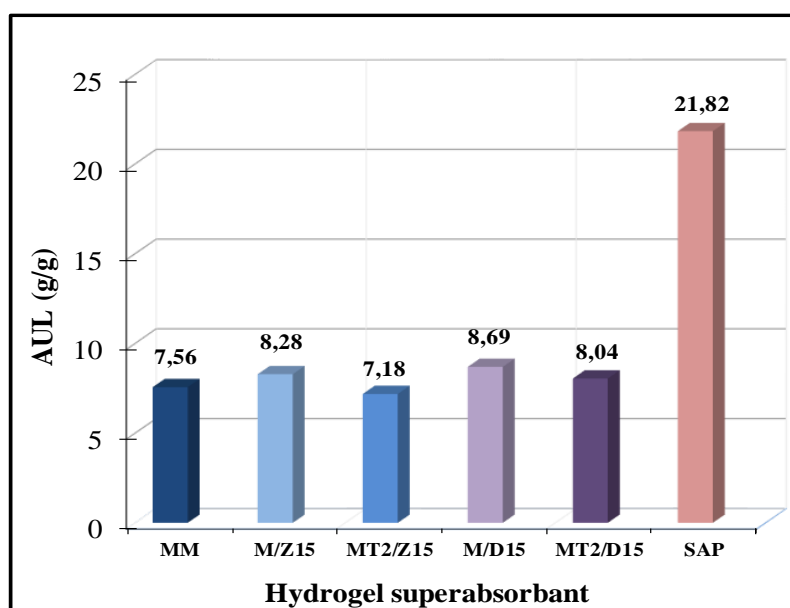
Figure III- 23 : Capacités d'absorption libre CALs, de rétention (CRC) des hydrogels composites préparés en présence et absence du Triton X-100, du SAP (BASF), dans l'eau désionisée (a) et dans la solution NaCl à 0,9% (b).

D'une manière générale, nous constatons que :

- ⇒ Les taux de gonflement à l'équilibre de tous les superabsorbants diminuent dans la solution saline comparativement à ceux mesurés dans l'eau désionisée, bien qu'une tendance similaire de gonflement est observée. Ce résultat montre que la salinité du milieu abaisse la capacité d'absorption de nos hydrogels.
- ⇒ L'ajout du Triton X-100 lors de la synthèse des superabsorbants améliore considérablement les capacités d'absorption libre des composites MM-T2/Z15 et MM-T2/D15 dans l'eau désionisée, avec des valeurs à la saturation CALs d'environ 867 et 882 g/g, respectivement. Ce qui facilite la pénétration des molécules d'eau, puis l'amélioration du pouvoir absorbant de l'eau.
- ⇒ Une tendance similaire d'augmentation de la capacité d'absorption du composite MM-T2/D15 comparativement à son homologue MM/D15 est observée dans la solution NaCl 0,9 %. Toutefois, un comportement contraire est relevé pour MM-T2/Z15 qui présente une valeur de CAL moins élevée que celle obtenue en présence du Triton X-100. Ceci peut être attribué à la microstructure de surface de ces superabsorbants.
- ⇒ Une nette amélioration des capacités de rétention CRC est relevée.

La **figure III-24** illustre les capacités d'absorption sous charge (AUL) des hydrogels composites préparés en présence et absence du Triton X-100, et comparées au SAP (BASF), testés dans la solution NaCl 0,9 % pour une durée de test de 1 heure.

Il est à remarquer que l'ajout du triton lors de la synthèse des hydrogels composites diminue faiblement leurs valeurs d'AUL.



**Figure III- 24 :** Capacités d'absorption sous charge (AUL) des hydrogels composites préparés en présence et absence du Triton X-100, du SAP (BASF), testés dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 heure.

### **III-3. Application des superabsorbants composites dans la couche bébé nouveau-né**

La performance d'une structure absorbante des produits d'hygiène dépend en grande partie de ses composantes.

En vue de prospecter l'application des superabsorbants composites synthétisés dans le domaine des produits d'hygiène tels que les couches pour bébés jetables, il est judicieux d'examiner leur sensibilité à la solution physiologique de NaCl à 0,9 % dans le produit hygiénique final. Celui-ci est formé de support cellulosique capable d'avoir une absorption efficace et instantanée, mais sa rétention est plutôt faible. Son réseau fibreux n'est pas assez élastique et au mouillé il tend à s'effondrer, dans ces conditions sa résistance mécanique est négligeable. Les particules des matériaux superabsorbants, réparties dans le noyau absorbant des produits d'hygiène, immobilisent le liquide et empêchent sa redistribution vers l'extérieur. Son principal avantage est sa capacité d'absorber à une vitesse d'absorption le liquide et le retenir fortement et de façon permanente.

