



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955-SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité: Génie Pétrochimique

Thème:

Préparation des Hydrogels à Base de Polyuréthane et de Charge Bio

Réalisé par:

- BOURTAL Amel.
- KATTOUCHE Safa Maroua
- CHALABI Rania

Encadré par:

Dr. DJETOUI Zohra
Dr. KHERRAF Sihem

Année Universitaire 2024/2025

Remerciements

Avant tout développement sur ce travail, il nous paraît essentiel de commencer par exprimer notre profonde gratitude.

Nous remercions Allah, Le Tout Puissant, pour sa guidance infinie, sa miséricorde et son soutien constant. C'est grâce à Lui que nous avons pu franchir chaque étape de ce parcours avec patience, force et persévérance.

Nous tenons à adresser nos remerciements les plus sincères à Madame Djetoui Zhora, notre encadrante, pour son accompagnement bienveillant, son éthique irréprochable et ses conseils précieux tout au long de la réalisation de ce travail. Sa disponibilité, sa rigueur et son soutien ont grandement contribué à enrichir notre réflexion et à mener ce projet à bien.

Nous remercions également Docteur Kherraf pour sa collaboration et sa contribution à l'encadrement de ce travail dans le cadre de notre mémoire.

Nous exprimons également notre reconnaissance à l'Université 20 Août 1955 - Skikda, qui nous a offert un cadre propice à l'apprentissage et à la recherche, ainsi qu'à l'ensemble des enseignants et personnels administratifs pour leur engagement et leur professionnalisme.

Nos remerciements vont aussi à l'équipe des laboratoires de l'université, dans laquelle nous avons eu l'opportunité d'effectuer nos travaux pratiques et notre stage de fin d'étude. Leur accueil, leur assistance et leurs conseils techniques ont été essentiels à l'aboutissement de cette expérience scientifique.

Nous adressons aussi nos remerciements aux membres du jury, Madame Chelil et Madame Derdour, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour l'intérêt qu'elles lui ont porté.

Enfin, nous tenons à remercier toute personne, de près ou de loin, ayant contribué à la réussite de ce mémoire. Trouvez dans ces mots l'expression de notre gratitude la plus sincère.

Dédicace

Louange à Allah, en tout temps et en toute circonstance, visible et invisible, car c'est de Lui que viennent la sagesse, la force et la réussite. Sans Sa volonté, rien de tout cela n'aurait été possible.

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices silencieux et leurs prières constantes.

À ma chère encadrante, Mme Djetouï Zohra, pour sa patience, sa bienveillance et son accompagnement tout au long de ce travail.

À mes deux petits frères, Mohamed Anis et Khireddine.

A mes chères tantes maternelles et paternelles.

À mon homme Walid,

Merci d'avoir été présent à mes côtés durant cette étape importante de ma vie. Ta présence a embelli ma réussite .

Mes fidèles amies : Amina, Safa, Malak, Aya, Manel ainsi qu'à mes camarades de l'université : Douaa, Hadil et Ahlem.

Dédicace

À Allah, Le Tout-Puissant, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. À chaque moment de doute ou de chute, c'est vers Lui que je me suis tournée. Par Sa volonté, tout devient possible. Il est Celui qui dit « sois » et la chose est. Chaque pas, chaque réussite, chaque force retrouvée après l'échec : je les Lui dois.

Alhamdoulillah pour tout.

-À mes parents, Lakehal Saliha et Mohamed Mounir, vous avez été des piliers dans ma vie.

Maman, tu es mon modèle. Ton soutien constant, tes sacrifices silencieux, ta force et ta présence m'ont permis d'avancer sereinement.

Papa, merci pour tous les efforts que tu as fournis discrètement, pour que je ne manque de rien. Vous avez été des parents exemplaires.

-À mes sœurs, Racha, Ines et Yousra, votre soutien moral, vos encouragements dans les moments les plus difficiles et votre confiance en moi ont été des cadeaux inestimables. Sans vous, ce parcours n'aurait pas été le même.

-À Houda, ma cousine et mon amie, merci d'avoir cru en moi, de m'avoir portée avec ta fierté et ton soutien.

-À Hana, mon amie d'enfance, présente dans chaque étape scolaire.

-À Amina, pour ta présence constante, ton soutien moral et ton aide généreuse.

-À Chayma, pour ton soutien et ta bienveillance.

-À Aya, pour les encouragements partagés dans cette même aventure de mémoire.

-À Rania et Amel, avec qui j'ai partagé les efforts de ce travail : merci pour votre implication et votre collaboration.

Et enfin, à moi-même. Celle qui connaît toutes les batailles que personne n'a vues. Celle qui a tenu bon. Celle qui ne s'est pas arrêtée. Celle qui a avancé, malgré tout. Je me dédie ce travail avec fierté. C'était le moment. Je l'ai fait.

Dédicace

*Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU
De m'avoir donné la force et le courage de mener à
bien ce modeste travail.*

*Je tiens à dédier cet humble travail à :
A ma tendre mère fella et mon très cher père rabah*

A mes sœurs et frère

A mon binôme : safaa et amoula

A ma meilleur ami :hanane

Tout ceux qui m'aiment et que j'aime

Chalabi.rania

Sommaire

Remerciements

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale01

Introduction générale02

CHAPITRE I : Généralité sur les polyuréthanes et les hydrogels

I.1. Les polyuréthanes04

I.1.1. Introduction.....04

I.1.2. Fabrication des polyuréthane.....04

I.1.2.1. Les polyols.....05

a) Polyéther-polyols.....05

b) Polyester-polyols.....05

I.1.2.2. Les isocyanates.....06

I.1.2.3. Dosage et mélange des réactifs.....07

I.1.3. Réaction de polymérisation.....07

I.1.4. Propriétés physico-chimiques.....07

I.1.5. Applications du polyuréthane.....08

I.1.5.1. Bâtiment et construction.....08

I.1.5.2. Applications automobiles.....09

I.1.5.3. Applications marines.....09

I.1.5.4. Applications de revêtement.....09

I.1.5.5. Applications médicales.....09

I.1.5.6. Appareils, sols et emballages.....10

I.1.5.7. Habillement.....10

I.1.5.8. Composites bois.....10

I.2. Les hydrogels.....10

I.2.1. Introduction.....10

I.2.2. Classification des hydrogels.....11

I.2.2.1. Selon la source.....	11
a. Hydrogels naturels.....	11
b. Hydrogels synthétiques.....	11
I.2.2.2. Selon le type de liaisons.....	12
a. Hydrogels chimiques.....	12
b. Hydrogels physiques.....	12
I.2.2.3. Selon la réponse aux excitations.....	12
a. Réponse à la température.....	12
b. Réponse au pH.....	12
c. Réponse à la force ionique.....	12
d. Réponse à des effets électriques ou lumineux.....	13
I.2.2.4. Selon la structure.....	13
a. Hydrogels réticulés.....	13
b. Hydrogels non réticulés.....	13
I.2.3. Protocole de préparation des hydrogels.....	14
I.2.3.1. Polymérisation thermique.....	14
I.2.3.2. Polymérisation sous rayonnement UV.....	14
I.2.3.3. Polymérisation en solution.....	15
I.2.4. Facteurs influençant la préparation des hydrogels.....	15
I.2.4.1. Concentration des monomères.....	15
I.2.4.2. Catalyseurs et initiateurs.....	15
I.2.4.3. Température.....	15
I.2.4.4. Type de monomères.....	16
I.2.4.5. Solvant.....	16
I.2.5. Propriétés des hydrogels.....	16
I.2.5.1. Propriétés de surface.....	16
I.2.5.2. Comportement de gonflement.....	16
I.2.5.3. La biocompatibilité.....	16
I.2.5.4. Les propriétés diffusives des hydrogels.....	17
I.2.5.5. La biodégradabilité.....	17

I.2.6. Les applications d'hydrogel.....	17
I.2.6.1. Applications biomédicales des hydrogels.....	17
I.2.6.2. Applications des hydrogels dans la lutte contre les incendies.....	18
Bibliographie	19
CHAPITRE II : préparation d'hydrogels (revue bibliographique)	
II.1. Introduction.....	22
II.2. En 2013 : Elaboration et propriétés des biomatériaux, films, à base d'amidon utilisant différents systèmes de solvants.....	22
II.3. En 2014 : Effet de la teneur en caoutchouc naturel sur la biodégradation et l'absorption d'eau d'un réseau polymère interpenetrant (IPN) hydrogel à base de caoutchouc naturel et d'amidon de manioc.....	23
II.4. En 2015 : Préparation et caractérisation de nanocomposites d'hydrogels à base d'amidon oxydé et de silsesquioxanes polyédriques oligomériques partiellement condensés.....	23
II.5. En 2016.....	24
II.5.1. Hydrogel à base de nanocristaux d'amidon : Fabrication, caractérisations et application transdermique.....	24
II.5.2. Préparation et évaluation de composites d'hydrogels à base de l'amidon-g PNaMA/particules de coquille d'œuf comme biosorbant pour colorants.....	25
II.6. En 2019 : Fibres hydrogel mélangées d'alginate/gélatine réticulées par Ca ²⁺ et amidon oxydé : préparation et propriétés.....	26
II.7. En 2020 : Méthodologie de mesure pour la détermination les relations structure-propriétés dans les hydrogels acryliques avec amidon et nanoréseaux d'or conçus pour des applications biomédicales.....	27
II.8. En 2021 : Préparation d'un hydrogel magnétique à base d'amidon carboxyméthylé/oxyde de graphène pour l'adsorption du bleu de méthylène.....	27
II.9. En 2022.....	28
II.9.1 : Caractérisation mécanique, microstructurale et rhéologique des hydrogels gélatine-amidon dialdéhyde construits par double réticulation dynamique.....	28
II.9.2 : Hydrogels d'amidon comme véhicules ciblés pour la délivrance de médicaments au côlon.....	29
II.10. En 2023.....	30
II.10.1 : Préparation d'un hydrogel à double réseau à base de cellulose de coquille d'arachide et sa capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène.....	30
II.10.2 : Hydrogel à base d'amidon à double réticulation physique présentant une haute résistance, une résistance à la fatigue, une excellente biocompatibilité et biodégradabilité....	30

II.10.3 : Propriétés des hydrogels à base d'amidons non conventionnels issus des graines de guabiju, pinhão et uvaia.....	31
II.11. En 2024.....	32
II.11.1 : Hydrogels binaires construits à partir d'amidon de rhizome de lotus et différents types de carraghénanes pour la prise en charge de la dysphagie : comportements rhéologiques non linéaires et caractéristiques structurelles	32
II.11.2 : Hydrogels auto-cicatrisants à base d'amidon greffé à l'acrylamide réticulé au borax.....	33
II.11.3 : Hydrogels biopolymériques magnétiques à base de polysaccharides pour la dépollution des antibiotiques en solution aqueuse.....	34
II.12. En 2025 : Développement d'un engrais à libération lente d'acide humique utilisant un hydrogel à base d'amidon.....	35
Bibliographie	37

CHAPITRE III : l'adsorption

III.1. Introduction.....	39
III.2. Types d'adsorption.....	39
III.2.1 Adsorption physique (physisorption)	39
III.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	40
III.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	41
III.3.1. Nature de l'adsorbat.....	41
III.3.2. Nature de l'adsorbant.....	41
III.3.3. Effets de la température.....	42
III.3.4. Concentration de l'adsorbat.....	42
III.3.5. Effets de la pression (en phase gazeuse)	42
III.3.6. pH et son impact.....	42
III.3.7. Présence d'impuretés.....	42
III.3.8. Forces électrostatiques.....	42
III.3.9. Interactions de surface.....	43
III.3.10. Facteurs cinétiques.....	43
III.4. Les isothermes d'adsorption.....	43
III.4.1. Modèle d'isotherme de Henry (modèle à un paramètre)	43
III.4.2. Modèles d'isothermes à deux paramètres.....	44
III.4.2.1. Modèles de Langmuir.....	44