A l'issue des résultats des tests de performances (absorption et rétention) réalisés, les matériaux composites sélectionnés pour l'évaluation des caractéristiques du produit hygiénique final (couche bébé nouveau-né) sont les MM-T2/Z15 and MM-T2/D15, de taille des particules entre 300 et 600  $\mu\text{m}$ , ainsi que le SAP commercial à titre comparatif.

Les résultats discutés ci-dessous sont basés sur l'addition de quantités de superabsorbants de l'ordre de 3 g pour le test de remouillage (quantité minimale pour avoir des résultats conformes aux tests standards) et 2 g pour tester la performance d'absorption et de rétention des couches pour bébés nouveau-né. Ces résultats découlent du calcul de la quantité de la solution saline absorbée par les couches contenant les échantillons de superabsorbants incorporés dans la fibre cellulosique et ce à travers la mesure de la différence entre les poids de la couche à l'état humide et à l'état sec.

#### **III-3.1. Remouillage (Rewet) des couches**

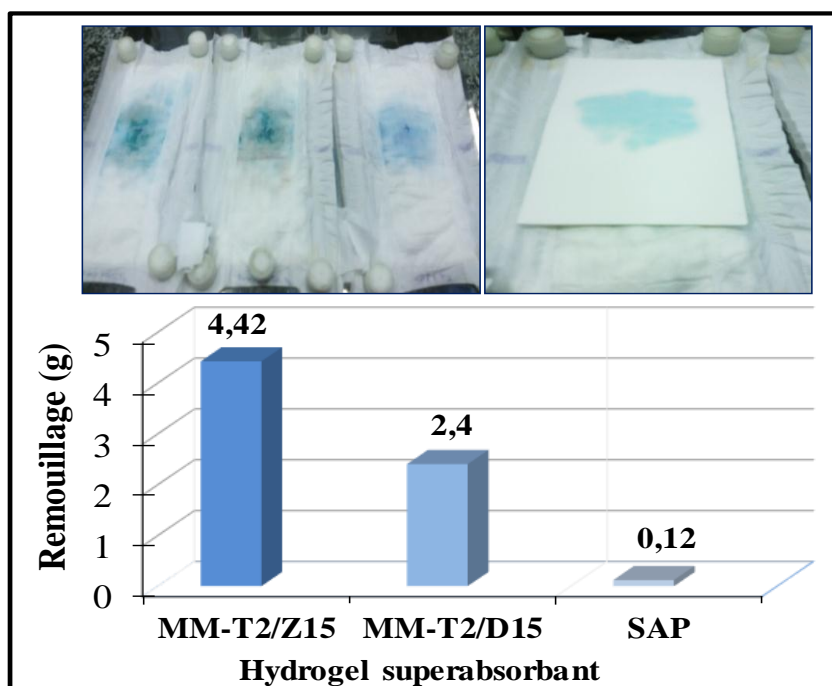
Les fuites de liquide représentent l'un des risques majeurs de fonctionnement défectueux d'une couche absorbante. L'évaluation du remouillage est basée sur la mesure de la quantité de solution saline transférée du noyau absorbant vers un support poreux (papier filtre) pendant l'application de la charge sur la couche. Les résultats de test de remouillage sont montrés dans la **figure III-25**.

Les valeurs de remouillage des couches contenant les échantillons MM-T2/D15, MM-T2/Z15 sont supérieures par rapport celle de la troisième couche renfermant le SAP commercial qui est relativement négligeable. Ces résultats peuvent être expliqués par les faibles valeurs de la

capacité d'absorption sous charge AUL des superabsorbants composites comparativement à celle du SAP.

Bien que le résultat de remouillage correspondant aux fuites recueillies des couches renfermant les superabsorbants synthétisés n'est pas privilégié par les industriels, toutefois une augmentation de leurs quantités peut minimiser ces valeurs de remouillage.

Il est à mentionner qu'une distribution harmonieuse de ces hydrogels superabsorbants dans le matelas cellulosique de la couche permet d'améliorer la rétention de la structure interne et permet d'éviter les infiltrations de liquide vers l'extérieur.



**Figure III- 25 :** Les résultats des tests de remouillage des couches contenant les hydrogels composites préparés à 15% en additif Z ou D, ainsi que SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9%.

### III-3.2. Absorption et rétention des couches

La cinétique de la capacité d'absorption des couches est illustrée dans la **figure III-26 (a)**. Le comportement d'absorption observé suit une tendance analogue entre les couches préparées avec les superabsorbants synthétisés (MM-T2/Z15, MM-T2/D15) et celle renfermant le SAP (BASF). En effet, nous constatons que la capacité d'absorption libre des couches atteint rapidement la saturation après 30 mn.