III.4.2.2. Modèles de Freundlich.....	44
III.4.3. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R).....	45
III.4.4. Autres modèles à deux paramètres.....	45
III.4.4.1. Modèles de Temkin.....	45
III.4.4.2. Sips (ou Langmuir–Freundlich)	45
III.4.5. Modèle BET (Brunauer–Emmett–Teller).....	46
III.4.6. Modèles à paramètres multiples.....	46
III.4.6.1. Modèle de Redlich–Peterson (à 3 paramètres)	46
III.4.6.2. Modèles Fritz–Schlunder (jusqu’à 5 paramètres).....	47
III.5. Les applications d’adsorption.....	48
III.5.1. Applications Environnementales.....	48
III.5.1.1. Purification de l’eau.....	48
III.5.1.1. Purification de l’eau.....	49
III.5.1.2. Traitement de l’air.....	50
III.5.2. Applications industrielles.....	50
III.5.3. Catalyse et synthèse chimique.....	50
III.5.4. Applications biomédicales.....	51
Bibliographie	52

CHAPITRE IV :matériaux et méthodes

IV.1. Introduction.....	53
IV.2. Matériels et matériaux.....	53
IV.2.1. Matériels.....	53
IV.2.2. Matériaux.....	53
IV.2.2.1. Diisocyanate diphenyle méthane.....	53
IV.2.2.2. Polyéthylène glycol.....	54
IV.2.2.3. Le carbonate sodium.....	55
IV.2.2.4. Le chlorobenzène.....	55
IV.2.2.5. L’amidon.....	56
IV.2.2.6. Gel d'Aloe Vera.....	56
IV.2.2.7. Le glycérol.....	57

IV.2.2.8. Bleu de méthylène.....	57
IV.3. Préparation des solutions aqueuses.....	58
IV.3.1. Préparation de la solution mère.....	58
IV.3.2. Préparation des solutions filles.....	58
IV.3.3. La courbe d'étalonnage.....	58
IV.4. Protocole de préparation des matériaux.....	59
IV.4.1. Préparation de polyuréthane.....	59
IV.4.2. Préparation des hydrogels.....	59
IV.5. Description des essais d'adsorption.....	60
IV.6. Détermination du point de charge zéro (pHPZC).....	61
IV.7. Techniques de caractérisation physico-chimiques.....	61
IV.7.1. PH mètre.....	61
IV.7.2. Analyse infrarouge.....	62
IV.7.3. Analyse UV.....	63
Bibliographie.....	75
CHAPITRE V : résultats et discussions	
V.1. Introduction.....	66
V.2. Adsorption de bleu de méthylène.....	66
V.2.1. Etude de la cinétique d'adsorption sur le film H1.....	66
V.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption sur le film H2.....	67
V.2.3. Etude de la cinétique d'adsorption sur le film H3.....	67
V.3. PH de charge nulle de l'adsorbant.....	68
V.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	69
V.4.1. Analyse infrarouge de l'UR.....	69
V.4.2. Analyse infrarouge des hydrogels.....	70
V.5. Analyse par spectroscopie Ultra-violet Visible des adsorbants testés.....	72
Bibliographie	74
Conclusion	75

Liste de tableaux :

Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	41
Tableau III.2: Classification des isothermes d'adsorption.....	47
Tableau IV.1: Les caractéristiques du di isocyanate diphenyle méthane.....	54
Tableau IV.2: Les caractéristiques du PEG.....	55
Tableau IV.3: Les caractéristiques du carbonate de sodium.....	55
Tableau IV.4: Les caractéristiques du chlorobenzène.....	56
Tableau IV.5: Les caractéristiques du glycérol.....	57
Tableau IV.6 : Caractéristiques du bleu de méthylène.....	58
Tableau IV.7 : La composition de différents hydrogels.....	59

Liste de figures :

Figure I 1 : Structure chimique du polyuréthane.....	4
Figure I 2 : Structures chimiques comparées : le polyéther et le polyester.....	5
Figure I 3 : Structures chimiques des isocyanates courants.....	6
Figure I 4 : Propriétés physico-chimiques des polyuréthanes.....	8
Figure I.5 : Schéma représentatif de l'hydrogel.....	11
Figure I 6: Classification de l'hydrogel.....	13
Figure III.2: Comparaison entre l'adsorption physique(a) et l'adsorption chimique(b).....	40
Figure III.2: Formation d'une monocouche (a) et d'une multicouche (b).....	40
Figure III.3. : Isothermes d'adsorption-désorption classiques observés dans la littérature.....	47
Figure IV.1 : Photo montrant le montage de préparation des différents échantillons.....	53
Figure IV.2 : Photo représentative de l'amidon de maïs.....	56
Figure IV.3 : Photo représentative de : a- Aloe vera et b- gel d'Aloe vera.....	57
Figure IV.4 : Photo représentative de bleu de méthylène.....	58
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	59
Figure IV.6 : Photo de films étalés dans les boîtes pétries.....	60
Figure IV.7 : Photo représentative d'un pH-mètre.....	62
Figure IV.8: Photo du spectrophotomètre infrarouge Cary 650.....	63
Figure IV.9: Photo d'un spectromètre UV-Vis UV_1900i.	63
Figure V.1 : Evolution de : (a) qt et (b) R de l'élimination de colorant Adsorbée sur H1 en fonction du temps de contact.....	66
Figure V.2 : Evolution de : (a) qt et (b) R de l'élimination de colorant Adsorbée sur H2 en fonction du temps de contact.....	67
Figure V.3 : Evolution de : (a) qt et (b) R de l'élimination de colorant Adsorbée sur H3 en fonction du temps de contact.....	68
Figure VI.4 : pH du point de charge nulle (pHPZC) des adsorbants testés (H1 - H3).....	69
Figure V.5: Spectre IRTF de UR.....	69
Figure V.6 : Spectre IRTF d'amidon.....	70
Figure V.7 : Spectre IRTF de l'Aloe Vera.....	71
Figure V.8 : Spectre IRTF de glycérol.....	71
Figure V.9: Spectres IRTF des hydrogels.....	72
Figure IV.10 : Spectres UV des différents hydrogels testés.....	73

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La notion de macromolécule, introduite au début du XXe siècle par Hermann Staudinger, a ouvert la voie à la chimie macromoléculaire. Cette nouvelle branche de la chimie s'intéresse à la synthèse, la caractérisation et les applications de matériaux polymères [1].

La famille des polyuréthanes est synthétisée par la réaction entre des monomères contenant des groupes isocyanate et des groupes hydroxyle, formant ainsi des liaisons uréthane. Les polyuréthanes présentent des caractéristiques intéressantes telles que leur résistance aux produits chimiques, à la chaleur et à l'humidité, ainsi que leur durabilité et leur légèreté [2].

Les hydrogels sont des matériaux tridimensionnels, semblables à des gels, capables de retenir de grandes quantités d'eau ou de solutions sans se dissoudre, grâce à leur réseau polymère interne interconnecté. Les hydrogels peuvent être fabriqués à partir de polymères naturels, synthétiques ou semi-synthétiques par réticulation chimique ou physique. Lorsqu'ils sont produits à partir de biopolymères tels que les polysaccharides, ces matériaux présentent une biodégradabilité et une biocompatibilité qui en font des matériaux prometteurs pour nombreuse applications. Les hydrogels sont utilisés dans des applications environnementales, biologiques et industrielles, telles que la médecine, la libération contrôlée de médicaments, l'agriculture, les cosmétiques, l'industrie agroalimentaire, le traitement des eaux usées, ou encore la captation des polluants atmosphériques [3-6].

Le gel d'Aloe Vera, riche en polysaccharides tels que l'acémannane, est particulièrement adapté à la formation d'hydrogels naturels. Le glycérol, quant à lui, agit comme agent lubrifiant, améliorant la flexibilité et la stabilité du réseau polymère [7,8].

L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans ce contexte. Il s'agit d'un phénomène de surface par lequel des molécules en phase liquide adhèrent à la surface d'un matériau solide. Ce mécanisme repose sur des forces physiques (forces de van der Waals) ou chimiques (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques), selon la nature de l'adsorbant et du contaminant [9]. Dans le cas des colorants synthétiques, comme le bleu de méthylène, leur élimination efficace par adsorption constitue un problème environnemental majeur en raison de leur forte toxicité, de leur résistance à la biodégradation et de leur impact sur les écosystèmes aquatiques. [10]

Notre travail s'inscrit dans ce cadre et portent sur la préparation des hydrogels à base d'un polysaccharide (l'amidon) en utilisant le glycérol et le gel d'aloé vera. Après fabrication, ces films ont été placés sur des solutions aqueuses contaminées par un colorant organique, le bleu de méthylène, afin d'évaluer leur capacité d'adsorption. Dans une autre expérience comparative, un matériau non biodégradable, le polyuréthane, a été étudié afin de déterminer sa capacité à

absorber le même contaminant. L'objectif était de comparer l'efficacité de l'hydrogel naturel à celle d'un polymère synthétique.

Ce mémoire se compose de deux grandes parties :

- une partie théorique, dans laquelle nous abordons les généralités sur les polyuréthanes et les hydrogels : leur structure, leurs types, leurs mécanismes de gonflement et d'adsorption, ainsi que leurs domaines d'application, puis nous abordons le phénomène d'adsorption, ses différentes formes, les principales isothermes et modèles explicatifs, et enfin on couvre leurs domaines d'application.

- Une seconde partie expérimentale : elle présente les matériaux utilisés, les protocoles de synthèse et les méthodes de caractérisation employées. Les résultats obtenus y sont discutés en détail.

Enfin, nous concluons notre travail par une synthèse des résultats et des perspectives de recherche pour l'amélioration et la valorisation des hydrogels dans le domaine de l'adsorption.

Bibliographie

- [1] H. Staudinger, "Über Polymerisation", *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 53, (2006), pp. 1073–1085.
- [2] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*, John Wiley and Sons: Hoboken, 2014.
- [3] E. M. Ahmed, "Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review" *Journal of Advanced Research*, Vol. 16, (2015), pp. 105-121.
- [4] N. A. Peppas and A. R. Khare, "Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, " *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 11, (1993), pp. 1–35.
- [5] L. Weerasundara, B. Gabriele, A. Figoli et al., "Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water—A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 51, (2020), pp. 1–45.
- [6] S.Kumar and R. Sharma, " Hydrogel-based materials as antibacterial agents and super adsorbents for the remediation of emerging pollutants: A comprehensive review, " *Emerging Contaminants*, Vol. 10, (2024), pp. 100336.
- [7] A. Hadi, A. Nawab, F. Alam et al " Development of sodium alginate–aloe Vera hydrogel films enriched with organic fibers: study of the physical, mechanical, and barrier properties for food-packaging applications." *Royal society of chemistry*, Vol. 1, (2023), pp. 863-873.
- [8] M. Reshma, V. Kaniyamudhu, K. Shruthika et al " Bioplastic production using aloe Vera gel as plasticizer: a sustainable approach." *Current World Environment*. [En ligne]. Disponible sur : https://cwejournal.org/vol19no2/pbioplastic-production-using-aloe-vera-gel-as-plasticizer-a-sustainable-approach?utm_source=chatgpt.com. Consulté le 14 mai 2025.
- [9] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, (2010), pp. 2-10.
- [10] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review," *Bioresource technology*, Vol. 97, (2006), pp. 1061–1085.

**CHAPITRE I: GENERALITE SUR
LES POLYURETHANES
ET LES HYDROGELS**

I.1. Les polyuréthanes

I.1.1. Introduction

Le polyuréthane (PU) est un polymère synthétique aux propriétés remarquables, largement utilisé dans de nombreuses industries. Il est constitué d'unités organiques reliées par des liaisons carbamate (uréthane), résultant de la réaction entre des isocyanates et des polyols. Cette réaction, découverte par Charles Adolphe Wurtz en 1849, a été développée et optimisée par Otto Bayer et ses collègues en 1937, ouvrant la voie à la production industrielle de polyuréthanes dans les années 1950 [1,2].