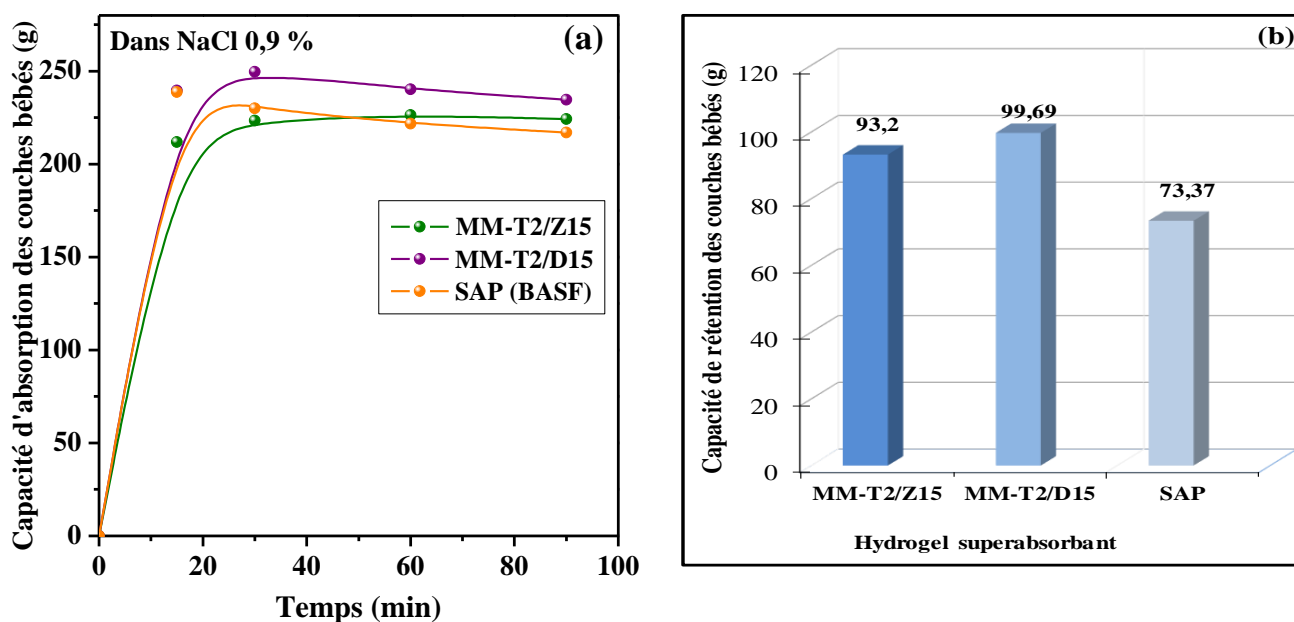
Le liquide total absorbé par la couche est mesuré en pesant la couche avant et après absorption. Les résultats montrent que les quantités de liquide absorbé par les échantillons sont

près de 207,6 g par le premier, 217,89 g pour le deuxième et 200,28 g par le troisième (commercial).

Bien que les trois échantillons présentent de bons résultats, néanmoins la couche modifiée renfermant le composite MM-T2/D15 affiche un meilleur résultat de la capacité d'absorption.

Ladhari, et al. [50] ont étudié les facteurs qui jouent un rôle fondamental dans l'amélioration des performances des structures absorbantes et qui influencent l'aptitude de la structure à recevoir et distribuer le liquide. Ces auteurs ont montré que l'absorption du liquide passe par trois phases: mouillage, pénétration et diffusion. Aussi, qu'au-delà d'une quantité seuil de SAP (15-20 %) tout ajout de quantité supplémentaire n'apporte pas d'amélioration significative.

Il est à mentionner que les capacités d'absorption dans la solution saline des couches préparées en utilisant les différents échantillons superabsorbants présentent les mêmes tendances que celles des hydrogels superabsorbants testés seuls à travers l'étude de l'influence des compositions du triton X-100, de la zéolithe et de la diatomite discutée dans la partie précédente.



**Figure III- 26 :** Les résultats des tests (a) d'absorption libre (CAL) et (b) de rétention (CRC) des couches contenant les hydrogels superabsorbants composites préparés à 15% en additif Z ou D ainsi que le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9%.

Les résultats de la capacité de rétention des couches modifiées et commerciales sont présentés dans la **figure III-26 (b)**.

Le liquide absorbé et retenu est d'environ 93,2 g pour le premier échantillon, 99,69 g pour le deuxième et 73,37 g pour l'échantillon commercial, ainsi la couche renfermant le composite montre un résultat meilleur.

Les performances d'absorption et de rétention des couches commerciales et celles modifiées par nos matériaux absorbants ne diffèrent pas significativement, et leurs valeurs sont légèrement meilleures.

Les résultats des tests de performances dans la solution physiologique de NaCl à 0,9 % issue de l'application des hydrogels superabsorbants et le SAP (BASF) dans les couches bébés nouveau-né sont résumés dans le **tableau III-1**.

**Tableau III- 1** : Résultats des tests de performances dans la solution NaCl 0,9 % issus de l'application des hydrogels superabsorbants composites dans les couches bébés nouveau-né.

Paramètres	Unité	Échantillon de couche pour bébés		
		1	2	3
Taille de la couche	cm x cm	20 x 37	20 x 37	20 x 37
Poids de la fibre cellulosique	g	7,5	7,5	7,5
Poids de superabsorbant	g	3	3	3
Poids de la couche sec	g	18,5	17,51	17,48
Remouillage	g	4,42	2,4	0,12
Poids du superabsorbant	g	2	2	2
Poids de la couche sec	g	16,69	16,66	16,67
Poids de la couche humide	g	224,29	234,55	216,95
Capacité d'absorption libre de la couche (P.humide- P.sec)	g	207,6	217,89	200,28
Poids de la couche humide après centrifugation	g	109,89	116,35	90,04
Capacité de rétention de la couche (P.humide - P.sec)	g	93,2	99,69	73,37

Échantillon de couche pour bébé nouveau-né

- (1) : modifiée renfermant CTS-g-PAAm-T2/Z15
- (2) : modifiée renfermant le CTS-g-PAAm-T2/D15.
- (3) : commerciale renfermant le SAP (BASF).

## Références bibliographiques

- [1] M. Sadeghi, *Synthesis and Swelling Behaviors of graft copolymer Based on Chitosan-g-poly(AA-co-HEMA)*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, **2010**, 1, 354-358.
- [2] C. Spagnol, F.H.A. Rodrigues, A.G.B. Pereira, A.R. Fajardo, A.F. Rubira, E.C. Muniz, *Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers*. Cellulose, **2012**, 19:1225–1237.
- [3] Y. Bao, J. Ma, N. Li, *Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethylcellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel*; Carbohydrate Polymers, **2011**, 84, 76-82.
- [4] A. Pourjavadi, R. Soleyman, H. Ghasemzadeh, H. Salimi, *CMC/Celite Superabsorbent Composites: Effect of Reaction Variables on Saline-absorbency under Load*, Iranian Polymer Journal, 19 (8), **2010**, 571-579.
- [5] A. Pourjavadi, H. Ghasemzadeh, H. Hosseinzadeh, *Preparation and swelling behaviour of a novel anti-salt superabsorbent hydrogel based on kappa-carrageenan and sodium alginate grafted with polyacrylamide*. E-Polymers, **2004**, 4:275–287.
- [6] M. El-Sayed, M. Sorour, N. Abd-El-Moneem, H. Talaat, H. Shalaan, N. El-Marsafy, *Synthesis and properties of natural polymers-grafted-acrylamide*; World Applied Sciences Journal, **2011**, 13: 360-368.
- [7] H. Ferfera-Harrar, N. Aouaz, N. Dairi, *Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/ carboxymethylcellulose superabsorbent composites for waste water purification I: synthesis and properties*. Polymer Bulletin, **2016**, 73:815–840.
- [8] Q. Zhao, J. Sun, Y. Lin, Q. Zhou, *Study of the properties of hydrolyzed polyacrylamide hydrogels with various pore structures and rapid pH-sensitivities*. Reactive and Functional Polymers. **2010**, 70, 602-609.
- [9] A. Pourjavadi, G. R. Mahdavinia, *Superabsorbency, pH-Sensitivity and Swelling Kinetics of Partially Hydrolyzed Chitosan-g-poly(Acrylamide) Hydrogels*. Turkish Journal of Chemistry, **2006**, 30, 595- 608.
- [10] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, *An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization*. Polymer, 2001, 42, 3569-3580.
- [11] E. S. Dragan, M. M. Perju, M. V. Dinu, *Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes*. Carbohydrate Polymers, **2012**, 88, 270-281.