Grâce à leur grande polyvalence, les polyuréthanes se déclinent sous différentes formes, allant des mousses souples et rigides aux élastomères, en passant par des adhésifs, des revêtements et des textiles. Ils sont particulièrement appréciés pour leurs excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, qui les rendent indispensables dans des domaines variés tels que l'ameublement, l'isolation thermique et phonique, l'automobile, l'aéronautique et même l'habillement. La diversité de leurs applications, ainsi que leur capacité à être modifiés selon les besoins spécifiques des industries, font du polyuréthane un matériau incontournable dans le développement de nouvelles technologies et de solutions innovantes [1]. La figure I 1 présente la structure chimique du polyuréthane.

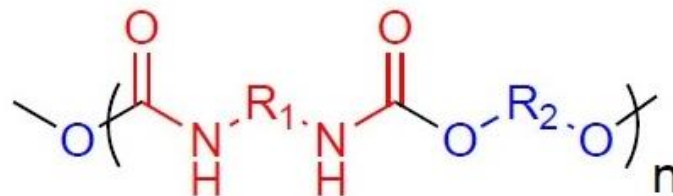


Figure I 1 : Structure chimique du polyuréthane.

I.1.2. Fabrication des polyuréthanes

La fabrication des polyuréthanes repose sur plusieurs étapes clés, allant de la préparation des matières premières à la réaction chimique finale. La qualité et les propriétés du polyuréthane dépendent fortement des conditions de préparation et du choix des composants utilisés.

Les polyuréthanes sont obtenus par réaction entre deux principaux composants : les polyols et les isocyanates [3].

I.1.2.1. Les polyols

Les polyols sont des composés macromoléculaires contenant plusieurs groupes hydroxyles (-OH). Ils jouent un rôle fondamental dans la structure du polyuréthane en influençant sa flexibilité, sa rigidité et ses propriétés mécaniques [1]. Les deux types de polyols utilisés (figure I 2) sont :

a) Polyéther-polyols : Obtenus par polymérisation d'oxydes d'alkylène (comme l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène). Ils confèrent au polyuréthane une meilleure résistance à l'humidité et une bonne flexibilité. On réalise une polymérisation anionique de l'oxyde d'alkylène en présence d'un initiateur, tel que le glycérol ou le triméthylolpropane. La longueur de la chaîne polymérique est contrôlée par la quantité d'oxyde ajouté. Une purification finale est réalisée pour éliminer les impuretés résiduelles [4].

b) Polyester-polyols : Produits à partir de la réaction d'acides carboxyliques avec des glycols. Ils offrent une meilleure résistance mécanique et chimique, mais sont plus sensibles à l'hydrolyse. On fait réagir un acide di- ou tricarboxylique (comme l'acide adipique) avec un polyalcool (comme l'éthylène glycol ou le butylène glycol). Une polycondensation est réalisée sous vide pour éliminer l'eau produite. Le polymère final est purifié pour éliminer les sous-produits indésirables. Une fois synthétisés, les polyols sont stockés dans des conditions contrôlées pour éviter leur oxydation ou contamination [4].

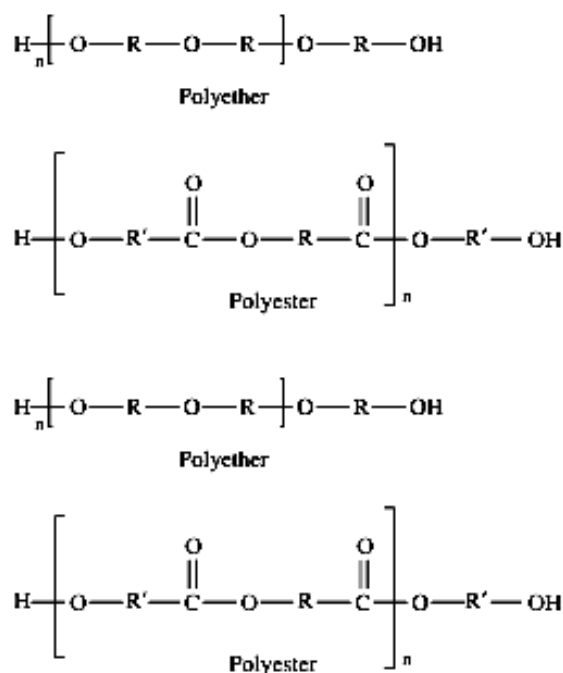


Figure I 2 : Structures chimiques comparées : le polyéther et le polyester [1].

I.1.2.2. Les isocyanates

Les isocyanates sont des composés réactifs contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels : $-N=C=O$. Ils sont responsables de la formation des liaisons uréthane et déterminent la structure chimique du polyuréthane [3].

Les isocyanates sont généralement produits par l'un des deux méthodes suivantes :

1. **Méthode de synthèse par phosgénation** : On fait réagir une amine (comme la toluènediamine pour le TDI) avec du phosgène ($COCl_2$). Le produit intermédiaire formé est ensuite décomposé en isocyanate. La purification est réalisée par distillation sous vide.
2. **Méthodes alternatives sans phosgène** (moins toxiques, en développement industriel) Réactions catalytiques avec du CO_2 ou des oxydes métalliques. Les isocyanates sont stockés sous atmosphère contrôlée pour éviter leur polymérisation spontanée ou leur réaction avec l'humidité de l'air.

Les différents types d'isocyanates utilisés (figure I 3) sont :

- **TDI (Toluène Diisocyanate)** : Utilisé principalement dans les mousses souples et les revêtements,
- **MDI (Méthylène Diphenyl Diisocyanate)** : Employé dans les mousses rigides et les adhésifs industriels et
- **HDI (Hexaméthylène Diisocyanate)** et **IPDI (Isophorone Diisocyanate)** : Utilisés dans les revêtements à haute performance [3].

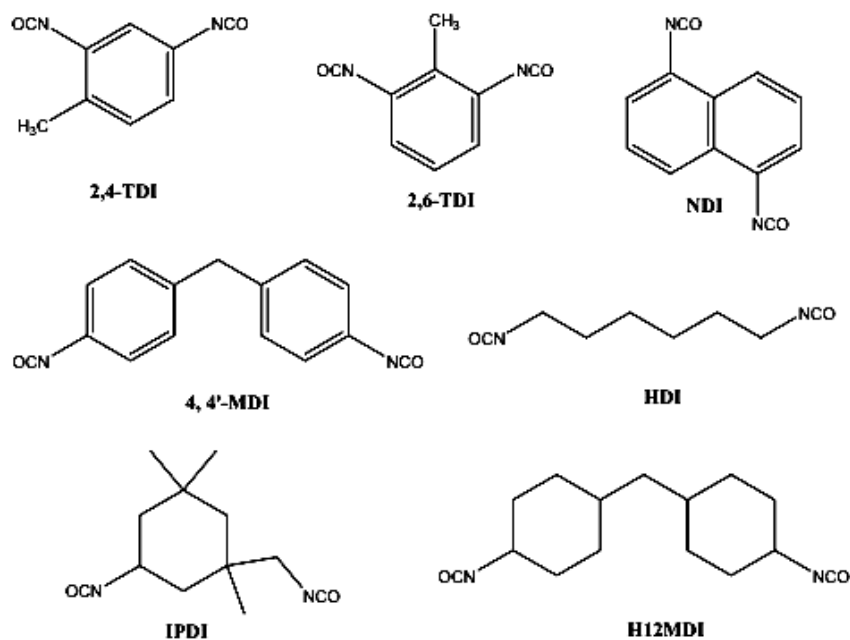


Figure I 3 : Structures chimiques des isocyanates courants [2].

I.1.2.3. Dosage et mélange des réactifs

Pour fabriquer des produits en polyuréthane, les matières premières préparées, sont dosées et mélangées avec précision pour assurer une réaction uniforme [5]. Le rapport polyol/isocyanate est déterminé en fonction des propriétés recherchées du polyuréthane :

- Un excès de polyol favorise la flexibilité,
- Un excès d'isocyanate donne un matériau plus rigide et plus réticulé.

Des additifs sont souvent ajoutés à cette étape :

- **Catalyseurs** : Accélèrent la réaction (exemples : amines tertiaires, sels métalliques),
- **Agents moussants** : Permettent la formation de cellules dans les mousses polyuréthanes (ex : eau, hydrocarbures fluorés),
- **Stabilisateurs** : Améliorent la durée de vie et les propriétés du polymère et
- **Colorants et charges** : Personnalisent l'apparence et les caractéristiques mécaniques [5].

Les réactifs sont mélangés dans un réacteur sous agitation contrôlée. La température et la pression peuvent être ajustées en fonction du type de polyuréthane souhaité [5].

I.1.3. Réaction de polymérisation

Une fois mélangés, l'isocyanate ($-N=C=O$) réagit avec un groupe hydroxyle ($-OH$) du polyol pour former une liaison uréthane ($-NH-CO-O-$). Cette réaction est fortement exothermique et nécessite un contrôle strict des conditions opératoires. Selon la fonctionnalité des polyols et des isocyanates, un réseau tridimensionnel plus ou moins dense se forme. La structure finale dépend du type de polyuréthane voulu (mousse, élastomère, résine rigide). La polymérisation continue après la mise en forme du matériau. Le durcissement peut être accéléré par chauffage [6].

I.1.4. Propriétés physico-chimiques

La famille des polyuréthanes peut être présentée sous forme de mousses souples, mousses rigides ou élastomère. Généralement, les différents types de ce matériau présentent les propriétés suivantes voir la figure I 4 :

- Une bonne isolation thermique et acoustique. la conductivité thermique de la mousse de polyuréthane se situe entre 0.023 et 0.028 W/m.K,
- Une résistance chimique élevée aux produits chimiques,
- Une bonne résistance à l'eau et à l'humidité, notamment pour les plaques de polyuréthane utilisées comme matériau d'isolation,

- Une faible densité, ces produits présentent également des avantages en termes de poids et de légèreté,
- Une bonne flexibilité des produits en polyuréthanes sous forme d'élastomères,
- une résistance élevée aux chocs, à l'abrasion et aux dommages causés par le frottement [7,6].

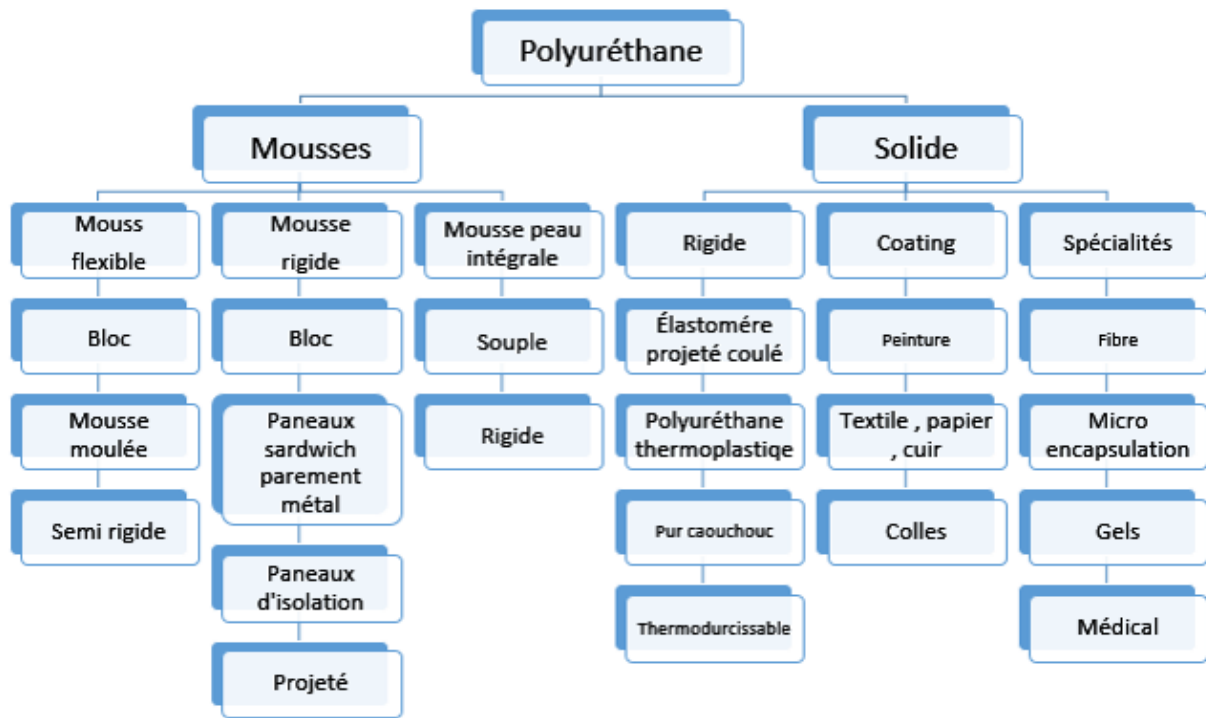


Figure I 4 : Propriétés physico-chimiques des polyuréthanes [3].