- [12] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*; 5th Ed, John Wiley, Sons Inc, **1991**, New York.
- [13] R. Murugan, S. Mohan, A. Bigotto, *FTIR and Polarised Raman Spectra of Acrylamide and Polyacrylamide*. Journal of the Korean Physical Society, **1998**, 32, 505-512.
- [14] L. T. Chiem, L. Huynh, J. Ralston, D. A. Beattie, *An in situ ATR-FTIR study of polyacrylamide adsorption at the talc surface*. Journal of Colloid and Interface Science, **2006**, 297, 54-61.
- [15] H. Ferfera-Harrar, N. Aiouaz, N. Dairi, A. S. Hadj-Hamou, *Preparation of chitosan-g-poly(acrylamide)/montmorillonite superabsorbent polymer composites: Studies on swelling, thermal, and antibacterial properties*. Journal of Applied Polymer Science, **2014**, 131 (1):39747.
- [16] W. M. Thomas, D. W. Wang, *Acrylamide polymers*; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, **1985**, vol. 1, John Wiley & Sons, New York.
- [17] K. Nagase, K. Sakaguchi, *Alkaline hydrolysis of polyacrylamide*; Journal of Polymer Science Part A, **1965**, 3, 2475-2482.
- [18] Li. Gonghu, "*FT-IR studies of zeolite materials: characterization and environmental applications*." PhD (Doctor of Philosophy) thesis, **2005**, University of Iowa,.
- [19] S. Sang, Z. Liu, P. Tian, Z. Liu, L. Qu, Y. Zhang, *Synthesis of small crystals zeolite NaY*, Materials Letters, **2006**, 60, 1131 – 1133.
- [20] DJ. Sarkar, A. Singh, P. Mandal, A. Kumar, BS. Parmar, *Synthesis and Characterization of Poly (CMC-g-cl-PAam/Zeolite) Superabsorbent Composites for Controlled Delivery of Zinc Micronutrient: Swelling and Release Behavior*. Polymer-Plastics and engineering, **2015**, 54: (4), 357-367.
- [21] X. Qi, M. Liu, Z. Chen, R. Liang, *Preparation and properties of diatomite composite superabsorbent*. Polymers for Advanced Technologies. **2007**, 18, 184–193.
- [22] JF. Mukerabigwi, S. Lei, L. Fan, H. Wang, S. Luo, X. Ma, J. Qin, X. Huang, Y. Cao, *Eco-friendly nanohybrid superabsorbent composite from hydroxyethyl cellulose and diatomite*. RSC Advances, **2016**, 6, 31607–31618.
- [23] JF. Mukerabigwi, S. Lei, H. Wang, S. Luo, X. Ma, J. Qin, X. Huang, Y. Cao, *Synthesis and properties of a novel ecofriendly superabsorbent hydrogel nanocomposite based on xyloglucan-graft-poly(acrylic acid)/diatomite*. RSC Advances, **2015**, 5, 83732-83742.
- [24] J.L. Cerrillo, A.E. Palomares, F. Rey, S. Valencia, L. Palou, M.B. Pérez-Gago, *Ag-zeolites as fungicidal material: Control of citrus green mold caused by *Penicillium digitatum**, Microporous and Mesoporous Materials, **2017**, 254, 69-76.

- [25] Liliana Ferreira, Joana F. Guedes, Cristina Almeida-Aguiar, António M. Fonseca, Isabel C. Neves, *Microbial growth inhibition caused by Zn/Ag-Y zeolite materials with different amounts of silver*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2016**, 142, 141–147.
- [26] A H. Matti, KM. Surchi, *Comparison the Properties of Zeolite Nay Synthesized by Different Procedures*. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **2014**, 3, 13333- 13342.
- [27] H. HADJAR, *Synthèse et caractérisation de matériaux composites silice/carbone. Application à l'adsorption de polluants organiques et minéraux*, thèse de doctorat, **2012** (USTHB).
- [28] T. Benhalima, D. Lerari, H. Ferfera-Harrar, *Preparation of carboxymethylcellulose-based hydrogel beads and their used as bioadsorbent of dye from aqueous solutions*. *Journal of Materials, Processes and Environment*, **2016**, 4 (2):113-118. ISSN: 2335-1020.
- [29] J. Zhang, Q. Wang, A. Wang, *Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgitite superabsorbent composites*; *Carbohydrate Polymers*, **2007**, 68, 367-374.
- [30] Y. T. Xie, A. Q. Wang, *Preparation and Swelling Behaviour of Chitosan-g-poly (acrylic acid)/Muscovite Superabsorbent Composites*. *Iranian Polymer Journal*, **2010**, 19, 131-141.
- [31] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, *enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites*. *Journal of Environmental Sciences*, **2010**, 22:486–493.
- [32] Y. Chen, Y. Liu, H. Tan, *Preparation of macroporous cellulose-based superabsorbent polymer through the precipitation method*, *Bioresources*, **2008**, 3 : (1), 247-254.
- [33] J. P. Zhang, L. Wang, A. Q. Wang, *Preparation and swelling behavior of fast-swelling superabsorbent hydrogels based on starch-g-poly (acrylic acid-co-sodium acrylate)*. *Macromolecular Materials and Engineering*, **2006**, 291, 612-620.
- [34] H. Ferfera-Harrar, N. Aiouaz, N. Dairi, *Synthesis and Properties of Chitosan-Graft-Polyacrylamide/Gelatin Superabsorbent Composites for Wastewater Purification*. *World Academy of Science, Engineering and Technology (WASET) International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, **2015**, 9 (7):757–764.
- [35] W. Flee, R. J. Wu, *Superabsorbent polymeric materials. I. Swelling behaviors of crosslinked poly (sodium acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) in aqueous salt solution*. *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 62, 1099-1114.
- [36] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press, **1953**, New York USA.

- [37] A.Rashidzadeh ,A.Olad, D.Salari, A.Reyhanitabar, *On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on Sodium alginate-g-Poly(acrylic acid- co - acrylamide)/Clinoptilolite and its application as slow release fertilizer*.Journal of Polymer Research,**2014**, 21:344.
- [38] S.Amnuaypanich ,J. Patthana ,P. Phinyocheep ,*Mixed matrix membranes prepared from natural rubber/poly(vinyl alcohol) semi-interpenetrating polymer network (NR/PVA semi-IPN) incorporating with zeolite 4A for the pervaporation dehydration of water – ethanol mixtures*. Chemical Engineering Science, **2009**, 64, 4908 – 4918.
- [39] L.Han, XG. Jiang, TL.Lu, BS.Wang, J.Xu, YZ.Zhan, JF.Wang, A.Rawal, C.Zhao, *Preparation of composite zeolites in polymer hydrogels and their catalytic performances in the methanol-to-olefin reaction*. Fuel Processing Technology,**2017**, 165, 87-93.
- [40]J.Yao, Y.Huang, H.Wang, *Controlling zeolite structures and morphologies using polymer networks*. Journal of Materials Chemistry,**2010**, 20, 9827–9831.
- [41] B.Adnadjevic ,J.Jovanovic . *Investigation of the effects of NAA-type zeolite on PDMS composites*. Journal of applied polymer science, **2000**, 77(6):1171-1176.
- [42] A.Bortolin, FA.Aouada, LH. Mattoso, C. Ribeiro, *Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2013**, 61, 7431–7439.
- [43]D A.Naik, DJ.Iyer,*Applications of Hydrogel/Zeolite Composites: A Review*.International Journal of Engineering Research, **2018**,7 (4): 56-61.
- [44]S.Chevigny et al .*Polysaccharide-inorganic composite particles as performance additives for super-absorbent polymers*,**2012**.
- [45]JS.Park ,YC.Chung, SD.Lee , JW.Cho,BC. Chun, *Shape memory effects of polyurethane block copolymers cross-linked by celite export*.Fibers and Polymers, **2008**, 9, 661-666.
- [46] A. Pourjavadi, R. Soleyman, H. Ghasemzadeh, H. Salimi, *CMC/Celite Superabsorbent Composites: Effect of Reaction Variables on Saline-absorbency under Load*; Iranian Polymer Journal, **2010**, 19, 571-579.
- [47] J.Zohuriaan, K.Kabiri, *Superabsorbent Polymer Materials: A Review*. Iranian Polymer Journal, **2008**, 17(6): 451-477.
- [48] XZ .Zhang, YY .Yang,TS.Chung,KX.Ma, *Preparation and characterisation of the macroporous poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel with fast response*. Langmuir,**2001**,17, 6094–6099.
- [49] Wei.Qingyun, *Fast-swelling porous starch-g-poly(acrylic acid) superabsorbents*, Iranian Polymer Journal,**2014**, 23,637–643.

- [50] N. Ladhari, M. Ben Hassen, S. SAIEB, S. Faouzi, *Etude de la cinétique d'absorption des structures absorbantes complexes*, Annales de Chimie Science des Matériaux, 2007, 32(5):447 – 59.

# *Conclusion générale*

## ***Conclusion générale***

Les travaux de recherche entrepris, dans le cadre de ce mémoire, ont porté sur l'élaboration d'hydrogels superabsorbants composites à base de chitosane-g-poly(acrylamide) via le processus de greffage-copolymérisation radicalaire en utilisant le persulfate de potassium comme initiateur et le N,N'-méthylènebisacrylamide comme agent réticulant, et ce en absence et présence du triton X-100 en tant qu'agent porogène. Deux séries d'hydrogels composites ont été préparées en incorporant dans le réseau greffé CTS-g-PAAm la zéolithe (Z) ou la diatomite (D) à différents taux en tant que charges inorganiques poreuses.