I.1.5. Applications du polyuréthane

La caractéristique la plus importante de ce matériau est qu'il offre de nombreuses possibilités de personnalisation. En effet, il offre un large éventail d'utilisations de l'étui de téléphone au matériau d'isolation. Les applications industrielles de ce matériau sont très étendues dans ses secteurs [7,8]:

I.1.5.1. Bâtiment et construction

Les bâtiments modernes doivent répondre à certaines exigences : matériaux performants, légers, faciles à installer, durables et polyvalents. Cela est possible grâce à l'incorporation du PU dans les matériaux de construction. Le PU permet également de réduire la consommation d'énergie, contribuant à la protection de l'environnement. Le PU offre une excellente isolation thermique, un bon rapport résistance/poids, une grande polyvalence et

durabilité. Une étude expérimentale a montré que des microcapsules thermorégulatrices intégrées dans de la mousse PU permettent de réduire la perte de chaleur, avec une accumulation d'énergie et une isolation efficace. Le coût réduit et le confort du PU l'ont rendu indispensable dans les maisons : sous-couches de tapis, matériaux de toiture, portes d'entrée et de garage, panneaux de toiture et de mur, etc.

I.1.5.2. Applications automobiles

Le PU est très utilisé dans le secteur automobile : sièges, carrosseries, pare-chocs, portes, vitres et plafonds. Il permet de réduire le poids des véhicules, d'améliorer le rendement en carburant, d'offrir une bonne isolation thermique et phonique, un meilleur confort, et une résistance à la corrosion. Le PU entre aussi dans la fabrication de panneaux intérieurs d'avions, coques de bateaux, matériaux de sport, et pièces automobiles haute performance. Des adhésifs PU sont également utilisés pour les stratifiés aluminium, et des revêtements à base de PU renforcés par des nanoparticules ont été développés pour les applications automobiles.

I.1.5.3. Applications marines

Le PU a permis des avancées notables dans la technologie nautique : coques de bateaux protégées contre les intempéries et la corrosion grâce aux résines à base de PU, mousses rigides pour l'isolation thermique et sonore, élasticité, durabilité, et résistance à l'usure. Certains PU spéciaux sont utilisés pour éliminer des substances organiques de l'eau, comme le paraben ou les colorants. Des études ont montré que les PU conservent leurs propriétés mécaniques même après plusieurs années d'immersion en mer.

I.1.5.4. Applications de revêtement

Le PU est très utilisé dans les peintures et revêtements en raison de sa brillance, flexibilité et solubilité. Cependant, les polymères hyperbranchés doivent être modifiés pour résister au feu. Des PU hyperbranchés retardateurs de flamme ont été développés à partir de triols contenant du phosphore. Des PU à base d'huile de ricin ont aussi été conçus pour les revêtements. Des revêtements pour le milieu marin à base de polyols polyester ont été créés, ainsi que des PU synthétisés à partir d'acides gras, soja et lignine.

I.1.5.5. Applications médicales

Le PU est utilisé dans de nombreux dispositifs médicaux : tuyaux, draps chirurgicaux, cathéters, pansements, implants de courte durée. Il remplace les matériaux traditionnels comme les métaux et céramiques. Des PU biodégradables à base d'huile de ricin et de glucides ont été

développés pour des dispositifs biomédicaux. On les utilise aussi dans des systèmes de libération de médicaments vaginaux, ou pour le colon. Certaines recherches ont également visé à rendre les PU plus résistants aux infections bactériennes.

I.1.5.6. Appareils, sols et emballages

Les mousses rigides de PU sont utilisées pour l'isolation thermique des réfrigérateurs. Pour les sols, elles servent de sous-couches de tapis ou de revêtements protecteurs. Elles offrent durabilité, esthétique, confort et réduction du bruit. En emballage, le PU est utilisé comme encre d'impression ou mousse protectrice. Un plastifiant PU à base d'huile de palme a montré une bonne flexibilité et résistance mécanique.

I.1.5.7. Habillement

Initialement transformé en fibres pour vêtements élastiques, le PU est aujourd'hui utilisé pour produire du spandex, du cuir synthétique, des bonnets de soutien-gorge, etc. Les PU en dispersion aqueuse (WPU) sont utilisés pour les textiles, améliorant la résistance au frottement, à la lumière et aux lavages. Des agents absorbant les UV sont intégrés pour la protection solaire. Des dispersions PU-chitosane sont aussi utilisées pour améliorer la qualité des tissus coton ou laine.

I.1.5.8. Composites bois

Les fibres naturelles sont riches en hydroxyyles, rendant la liaison chimique avec les diisocyanates facile. Les nanocristaux de cellulose (CNC) ont été ajoutés à faible concentration pour augmenter la température de transition vitreuse, le module d'Young et la résistance à l'abrasion [8].

I.2. Les hydrogels

I.2.1. Introduction

Les hydrogels représentent une classe de matériaux biphasiques, composés d'un réseau tridimensionnel de polymères insolubles dans l'eau, imprégné d'au moins 10 % d'eau ou d'un autre liquide interstitiel. Ce réseau solide, caractérisé par sa porosité et sa perméabilité, confère aux hydrogels une capacité remarquable d'absorption des fluides biologiques [9].

Selon leur origine, les hydrogels peuvent être élaborés à partir de polymères naturels ou bien à partir de polymères synthétiques. Bien que les hydrogels d'origine naturelle présentent l'avantage d'une biocompatibilité et d'une biodégradabilité, ils demeurent cependant moins stables et résistants que leurs homologues synthétiques [10]. Riches en eau (plus de 50 %), les

hydrogels sont principalement utilisés dans le domaine médical pour le maintien de l'humidification des plaies, favorisant ainsi un environnement optimal pour la cicatrisation. Ils se présentent sous différentes formes, notamment des plaques, des compresses imprégnées ou du gel, voir la figure I 5 [11].



Figure I.5 : Schéma représentatif de l'hydrogel [11].

I.2.2. Classification des hydrogels

Les hydrogels peuvent être classés de différentes manières en fonction de leur source, des types de liaisons chimiques qui les relient, de leur réponse aux facteurs externes et de la structure de leur réseau voir figure I 6 [12].

I.2.2.1. Selon la source

Les hydrogels peuvent être classés en fonction de leur origine, en deux types principaux :

a. Hydrogels naturels

Ces hydrogels sont dérivés de sources naturelles, comme les plantes ou les animaux. Parmi les exemples courants, on trouve la gélatine, le chitosane, les alginates et l'agarose. Ces matériaux sont généralement entièrement biologiques et possèdent des propriétés qui les rendent biocompatibles, ce qui permet de les utiliser pour des applications médicales telles que les pansements pour les plaies ou les dispositifs de délivrance de médicaments.

b. Hydrogels synthétiques

Ces hydrogels sont fabriqués à partir de polymères synthétiques produits en laboratoire ou en usine. Parmi les polymères courants utilisés dans ce domaine, on retrouve le poly (vinyle alcool) (PVA), le polyéthylène glycol (PEG) et le polyuréthane. Ces types d'hydrogels offrent

un contrôle plus facile de leurs propriétés, telles que l'absorption d'eau et la flexibilité, ce qui les rend appropriés pour une large gamme d'applications industrielles et médicales [13].

I.2.2.2. Selon le type de liaisons

Les hydrogels peuvent également être classés en fonction du type de liaisons qui relient leurs chaînes polymères.

a. Hydrogels chimiques

Ces hydrogels possèdent des liaisons covalentes permanentes entre les chaînes polymères, garantissant ainsi une stabilité à long terme. Cela signifie que l'hydrogel ne peut pas revenir à son état d'origine lorsque soumis à des conditions externes telles que la chaleur ou l'humidité.

b. Hydrogels physiques

Dans ce type, les liaisons entre les polymères dépendent de forces non covalentes telles que les liaisons hydrogène, les interactions ioniques ou les forces de Van der Waals. Ces liaisons ne sont pas permanentes et peuvent être réversibles, permettant à l'hydrogel de changer de forme ou de structure lorsqu'il est soumis à des excitations externes telles que la température ou le pH [12].

I.2.2.3. Selon la réponse aux excitations

Certains hydrogels présentent des propriétés réactives à leur environnement, en réponse des facteurs suivants :

a. Réponse à la température

Certains hydrogels changent de forme ou de propriétés lorsqu'ils sont exposés à des températures spécifiques. Par exemple, un hydrogel peut se gonfler ou se dégonfler en fonction de la température, ce qui est utile dans des applications telles que la libération contrôlée de médicaments ou les systèmes de chauffage.

b. Réponse au pH

Les hydrogels qui répondent aux variations du pH de leur environnement peuvent changer de forme ou de comportement. Ces hydrogels sont souvent utilisés dans des applications nécessitant une réponse spécifique à un pH particulier, comme les systèmes de libération de médicaments dans le corps, où le pH varie selon les différentes régions du tractus gastro-intestinal.

c. Réponse à la force ionique

Ce type d'hydrogel réagit aux changements de la force ionique dans l'environnement. Il est utilisé dans des applications nécessitant des interactions avec des composants environnementaux ayant des concentrations ioniques spécifiques.

d. Réponse à des effets électriques ou lumineux

Certains hydrogels sont conçus pour réagir soit avec la lumière ou les champs électriques, permettant un contrôle à distance ou des interactions avec des facteurs environnementaux spécifiques [14,15].

I.2.2.4. Selon la structure

Les hydrogels peuvent également être classés en fonction de la structure de leur réseau polymère.

a. Hydrogels réticulés

Ce type possède un réseau tridimensionnel fortement réticulé, ce qui lui permet d'absorber de grandes quantités d'eau ou d'autres liquides. Leur fabrication nécessite souvent des techniques spéciales telles que des réactions chimiques ou un chauffage.

b. Hydrogels non réticulés

Dans ce type, les polymères ne forment pas un réseau complexe ou réticulé. Au lieu de cela, ils peuvent exister sous forme de chaînes polymères relativement simples ou partiellement liées, permettant ainsi la formation d'hydrogels plus souples ou moins structurés [12-15].

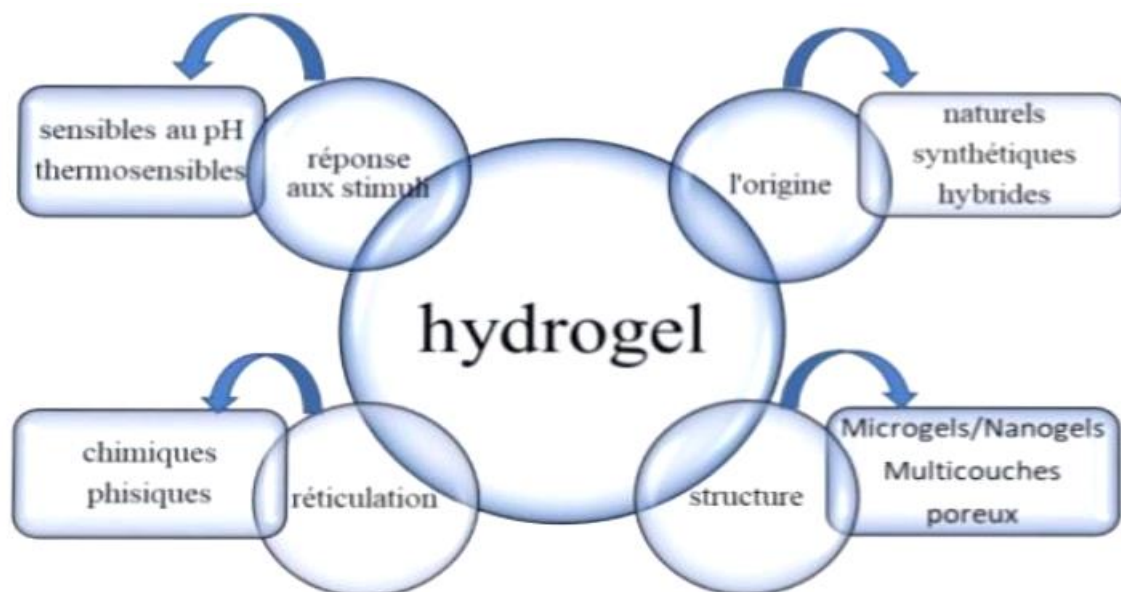


Figure I 6: Classification de l'hydrogel [12].

I.2.3. Protocole de préparation des hydrogels

La préparation des hydrogels est une étape cruciale dans la production de ces matériaux polymériques uniques, qui sont capables d'absorber d'énormes quantités d'eau sans se dissoudre. La préparation d'un hydrogel repose sur la formation d'un réseau tridimensionnel de polymères interconnectés par des réactions de polymérisation spécifiques. Le choix de la méthode de préparation dépend des caractéristiques désirées pour l'hydrogel final, telles que sa capacité d'absorption d'eau, sa réactivité à l'environnement, et sa flexibilité. Plusieurs méthodes sont utilisées pour préparer les hydrogels, et chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients qui dépendent des applications spécifiques. Nous allons explorer ces différentes méthodes plus en détail [16].

I.2.3.1. Polymérisation thermique

La polymérisation thermique est l'une des méthodes les plus anciennes et les plus courantes pour la préparation des hydrogels. Dans cette méthode, les monomères (molécules de base) contenant des groupes réactifs comme des alcènes ou des acrylates sont chauffés avec des catalyseurs ou des initiateurs, tels que des peroxydes, pour initier la réaction de polymérisation. Le processus consiste à chauffer les monomères dans un solvant approprié, généralement un solvant aqueux ou un solvant organique. Sous l'effet de la chaleur, les monomères réagissent pour former un réseau de polymères interconnectés.

Cette méthode est idéale pour produire des hydrogels biodégradables ou hydrophiles, qui interagissent avec l'eau. Elle nécessite des températures élevées qui peuvent influencer négativement certaines propriétés de ces matériaux. De plus, l'utilisation de certains initiateurs chimiques peut avoir des effets secondaires indésirables [17].

I.2.3.2. Polymérisation sous rayonnement UV

La polymérisation sous rayonnement UV est une méthode plus moderne et plus rapide pour préparer des hydrogels. Cette méthode repose sur l'utilisation de rayons ultraviolets (UV) pour activer la polymérisation des monomères. Les monomères et les photosensibilisateurs (comme des dinomères ou des catalyseurs chimiques) sont dissous dans une solution, puis exposés à la lumière UV pour initier la réaction de polymérisation.

L'un des principaux avantages de cette méthode est le contrôle précis de la polymérisation, permettant de produire des hydrogels avec des réseaux polymériques très organisés et uniformes. Ce processus est rapide et efficace, ce qui le rend particulièrement adapté pour des applications médicales ou pharmaceutiques où une formation rapide de l'hydrogel est requise.

Cette technique est couramment utilisée dans la préparation de systèmes de libération de médicaments et de matériaux pour la régénération tissulaire, car elle permet un contrôle précis de la vitesse de libération et de la dégradation dans le corps [18].

I.2.3.3. Polymérisation en solution

Dans cette méthode, les monomères sont dissous dans un solvant aqueux ou un solvant polaire, puis des initiateurs chimiques, tels que des peroxydes ou des sels métalliques, sont ajoutés pour activer la polymérisation. La polymérisation a lieu lorsque les monomères réagissent dans la solution pour former un réseau polymérique. Cette méthode peut produire des hydrogels ayant un bon équilibre entre absorption d'eau et flexibilité.

Cette méthode est avantageuse car il est possible de moduler les propriétés du réseau polymérique en fonction des conditions de réaction (comme la température, le pH ou la concentration des réactifs). Les hydrogels préparés par polymérisation en solution peuvent être utilisés dans des systèmes contrôlés de libération de médicaments ou pour des applications où une réponse environnementale (comme la température ou l'humidité) est nécessaire [19].

I.2.4. Facteurs influençant la préparation des hydrogels

Plusieurs facteurs peuvent influencer la préparation des hydrogels, et chaque facteur peut être modifié pour ajuster les propriétés finales du matériau. Ces facteurs comprennent :

I.2.4.1. Concentration des monomères

La concentration des monomères dans la solution joue un rôle important dans les propriétés de l'hydrogel final. Une concentration élevée favorise la formation d'un réseau plus dense, ce qui augmente la capacité d'absorption de l'hydrogel mais réduit sa flexibilité [20].

I.2.4.2. Catalyseurs et initiateurs

L'utilisation d'initiateurs chimiques ou de photosensibilisateurs dans la polymérisation est essentielle pour contrôler la vitesse et l'efficacité du processus. Les catalyseurs permettent de démarrer le processus de polymérisation à des températures ou à des conditions spécifiques [21].

I.2.4.3. Température

Dans le cas de la polymérisation thermique, la température joue un rôle fondamental dans la vitesse de la réaction. Des températures élevées peuvent accélérer la polymérisation

mais peuvent aussi endommager certaines structures ou réduire la stabilité du réseau polymérique [22].

I.2.4.4. Type de monomères

Les monomères utilisés dans la préparation des hydrogels ont un impact majeur sur les propriétés finales du matériau. Les monomères peuvent être sélectionnés pour offrir une réactivité spécifique (comme l'adsorption d'ions ou la réactivité à la chaleur), ce qui permet de personnaliser l'hydrogel pour des applications spécifiques [23].

I.2.4.5. Solvant

Le choix du solvant est également important, car il influence la formation du réseau polymérique et les propriétés de l'hydrogel. Un solvant aqueux est généralement utilisé pour les applications biomédicales [20].

I.2.5. Propriétés des hydrogels

I.2.5.1. Propriétés de surface

La biocompatibilité des hydrogels est fortement influencée par leurs propriétés de surface, qui déterminent l'interaction avec les tissus environnants. Des caractéristiques telles que l'hydrophilie, la charge et la fonctionnalité de surface jouent un rôle clé dans l'adhésion et la prolifération cellulaires. Pour optimiser ces interactions, des techniques spécifiques permettent de modifier la surface des hydrogels, améliorant ainsi leur compatibilité et leur efficacité en ingénierie tissulaire. La structure de surface, qu'elle soit lisse ou rugueuse, ordonnée ou désordonnée, influence significativement le comportement cellulaire et la régénération tissulaire [24].

I.2.5.2. Comportement de gonflement

Le comportement de gonflement des hydrogels dépend de la compatibilité thermodynamique entre les chaînes polymères, les unités hydrophiles et l'eau. Lorsqu'un hydrogel entre en contact avec un fluide aqueux, il absorbe l'eau et gonfle jusqu'à atteindre un équilibre entre la force de gonflement et la force inverse due aux liaisons croisées du réseau polymère. Ce phénomène est influencé par plusieurs facteurs, notamment le degré de réticulation, les propriétés mécaniques et la vitesse de désintégration du matériau. Plus le monomère est hydrophile, plus l'absorption d'eau est importante, ce qui modifie l'équilibre de gonflement [25].

I.2.5.3. La biocompatibilité

Elle se divise en biocompatibilité globale, qui concerne la stimulation physiologique et mécanique du matériau sur son environnement, et biocompatibilité interfaciale, qui repose sur l'adsorption des protéines et l'adhésion cellulaire. Pour les applications biomédicales, la compatibilité interfaciale joue un rôle plus déterminant que la compatibilité globale [26].

I.2.5.4. Les propriétés diffusives des hydrogels

Ces propriétés sont essentielles en bio-ingénierie, notamment pour le contrôle du transport des solutés. La diffusion dans les hydrogels diffère de celle des petites molécules et dépend des interactions entre solutés, polymères et solvants. La diffusion et la relaxation macromoléculaire influencent la libération des médicaments dans les systèmes à gonflement contrôlé, permettant une libération d'ordre zéro. Les systèmes d'hydrogel à médiation par diffusion ont un noyau entouré d'une membrane polymère où l'agent actif est uniformément dispersé et libéré progressivement [27].

I.2.5.5. La biodégradabilité

La biodégradabilité des hydrogels dépend de la présence de liaisons labiles, qui se dégradent sous l'effet de l'eau ou des enzymes, influencées par des facteurs internes et externes. En ingénierie tissulaire, la dégradation des hydrogels doit être synchronisée avec la reproduction cellulaire pour permettre la régénération des tissus. En libération de médicaments, une surveillance constante est essentielle pour éviter une dégradation prématurée ou retardée, qui pourrait entraîner des réponses immunitaires. Des techniques récentes, comme la modification de la composition du gel ou l'utilisation de lasers, permettent un contrôle précis de la dégradation des hydrogels [24].

I.2.6. Les applications d'hydrogel

Grâce à leur capacité à retenir de grandes quantités d'eau et à leur compatibilité avec les tissus biologiques, ils ont de nombreuses applications dans divers domaines :

I.2.6.1. Applications biomédicales des hydrogels

a. Etude du comportement cellulaire

Les hydrogels permettent d'observer comment les cellules réagissent aux forces mécaniques, aux variations chimiques (comme les nutriments ou les toxines) et aux champs électriques.

b. Encapsulation des cellules

Ils sont utilisés pour enfermer des cellules vivantes dans un environnement contrôlé, ce qui est utile pour la recherche biomédicale et la thérapie cellulaire.

c. Dépistage de médicaments et modélisation de maladies

Les hydrogels peuvent simuler des tissus humains, ce qui permet de tester l'effet des médicaments et d'étudier certaines maladies sans avoir recours aux tests sur les animaux.

c. Ingénierie tissulaire

Ils servent de support pour la croissance des cellules afin de créer des tissus artificiels pour la médecine régénérative (ex. : greffe de peau, reconstruction de cartilage) [28].

I.2.6.2. Applications des hydrogels dans la lutte contre les incendies

Les hydrogels doivent être utilisés sans givre (c'est-à-dire à des températures où ils restent liquides et fonctionnels). Ils doivent être compatibles avec les systèmes d'extinction qui les utilisent (agents prémélangés) [29].

a. Extincteurs portatifs et industriels

Les hydrogels sont utilisés comme agents d'extinction car ils forment une barrière hydratante qui empêche la ré-ignition du feu et améliore l'efficacité des extincteurs.

b. Protection contre les incendies de bâtiments

Ils peuvent être appliqués sur des surfaces pour ralentir la propagation des flammes et protéger les structures contre la chaleur.

c. Applications environnementales

Différents types d'hydrogels sont utilisés pour le traitement des eaux usées, car ils peuvent contenir une grande quantité de micro-organismes dans leur matrice. Actuellement, le plus grand problème environnemental est la perte de pétrole dans les mers. De nombreux chercheurs et auteurs ont tenté de développer différents types d'hydrogels capables de retenir l'eau avec des molécules polluantes d'hydrocarbures [30].