Aussi, l'hydrolyse en milieu alcalin a été réalisée afin d'obtenir des hydrogels polyelectrolytes à pouvoir superabsorbant élevé.

Ces matériaux ont été caractérisés par les techniques d'analyses FTIR-ATR, DRX et SEM.

- ✓ L'analyse FTIR-ATR a mis en évidence la formation du réseau greffé et son hydrolyse ainsi que la présence d'interactions entre les groupements des additifs et la matrice.
- L'analyse par DRX des hydrogels composites a confirmé l'incorporation de Z ou D.
- Les micrographies SEM ont révélé une structure poreuse de la matrice qui a été améliorée par l'ajout de Z ou D, particulièrement pour une composition de 15 % en additif et en présence du triton X-100. De plus, le composite contenant Z présente la meilleure structure poreuse.

L'étude des performances d'absorption libre (CAL), de rétention (CRC) et d'absorption sous charge (AUL) a été réalisée dans l'eau désionisée et/ou la solution saline physiologique NaCl à 0,9 %. Aussi, une étude comparative a été menée avec le SAP (BASF).

- ✓ Les capacités CAL et CRC diminuent sensiblement dans la solution NaCl par rapport à celles obtenues dans l'eau désionisée due à l'augmentation de la force ionique du milieu de gonflement.
- ✓ En présence de l'additif zéolithe (Z) :
  - L'ajout de Z à différents taux a diminué faiblement les valeurs des CAL et CRC de la matrice dans l'eau désionisée, par contre elle a amélioré ces capacités dans la solution NaCl. Les valeurs les plus élevées ont été obtenues pour composite MM/Z15.
  - Ces capacités CAL et CRC sont nettement plus élevées que celles du SAP (BASF) dans l'eau désionisée mais deviennent assez proches dans la solution NaCl.
  - L'augmentation du taux de Z a renforcé légèrement l'absorption sous charge de la matrice, mais le SAP (BASF) présente une valeur maximale d'AUL atteignant presque le double de celles des composites après une durée de test de 1 h.

Cependant, l'étude cinétique a montré une évolution des valeurs de l'AUL des superabsorbants synthétisés qui peuvent atteindre celle du SAP (BASF) après une durée moyenne de 7 h.

- ✓ En présence de l'additif diatomite (D) :
  - Les valeurs des CAL et CRC sont plus élevées que celles de la matrice greffée MM et elles augmentent avec le taux de D incorporé dans l'eau désionisée par contre deviennent voisines dans la solution NaCl.
  - Ces composites présentent une tendance d'absorption sous charge analogue à celle des composites obtenues en présence de Z mais leurs valeurs AUL sont relativement plus faibles.
- ✓ L'ajout du triton X-100 lors de la synthèse a conduit à :
  - Une amélioration des capacités CAL et CRC de la matrice jusqu'à une valeur optimale de 2 %. Dans la solution saline notamment, la valeur de CAL est augmentée de 13 %. Les valeurs de CRC atteignent des différences optimales d'environ 111 % dans l'eau désionisée et 16 % dans la solution saline.
  - Les composites MM-T2/D15 et MM-T2/Z15, possèdent les capacités d'absorption CAL et de rétention CRC les plus élevées, cependant leurs valeurs d'AUL diminuent légèrement par rapport à leurs homologues préparés en absence du triton.

L'application des superabsorbants composites a été prospectée dans le domaine des produits d'hygiène tels que les couches pour bébés nouveau-né.

- ✓ Les valeurs de remouillage des couches contenant les échantillons MM-T2/D15 et MM-T2/Z15 sont supérieures par rapport celle de la couche renfermant le SAP (BASF).
- ✓ La capacité d'absorption libre des couches préparées avec les superabsorbants synthétisés (MM-T2/Z15, MM-T2/D15) suit une tendance analogue à celle du SAP (BASF) et atteint rapidement la saturation après 30 mn. Bien que les trois échantillons présentent de bons résultats, néanmoins la couche renfermant le composite MM-T2/D15 affiche le meilleur résultat.
- ✓ Les capacités de rétention des couches modifiées par les composites absorbants sont légèrement meilleures par rapport à celle de la couche commerciale.

Ces matériaux superabsorbants composites peuvent être des candidats pour concurrencer le SAP synthétique commercial, et par la suite d'un grand potentiel à être utilisés dans la conception des produits d'hygiène corporelle absorbants.