Bibliographie :

- [1] M. F. Sonnenschein, "Polyurethanes: science, technology, markets, and trends," 2^{ème} édition, (2021), pp. 1–7, 11–13.
- [2] F. Zafar and E. Sharmin, "Polyurethane," InTech, New Delhi, (2012), pp. 4, 126.
- [3] M. C. Cottereau and C. Saint-Denis, "Le polyuréthane (PU)," (2017). [En ligne]. Disponible sur : <https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/05/05/le-polyurethane-pu/>. Consulté le 01 mars 2025.
- [4] Z. Guo, X. Ding, Y. Wang, "How to get isocyanate?," ACS Omega, Vol. 9, (2024), pp. 11168–11180.
- [5] Valco Group, "Process de fabrication du polyuréthane," Valco Group, (2025). [En ligne]. Disponible sur : <https://www.valcogroup-valves.com/fr/faq/process-fabrication-polyurethane/>. Consulté le 28 février 2025.
- [6] S. Alwan, "Synthèse et polymérisation de polyuréthanes acrylates à base d'huiles végétales époxydées," Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1998).
- [7] Kalekim, "Propriétés du polyuréthane et applications dans l'industrie," Kalekim, (2025). [En ligne]. Disponible sur : https://www.kalekim.com/dz-fr/protietes-du-polyurethane-et-applications-dans-lindustrie?utm_source=chatgpt.com. Consulté le 1er mars 2025.
- [8] O. John Akindoyoa, M. D. H. Bega, S. Ghazalia et al , " Polyurethane types, synthesis and applications - a review ", *RSC Advances*, (2016), pp. 3244.
- [9] A .S. Hoffman, "Hydrogels for biomedical applications," *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 54, (2002), pp. 3–12.
- [10] V. K. Thakur and M. K. Thakur ., "Hydrogels : Recent advances in properties and applications," *Gels*, Vol. 1, (2014), pp. 1–25.
- [11] Nouvelle nomenclature LPPR, arrêté du 7 août 2010, atelier 1. [En ligne]. Disponible sur : <http://www.euro-pharmat.com/media/documents/4pansementshumidescicactrisation2012.pdf>, Consulté 1 mars 2025.
- [12] N. A. Peppas, J. Z. Hilt, A. Khademhosseini and al., "Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology," *Advanced Materials*, Vol. 18, (2006), pp. 1345–1360.
- [13] A. S. Hoffman, "Hydrogels for biomedical applications," *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 64, (2012), pp. 18–23.
- [14] J. Li ., D.J.Mooney ., "Designing hydrogels for controlled drug delivery," *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, (2016), p. 16071.
- [15] E. Caló and V. V. Khutoryanskiy ., "Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products," *European Polymer Journal*, Vol. 65, (2015), pp. 252–267.

- [16] R. Kumar and H. Munstedt., *Hydrogels: Recent Advances in Synthesis, Properties and Applications*, Springer, (2014). [En ligne]. Disponible sur: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-04286-5>. Consulté le 4 juin 2025.
- [17] J. Li. and D. J. Mooney, “Designing hydrogels for controlled drug delivery,” *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, (2016), p. 16071.
- [18] D. Schmaljohann, “Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 58, (2006), pp. 1655–1670.
- [19] O. Okay, “General properties of hydrogels,” In *Hydrogel Sensors and Actuators*, Springer, (2009), pp. 1–14. [En ligne]. Disponible sur : https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-75645-3_1. Consulté le 4 juin 2025.
- [20] E. M. Ahmed, “Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review,” *Journal of Advanced Research*, Vol. 6, (2015), pp. 105–121
- [21] E. Caló and V. V. Khutoryanskiy, “Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products,” *European Polymer Journal*, Vol. 65, (2015), pp. 252–267.
- [22] C. Gong, X. Chen, K. Wang et al., “Effect of solvent and temperature on the network structure and properties of hydrogels,” *Polymer*, Vol. 153, (2018), pp. 288–295.
- [23] N. A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo et al., “Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology,” *Annual Review of Biomedical Engineering*, Vol. 2, (2000), pp. 9–29.
- [24] T. C Ho, C. C. Chang, H. P. Chan et al., “Hydrogels: Properties and Applications in Biomedicine: A review,” *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 2, (2022), pp. 1-29.
- [25] W. Feng and Z. Wang, “Tailoring the swelling-shrinkable behavior of hydrogels for biomedical applications,” *Advanced Science*, Vol. 10, (2023), p. 2303326.
- [26] L. Nie, C. Munoz, S. Ganguly et al., “Biocompatible hydrogels: properties, synthesis and applications in biomedecine,” *Frontiers in Chemistry*, Vol. 12, (2024), p. 1500836.
- [27] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani and E. Vasheghani-Farahani, “Theoretical description of hydrogel swelling: A review,” *Iranian Polymer Journal*, Vol. 19, (2010), pp. 375–398.
- [28]=24 Xu, X., et al. (2020). *Hydrogels: Properties and Applications in Biomedicine*. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9104731>. Consulté le 07 mai 2025.
- [29] S. Mantha, S. Pillai, P. Khayambashi et al., “Smart hydrogels in tissue engineering and regenerative medicine”, *Journal of Materials Science*, Vol.12, (2019), p. 3323.

[30] H. Verbakel, L. Bateburg hydroge, “l’homme et l’environnement, incendies batteries lithium ion”. [En ligne]. Disponible sur : <https://anogas.com/fr/applications/>. Consulté le 27 mars 2025.

[30] Z. Qiu, Y. Zhang and Y. Fang, “Removal of oil from concentrated wastewater by attapulgite and coagulant”, *Water Quality Research Journal of Canada*, Vol. 30, (1995), pp. 89–99.

CHAPITRE II :
PREPARATION D'HYDROGELS
(REVUE BIBLIOGRAPHIQUE)

II.1. Introduction

Récemment, plusieurs travaux ont été réalisés en utilisant des matériaux naturels peu coûteux afin de synthétiser des hydrogels de source bio. L'exploitation de ces bios matériaux dans différentes techniques tels que l'adsorption pour l'élimination des colorants et dans le domaine biomédical montre un intérêt scientifique majeur. Certaines de ces études ont été réunies et groupées dans cette revue bibliographique selon la chronologie de leurs réalisations, nous citons ici :

II.2. En 2013 : Elaboration et propriétés des biomatériaux, films, à base d'amidon utilisant différents systèmes de solvants

F. Djerboua et Z. Djetoui [1] ont synthétisé des films bio-sourcés à base d'amidon en utilisant différents systèmes de solvants, dans le but de produire des matériaux thermoplastiques biodégradables à partir de ressources renouvelables, en alternative aux plastiques pétrochimiques. L'étude repose sur la transformation de l'amidon de maïs commercial en amidon thermoplastique (TPS) à l'aide de deux plastifiants à savoir le glycérol et le diéthylhexylphtalate (DOP), combinés à trois co-solvants (le méthanol, l'éthanol et l'acétone) destinés à améliorer la solubilité du DOP dans l'eau. Six formulations (F1 à F6) ont été préparées par méthode de coulée (casting) après chauffage du mélange à 90 °C pendant 20 minutes sous agitation, puis versées dans des boîtes de Petri pour un séchage à température ambiante durant 3 jours.

Les résultats ont montré que le choix du plastifiant et du solvant influence considérablement les propriétés finales des films. Lors des tests d'absorption d'eau à 25 et 50 °C, la formulation F6 (glycérol + acétone) a présenté la plus forte absorption, atteignant 200 %, tandis que la F4 (glycérol + DOP + méthanol) était la moins hydrophile. L'élévation de température a provoqué une baisse de résistance à l'eau pour toutes les formulations, liée à la dissolution partielle des films.

L'étude des propriétés mécaniques en traction ont révélé que les formulations F1 et F5 étaient plus rigides mais plus cassantes, avec un module d'élasticité élevé (1 862 et 1 048 MPa) et une faible déformation à la rupture. L'ajout d'acétone a permis une meilleure extensibilité. Les valeurs de résistance à la traction variaient entre 2.52 et 11.5 MPa, ce qui les rend comparables à celles des films de polyéthylène utilisés dans l'emballage.

L'analyse thermique (DSC) a mis en évidence une transition vitreuse (T_g) à environ 50 °C pour la formulation F1 (amidon + eau uniquement), avec une température de fusion autour de 112 °C. L'ajout de plastifiants a modifié les profils thermiques, rendant la transition liée à la

rétrogradation de l'amylopectine plus marquée. Dans F4, une légère diminution de la température de gélatinisation a été observée (vers 70 °C). Cependant, la séparation nette entre T_g et T_{gel} reste complexe à cause de la nature semi-cristalline du mélange amylose/amylopectine. Cette étude démontre la faisabilité de produire des films d'amidon biodégradables aux propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, notamment pour des applications dans l'emballage écologique, à condition d'optimiser le choix du plastifiant et du solvant.

II.3. En 2014 : Effet de la teneur en caoutchouc naturel sur la biodégradation et l'absorption d'eau d'un réseau polymère interpenetrant (IPN) hydrogel à base de caoutchouc naturel et d'amidon de manioc

C. Vudjung et al. [2] ont étudié la synthèse de nouveaux hydrogels biodégradables à base de latex du caoutchouc naturel (NRL) et d'amidon de manioc, avec l'ajout de polyalcool vinylique (PVA) afin d'optimiser les propriétés mécaniques et d'absorption d'eau. La préparation a été réalisée en deux étapes principales : d'abord, le PVA a été dissous dans l'eau et mélangé avec l'amidon de manioc pour former une matrice hydrophile homogène. Ensuite, le latex naturel a été incorporé, et deux systèmes de réticulation ont été appliqués : le soufre pour le NRL comme agent de vulcanisation et le glutaraldéhyde comme agent de réticulation de l'PVA. Après moulage, les échantillons ont été vulcanisés à haute température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'incorporation d'amidon augmentait significativement la capacité de gonflement du gel grâce à sa nature hydrophile, bien que cela réduise légèrement l'élasticité du matériau. De plus, l'ajout du PVA a renforcé la cohésion du réseau hydrogel et permis un meilleur équilibre entre l'absorption d'eau et la résistance mécanique du matériau. Les analyses ont également démontré que la biodégradabilité du matériau augmente avec l'augmentation de la teneur en amidon, rendant ces hydrogels particulièrement adaptés aux applications agricoles comme agents de rétention d'eau dans les sols. Ainsi, cette étude propose une voie efficace et écologique pour valoriser des ressources naturelles locales dans le développement de matériaux fonctionnels.

II.4. En 2015 : Préparation et caractérisation de nanocomposites d'hydrogels à base d'amidon oxydé et de silsesquioxanes polyédriques oligomériques partiellement condensés

F. Sadrykia et al. (2015) [3] ont étudié la préparation et la caractérisation de nanocomposites hydrogel à base d'amidon oxydé et de silsesquioxanes oligomériques polyédriques (POSS) partiellement condensés, afin d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux polymères. Les nanoparticules POSS ont été synthétisées par

hydrolyse-condensation de phényltriméthoxysilane en présence d'hydroxyde de sodium dans une solution de tétrahydrofurane (THF). Par la suite, les nanocomposites hydrogel ont été préparés selon une méthode de mélange (blending), où la chitine a été dissoute dans une solution acide (solution A) et l'amidon oxydé avec différents pourcentages de POSS dans de l'eau distillée (solution B). La solution B a ensuite été ajoutée à la solution A, chauffée, puis un agent de réticulation a été incorporé. Les billes hydrogel obtenues ont été lavées puis séchées par lyophilisation.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par FT-IR, SEM, XRD, DSC et TGA. Les résultats FT-IR ont confirmé la structure des liaisons Si–O–Si caractéristiques du POSS, bien que ces signaux soient partiellement masqués par les pics de l'amidon oxydé. Les images SEM ont révélé une bonne dispersion des nanoparticules POSS dans la matrice polymère, avec des modifications notables de la surface du polymère. L'analyse thermique (DSC et TGA) a démontré une augmentation significative des températures de transition vitreuse et de dégradation thermique pour les échantillons contenant 5 % de POSS, atteignant par exemple une température de dégradation à 750 °C (contre 665 °C pour l'hydrogel sans POSS), ce qui indique un renforcement de la stabilité thermique du matériau grâce à la nature cristalline du POSS.

Les mesures de gonflement ont montré que le pourcentage de gonflement maximum atteignait 970 % pour le ratio 2/1 amidon oxydé/chitosane avec 5 % de POSS. Cependant, l'augmentation de la teneur en POSS (jusqu'à 7 %) a entraîné une réduction de la capacité de gonflement (jusqu'à 677 %), probablement en raison de l'augmentation de la densité du réseau polymère et de la réduction de la porosité. Ces résultats suggèrent que l'incorporation contrôlée de nanoparticules POSS permet de moduler les propriétés physiques de l'hydrogel pour des applications spécifiques, notamment dans les domaines de la libération contrôlée ou des matériaux biomédicaux renforcés.

II.5. En 2016 :

II.5.1. Hydrogel à base de nanocristaux d'amidon : Fabrication, caractérisations et application transdermique

H. Bava Bakrudeen et al. [4] ont exploré la conception d'hydrogels nanocomposites à base de nanocristaux d'amidon (SNCs), obtenus par hydrolyse acide de différentes sources d'amidon (maïs, pomme de terre, manioc), en vue d'une application en administration transdermique de médicaments. Ce travail s'inscrit dans la tendance actuelle visant à utiliser des matériaux polymériques naturels modifiés pour des systèmes de délivrance contrôlée de

médicaments, combinant biodégradabilité, biocompatibilité et efficacité thérapeutique. Les SNCs ont été préparés par hydrolyse acide (HCl et TFA à 3.16 M), suivie de lyophilisation, et caractérisés par diverses techniques : TEM, SEM, analyse granulométrique, potentiel zêta, XRD, TGA et DSC. Les résultats ont montré que l'hydrolyse avec HCl offrait de meilleurs cristaux SNCs avec des tailles entre 350 et 650 nm et des charges de surface positives favorables à l'adsorption médicamenteuse. Ces SNCs ont ensuite été incorporés dans des hydrogels formulés à l'aide de six polymères différents (PNIPAM, PTS, PIBMS, TPGS 1000, TMPGS, TBA) avec le médicament antiviral acyclovir comme molécule modèle.

Les propriétés des hydrogels ont été optimisées grâce à la nature structurante des SNCs, améliorant la stabilité thermique, la capacité de gonflement et la compatibilité chimique. Le test in vitro sur peau de chèvre à l'aide de la cellule de diffusion de Franz a montré une libération progressive et prolongée, atteignant 95 % du médicament en 17 heures. L'analyse cinétique de libération a montré que le modèle de Korsmeyer-Peppas décrivait le mieux le comportement de diffusion, suggérant un mécanisme mixte de diffusion et de désintégration de la matrice. Les auteurs concluent que ces hydrogels à base de SNCs constituent des plateformes prometteuses pour la délivrance transdermique de médicaments, en particulier pour des molécules hydrophiles comme les antiviraux. Le couplage entre polymères intelligents et nanocristaux d'amidon ouvre la voie à des patchs thérapeutiques adaptables, efficaces et biocompatibles.

II.5.2. Préparation et évaluation de composites d'hydrogels à base de l'amidon-g-PNaMA/particules de coquille d'œuf comme biosorbant pour colorants

Bakhshia et al. [5] ont étudié la préparation et l'évaluation de composites hydrogels à base de l'amidon greffé par polyméthacrylate de sodium (starch-g-PNaMA) et de particules de coquille d'œuf, en tant que biosorbants pour l'élimination de colorants cationiques en solution aqueuse. La synthèse des hydrogels a été réalisée par copolymérisation greffée radicalaire libre, en milieu aqueux/acétonitrile (4:1), à l'aide d'un initiateur thermique (persulfate d'ammonium, APS) et d'un agent de réticulation le N, N'-méthylènebisacrylamide, MBA. Le mélange réactionnel contenait de l'amidon de blé, du méthacrylate de sodium (NaMA), ainsi que des particules de coquille d'œuf (ES) de tailles variées (<75 µm, 75–150 µm, 150–212 µm), incorporées à différentes concentrations. Après dégazage par ultrasons et chauffage à 75 °C, la gélification s'est produite en 20 à 30 minutes. Les échantillons obtenus ont ensuite été lavés pour éliminer les polymères non greffés, déshydratés dans l'acétone, puis séchés sous vide.

Les résultats FTIR ont confirmé la réussite du greffage de la chaîne PNaMA sur le squelette de l'amidon, ainsi que l'intégration des particules de coquille d'œuf dans la matrice hydrogel. Les

taux de gélification très élevés (> 99 %) ont mis en évidence une efficacité remarquable du greffage. Les images SEM ont montré une bonne répartition des particules d'ES dans la matrice polymère, avec une surface plus rugueuse mais sans impact significatif sur la porosité globale. L'étude de l'absorption d'eau a révélé que l'ajout de particules d'ES accélérât le taux d'absorption initial, grâce à une réduction de la résistance au transport de l'eau. Ainsi, une diminution de la capacité d'absorption à l'équilibre a été observée, notamment pour les hydrogels contenant des concentrations élevées d'ES, en raison de leur faible capacité intrinsèque d'absorption. La morphologie des échantillons gonflés a confirmé la stabilité mécanique du composite, sans relargage des particules incorporées. En ce qui concerne les performances d'adsorption, les composites ont démontré une adsorption rapide et efficace des colorants méthylène bleu (MB) et crystal violet (CV), avec des temps d'équilibre inférieurs à 30 minutes. Les capacités d'adsorption à l'équilibre se situaient entre 1.6 et 1.95 mg/g pour MB (80–97 % de rétention) et entre 1.87 et 1.91 mg/g pour CV (94–96 % de rétention). L'analyse cinétique a montré que le processus suivait un modèle pseudo-second ordre, indiquant une adsorption principalement chimique, impliquant des interactions électrostatiques entre les groupes carboxylates ($-\text{COO}^-$) du réseau hydrogel et les colorants cationiques. L'ajout de 60 % de particules de coquille d'œuf a permis d'obtenir un matériau économique, biodégradable et performant, avec une légère réduction de l'adsorption du MB mais une capacité comparable pour le CV, tout en conservant une structure stable et une vitesse d'adsorption favorable.

II.6. En 2019 : Fibres hydrogel mélangées d'alginate/gélatine réticulées par Ca^{2+} et amidon oxydé : préparation et propriétés

Q. Q. Wang et al. (2019) [6] ont étudié la préparation et les propriétés des hydrogels à base d'amidon natif, en mettant l'accent sur le développement de matériaux biodégradables et biocompatibles. La synthèse a été réalisée par l'extraction de l'amidon à partir de différentes sources végétales, suivi principalement par un processus de broyage, de filtration, de décantation et de séchage, permettant d'obtenir une poudre fine d'amidon pur. Par la suite, les hydrogels ont été préparés par chauffage de l'amidon en solution aqueuse, provoquant la gélatinisation des granules d'amidon : ceux-ci absorbent l'eau, gonflent, puis libèrent les polymères (amylose et amylopectine) qui forment un réseau tridimensionnel piégeant l'eau. Les résultats ont montré que la structure et les propriétés des hydrogels varient selon la source de l'amidon et les conditions de traitement (température, concentration et pH). Les analyses ont révélé une forte capacité de rétention d'eau, une bonne stabilité mécanique, et un comportement rhéologique adapté aux applications biomédicales et environnementales. Par ailleurs, les tests ont démontré une excellente biodégradabilité, renforçant leur potentiel en tant qu'alternative

écologique aux matériaux synthétiques. Ces travaux confirment que les hydrogels d'amidon sont des candidats prometteurs pour des applications dans les domaines de l'emballage, de la délivrance de médicaments et de l'ingénierie tissulaire.

II.7. En 2020 : Méthodologie de mesure pour la détermination les relations structure-propriétés dans les hydrogels acryliques avec amidon et nanoréseaux d'or conçus pour des applications biomédicales

A. Drabczyk et al. [7] ont étudié la préparation et la caractérisation de nouveaux hydrogels à base d'acide acrylique, modifiés par l'incorporation de nanoparticules d'or (nanogold) et de solutions de fécule de maïs (amidon), en vue d'applications biomédicales. La synthèse des hydrogels a été réalisée par photopolymérisation : un mélange comprenant de l'acide acrylique neutralisé avec de l'hydroxyde de potassium, une solution d'amidon (à 5, 10, 15 ou 20 %), une suspension de nanoparticules d'or (25 ppm), un agent de réticulation (diacrylate de poly(éthylène glycol)) et un photo-initiateur (2-hydroxy-2-méthylpropiophénone) a été exposé à une irradiation UV pendant trois minutes. Ce procédé a permis d'obtenir cinq types d'échantillons, incluant un hydrogel non modifié et quatre échantillons avec différentes concentrations d'amidon.

Les résultats ont montré que les hydrogels contenant de l'amidon présentaient une surface plus rugueuse et hétérogène, accompagnée d'une plus grande surface spécifique, ce qui a favorisé leur capacité d'absorption. Les analyses FTIR et DRX ont confirmé la formation de réseaux interpénétrés entre l'amidon et l'acide acrylique via des liaisons hydrogène. Les tests de gonflement ont révélé une meilleure capacité d'absorption dans l'eau distillée pour les hydrogels modifiés. En termes de propriétés mécaniques, les échantillons modifiés avec de l'amidon ont montré une déformation réduite d'environ 75 %, indiquant une structure plus rigide et durable. Les essais biologiques ont démontré que les hydrogels contenant jusqu'à 10 % d'amidon n'étaient pas cytotoxiques envers les fibroblastes murins (L929), tandis que ceux avec 15 % ou plus ont entraîné une diminution significative de la viabilité cellulaire, accompagnée d'altérations morphologiques. En parallèle, aucun des échantillons n'a montré d'activité pro-inflammatoire, ce qui confirme leur potentiel biocompatible. En conclusion, les auteurs suggèrent que ces hydrogels, en particulier ceux contenant 5 à 10 % d'amidon, sont des candidats prometteurs pour des applications biomédicales, comme les pansements ou les systèmes de libération contrôlée de médicaments.

II.8. En 2021 : Préparation d'un hydrogel magnétique à base d'amidon carboxyméthylé/oxyde de graphène pour l'adsorption du bleu de méthylène

X. Jiang et al. [8] ont étudié la synthèse et les propriétés d'un hydrogel composite à base d'amidon carboxyméthyle (CMS) et d'oxyde de graphène (GO), préparé par une méthode de réticulation chimique utilisant l'épiclorhydrine (ECH) comme agent réticulant. Dans cette étude, le CMS a été dissous dans l'eau, puis mélangé avec différentes proportions de GO dispersé, suivi de l'ajout d'ECH pour former un réseau tridimensionnel gélifié. Ce procédé de synthèse a permis une interaction chimique entre les groupes fonctionnels du CMS et ceux du GO, comme confirmé par la spectroscopie FTIR, qui a montré la formation de liaisons hydrogène et de nouveaux pics caractéristiques. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a révélé que l'incorporation du GO dans la matrice polymère a été réussie. Tandis que la microscopie électronique à balayage (SEM) a mis en évidence une structure poreuse homogène favorable à l'absorption d'eau. Les tests de gonflement ont montré que l'ajout du GO diminue légèrement la capacité de rétention d'eau mais améliore significativement la stabilité mécanique de l'hydrogel. Les résultats obtenus démontrent que l'introduction de GO dans le réseau du CMS confère au matériau final de meilleures propriétés physicochimiques, le rendant prometteur pour des applications dans les domaines biomédical et environnemental.

II.9. En 2022 :

II.9.1 : Caractérisation mécanique, microstructurale et rhéologique des hydrogels gélatine-amidon dialdéhyde construits par double réticulation dynamique

T. Cui et al. [9] ont étudié la synthèse et la caractérisation de nouveaux hydrogels basés sur l'hydroxypropylméthylcellulose silanisée (Si-HPMC) renforcée par l'ajout d'ions borates. La synthèse s'est faite en deux étapes : tout d'abord, la Si-HPMC a été préparée en modifiant chimiquement le polymère HPMC avec des groupes alkoxy-silanes, ce qui permet la formation de réseaux tridimensionnels covalents après hydrolyse et condensation. Ensuite, différentes concentrations d'ions borates ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutées au système afin d'introduire des liaisons ioniques supplémentaires par la complexation des groupes diols présents sur la chaîne de Si-HPMC. Cette double réticulation, covalente et ionique, conduit à de meilleures propriétés mécaniques et rhéologiques du gel. Les résultats ont montré que l'incorporation des borates améliore significativement la rigidité, l'élasticité et la cohésion des hydrogels. Sur le plan microscopique, les gels présentent une structure plus dense et homogène avec l'augmentation de la concentration en borates. Les essais mécaniques ont révélé une augmentation du module de compression, tandis que les analyses rhéologiques ont mis en évidence un comportement de type "shear-thinning", favorable aux applications injectables. Les propriétés physico-chimiques de ces hydrogels réticulés montrent un fort potentiel pour des

applications biomédicales, notamment en ingénierie tissulaire ou comme vecteurs pour la délivrance cellulaire.