**En perspective,** nous proposons de poursuivre l'étude des performances des hydrogels superabsorbants composites après optimisation des conditions de réalisation d'une réticulation supplémentaire de leur surface, comme étape finale du processus de leur préparation. Cette méthode aura pour effet d'améliorer leurs résistances, et donc d'augmenter leurs performances d'absorption de liquide sous charge (AUL).

## ملخص

تم تصنيع سلسلة من المركبات الذكية من البوليمرات الفائقة الامتصاص من خلال عملية بلمرة وتطعيم الجذور الحرة وعملية ربط الأكريلاميد (AAM) على سلاسل الشيتوزان في وجود وغياب مركب تريتون X-100 السطحي مع تركيبة مختلفة، باستخدام بيرسلفات البوتاسيوم و N-ن الميثيلين بيساكريلاميد، كبادئ و رابط، على التوالي. كما تم صنع سلسلتين أخريين من الهلاميات المائية الفائقة الامتصاص في الموقع في وجود الدياتوميت (D) أو الزيوليت (Z) كإضافات غير عضوية مع تركيبات المختلفة.

تم فحص تكوين الشبكة المطعمة بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من نوع ATR (FTIR-ATR). وقد لوحظ التركيب المسامي لهذه المواد عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM). تم استكشاف تطبيق هذه المواد الفائقة الامتصاص في مجال المنتجات الصحية عن طريق فحص خصائص تورمها في السوائل القياسية (الماء منزوع الأيونات والمحلول الملحي الفسيولوجي كلوريد الصوديوم 0.9%). حيث كشف تحليل النتائج أنه تم الحصول على أعلى قدرة تورم والقدرة على الاحتفاظ في أجهزة الطرد المركزي (CRC) عن طريق إضافة 15% من الزيوليت أو دياتومي. أيضا، دمج المركبات الغير العضوية داخل الشبكة المطعمة يحسن قدرة الاستيعاب تحت الحمل (0.7 رطل) (الامتصاصية تحت الحمل AUL).

الكلمات المفتاحية: مركب شديد الامتصاص، شيتوزان، زيوليت، دياتومي، سعة تورم حرة، CRC، AUL

## Résumé

Une série de composites intelligents de polymères superabsorbants a été synthétisée via le processus greffage-copolymérisation radicalaire et réticulation de l'acrylamide (AAM) sur les chaînes du chitosane en présence et absence du tensioactif Triton X-100 à différentes compositions, utilisant le persulfate de potassium et le N, N'-méthylène bisacrylamide comme initiateur et réticulant, respectivement. Deux autres séries d'hydrogels superabsorbants composites ont été également réalisées par voie in situ, en présence de diatomite (D) ou de la zéolithe (Z) en tant qu'additifs inorganiques pour différentes compositions.

La formation du réseau greffé a été examinée par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier de type ATR (FTIR-ATR). La structure poreuse de ces matériaux a été observée par la microscopie électronique à balayage (MEB). L'application de ces matériaux superabsorbants dans le domaine des produits hygiéniques a été prospectée en examinant leurs propriétés de gonflement dans des liquides standards (eau désionisée et solution saline physiologique NaCl 0, 9 %). L'analyse des résultats a révélé que les capacités de gonflement libre et de rétention dans la centrifugeuse (CRC) les plus élevées sont obtenues par ajout de 15 % de zéolithe et de diatomite. Aussi, l'incorporation de la charge inorganique au sein du réseau greffé améliore la capacité d'absorption sous charge 0.7 psi (absorbency under load AUL).

**Mots-clés:** Superabsorbent composite, chitosan, zéolithe, diatomite, capacité de gonflement libre, CRC, AUL

## Abstract

A series of intelligent superabsorbent polymers composites was prepared through free radical graft-copolymerization of acrylamide (AAM) onto chitosan backbone and crosslinking in absence and in presence of Triton X-100 surfactant at different compositions in aqueous medium, using potassium persulfate (KPS) and N,N'-methylene bisacrylamide (MBA) as initiator and crosslinker, respectively. Two other series of composite superabsorbent hydrogels have also been produced in situ, in the presence of diatomite (D) or the zeolite (Z) as inorganic additives at different compositions.

The structural characterization was realized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the porous morphology was observed by scanning Electron Microscopy (SEM). The application of such superabsorbents as hygienic products has been prospectated by studying the effect of D or Z content on the load-free swelling absorbency in deionized water and 0.9% saline solution, the Centrifuge Retention Capacity (CRC), and the Absorbency Under Load (AUL). The results have revealed that the optimized values of free-swelling and CRC were reached at 15 wt. % D or Z loading. Also, the presence of the inorganic additives within the network has improved the AUL values.

**Keywords:** superabsorbent composite, chitosan, zeolite, diatomite, free swelling capacity, CRC, AUL