II.9.2 : Hydrogels d'amidon comme véhicules ciblés pour la délivrance de médicaments au côlon

T. Koev et al. [10] ont étudié le potentiel des hydrogels à base d'amidon comme vecteurs d'administration orale ciblée de médicaments au niveau colique, en réponse aux besoins croissants de traitements localisés pour des pathologies intestinales chroniques. Dans leur travail, les auteurs ont exploré la relation entre la structure moléculaire de l'hydrogel et sa fonctionnalité au sein du tractus gastro-intestinal, en comparant deux types d'amidon : un amidon de maïs à faible teneur en amylose (NM) et un amidon riche en amylose (Hylon VII® ou H7). Les hydrogels ont été préparés par gélatinisation thermique suivie de rétrogradation à froid, avec incorporation de principes actifs (vanilline, 5-fluorouracile, doxorubicine) avant la formation du gel. Une digestion simulée standardisée (INFOGEST), suivie d'une fermentation colique *in vitro*, a permis de reproduire les conditions enzymatiques et microbiennes du tractus digestif humain. L'étude a intégré des outils analytiques avancés (RMN à l'état solide et liquide, rhéologie, hybridation *in situ* fluorescente, électrophorèse capillaire) pour analyser les transformations structurales des gels, leur mobilité moléculaire et leur comportement en tant que matrices de libération. Les résultats ont mis en évidence que les hydrogels H7, plus riches en amylose, présentaient une meilleure résistance à la digestion enzymatique, retardant leur dégradation jusqu'à 48 h après inoculation colique, contre 24 h pour NM. Cette résistance a été corrélée à un profil de libération prolongée des médicaments, limitée principalement à la phase colique, avec des taux de libération variant de 15 à 56 % sur 72 h, contre 70 à 100 % dans d'autres plateformes de libération concurrentes. La désintégration de la matrice, davantage que la diffusion, s'est révélée être le principal mécanisme de libération. L'étude a également révélé que la nature du médicament influençait la cinétique de libération selon son interaction avec la matrice amidon, sans lien direct avec sa solubilité (logP). Cette étude montre l'importance des interactions entre les hydrogels et la flore colique : les matrices NM, plus poreuses, ont favorisé une colonisation bactérienne plus rapide et une production accrue de métabolites bénéfiques (notamment les acides gras à chaîne courte). Cependant, aucune perturbation majeure de l'équilibre métabolique des bactéries n'a été observée en présence des agents thérapeutiques, à l'exception d'une légère augmentation de la production de propionate avec le 5FU. Ces travaux mettent en lumière la possibilité de concevoir des matrices hydrogeliques naturelles, sûres et ciblées, à partir de ressources peu coûteuses, permettant une libération colique contrôlée, tout en conservant des interactions bénéfiques avec le microbiote intestinal.

II.10. En 2023 :

II.10.1 : Préparation d'un hydrogel à double réseau à base de cellulose de coquille d'arachide et sa capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène

Y. Li et al. [11] ont étudié la préparation d'un hydrogel à double réseau à partir de la cellulose extraite de coques d'arachide, dans le but de valoriser ces déchets agricoles et de développer un adsorbant efficace pour le bleu de méthylène. La cellulose a d'abord été extraite par une méthode alcalino-oxydante (NaOH-NaClO₂), puis dissoute dans un système solvant NaOH-urée. Ensuite, un hydrogel double réseau (PSC-Hydrogel) a été synthétisé par copolymérisation greffée, en utilisant l'acide acrylique (AA) comme monomère, le persulfate de sodium (SPS) comme initiateur, et le N,N'-méthylènebisacrylamide (MBA) comme agent de réticulation. La polymérisation a été réalisée à différentes températures sous agitation, et les conditions optimales ont été identifiées. Les paramètres optimaux de synthèse étaient : 0.40 g de cellulose, 0.20 g de SPS, 0.25 g de MBA, 3.0 mL de AA et une température de polymérisation de 70°C. Sous ces conditions, l'hydrogel obtenu a atteint un taux de gonflement maximal de 6646 %, surpassant largement d'autres hydrogels naturels ou composites.

L'analyse SEM a révélé une structure à double réseau bien développée, composée d'un premier réseau rigide greffé (AA-cellulose) et d'un second réseau souple interconnecté (réticulé par MBA), facilitant une rétention d'eau exceptionnelle. L'analyse XRD a montré que la cristallinité de la cellulose passait de type I à type II après extraction, et diminuait dans l'hydrogel, favorisant ainsi la diffusion de l'eau. L'analyse FTIR a confirmé la formation de nouvelles liaisons chimiques entre les groupements fonctionnels du monomère et de la cellulose.

Du côté des performances, l'hydrogel a montré une excellente capacité d'adsorption du bleu de méthylène, atteignant 1,261 mg/g à 25°C pour une concentration initiale de 5 mg/L. L'analyse cinétique a démontré que l'adsorption suivait principalement le modèle pseudo-second ordre, indiquant une adsorption chimisorptive. Les isothermes d'adsorption ont montré une meilleure corrélation avec le modèle de Freundlich, ce qui confirme un mécanisme d'adsorption multicouches sur une surface hétérogène. Cet hydrogel double réseau biodégradable, à faible coût et basé sur un déchet agricole, représente une solution durable et efficace pour le traitement des eaux colorées, avec des performances supérieures aux adsorbants classiques comme le charbon actif ou la kaolinite.

II.10.2 : Hydrogel à base d'amidon à double réticulation physique présentant une haute résistance, une résistance à la fatigue, une excellente biocompatibilité et biodégradabilité

M. Shang et al. [12] ont étudié la fabrication et les performances d'un hydrogel à double réseau basé sur l'auto-assemblage in situ de l'amidon de maïs débranché (DBS) et le polyalcool vinylique (PVA), en recourant exclusivement à des méthodes de réticulation physique. Leur objectif était de surmonter les limites mécaniques des hydrogels traditionnels à base d'amidon, notamment la fragilité et la faible résistance à la déformation, tout en garantissant une biocompatibilité et une biodégradabilité optimales. La synthèse a consisté d'abord à débrancher l'amidon enzymatiquement à l'aide de la pullulanase, suivie d'une lyophilisation pour obtenir des chaînes linéaires courtes. Ensuite, une solution homogène de DBS et de PVA a été chauffée, puis soumise à deux cycles de congélation-décongélation pour former un double réseau réticulé uniquement par des liaisons hydrogène et des interactions physiques. Ce processus a permis la formation in situ de nanoparticules d'amidon, lesquelles se sont auto-assemblées en micro agrégats tridimensionnels servant de points de réticulation au sein du réseau hydrogel.

Les résultats ont montré que l'hydrogel DBS hydrolysé pendant 4 heures présentait les meilleures propriétés mécaniques, avec une résistance à la compression atteignant 1095.7 kPa à 90 % de déformation, soit une amélioration de 20 à 30 fois par rapport aux hydrogels à réseau simple ou double sans auto-assemblage. Les essais de compression cyclique ont révélé une efficacité de récupération supérieure à 85 % après 20 cycles consécutifs, témoignant d'un comportement antifatigue remarquable. Sur le plan structural, les analyses SEM ont confirmé la formation de microstructures denses et homogènes, tandis que les tests FTIR ont mis en évidence l'importance des liaisons hydrogène entre les chaînes de DBS, PVA et les agrégats nanométriques. En parallèle, les essais de biodégradation dans le sol ont révélé un taux de dégradation supérieur à 80 % après 180 jours, et l'essai de cytocompatibilité (MTT) a confirmé une viabilité cellulaire supérieure à 95 % à faible concentration, validant l'innocuité du matériau. Ainsi, les auteurs concluent que ce type d'hydrogel, sans agents chimiques de réticulation, présente un fort potentiel pour des applications biomédicales, agroalimentaires et environnementales.

II.10.3 : Propriétés des hydrogels à base d'amidons non conventionnels issus des graines de guabiju, pinhão et uvaia

J. S. Dos Santos et al. [13] ont étudié l'influence de l'origine botanique sur les propriétés physico-chimiques et structurelles d'hydrogels à base d'amidons. La synthèse des hydrogels a été réalisée selon une méthode physique simple, consistant en la gélatinisation thermique de l'amidon (5 g dans 50 mL d'eau distillée à 90 °C pendant 30 minutes), suivie d'un refroidissement à température ambiante pendant 6 heures pour permettre la rétrogradation.

Ensuite, les gels ont été soumis à cinq cycles congélation/décongélation (congélation à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 heures, puis décongélation à $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), puis lyophilisés pendant 48 heures pour obtenir les hydrogels secs.

Les résultats ont montré que les propriétés des hydrogels dépendaient fortement de l'origine botanique de l'amidon. L'amidon de guabiju, qui possède la teneur en amylose la plus élevée (43.65 %), a produit des hydrogels avec une structure uniforme, à pores fermés et peu profonds, accompagnée d'une absorption d'eau plus faible (4.57 g/g) mais d'une résistance mécanique élevée (1448.5 g). Par contre, les amidons de pinhão (34.31 % d'amylose) et d'uvaia (42.68 %) ont généré des hydrogels à structure spongieuse et pores ouverts, facilitant une plus grande absorption d'eau, atteignant 7.22 g/g pour le pinhão, la plus élevée parmi les trois. L'analyse FTIR a confirmé la conservation des groupes fonctionnels caractéristiques des polysaccharides, tandis que la microscopie électronique à balayage (SEM) a révélé des différences marquées dans la morphologie des pores. Sur le plan mécanique, les hydrogels à base d'amidon de guabiju étaient significativement plus durs que ceux à base de pinhão ($p \leq 0,01$), probablement en raison de leur structure compacte et de leur plus faible capacité de gonflement. L'amidon d'uvaia a montré une dureté intermédiaire, sans différence statistique notable avec les deux autres. Ces résultats démontrent l'impact direct de la teneur en amylose, de la rétrogradation et de la microstructure sur les performances des hydrogels. L'étude conclut que ces amidons issus de coproduits agro-industriels, représentent une alternative durable et efficace pour le développement de matériaux absorbants d'origine naturelle, adaptés à divers domaines tels que l'agroalimentaire, l'emballage ou les biomatériaux.

II.11. En 2024 :

II.11.1 : Hydrogels binaires construits à partir d'amidon de rhizome de lotus et différents types de carraghénanes pour la prise en charge de la dysphagie : comportements rhéologiques non linéaires et caractéristiques structurelles

X.-Y. Jiang et al. [14] ont étudié la préparation de bi-hydrogels à base d'amidon de rhizome de lotus (LRS) combiné avec trois types de carraghénanes (κ -C, ι -C, λ -C), afin de développer des matrices alimentaires adaptées à la gestion de la dysphagie. La synthèse de ces bi-hydrogels s'est effectuée par un processus thermique simple : les poudres de carraghénane (5,56 mg/mL) ont été d'abord dissoutes dans l'eau déionisée à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes, puis l'amidon de lotus (50 mg/mL) a été ajouté à la solution. Le mélange a été chauffé à $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes, sous agitation, puis refroidi pendant 16 heures pour favoriser la formation d'un réseau tridimensionnel stable. Ce protocole a permis d'obtenir des hydrogels binaires à

structure cellulaire, caractérisés par la cryo-SEM comme des réseaux en nid d'abeille, plus épais et robustes que ceux formés par le LRS seul.

Les résultats ont révélé que l'ajout de carraghénane modifiait profondément la structure et les propriétés mécaniques des hydrogels. La carraghénane κ -C a démontré le meilleur renforcement du réseau hydrogel, avec une augmentation significative du module de stockage (G') et de la rigidité, suivi par ι -C, tandis que λ -C avait un effet plus modeste. Les hydrogels ont été classés au niveau 4 de l'échelle IDDSI, ce qui les rend compatibles avec l'alimentation des patients atteints de dysphagie. Toutefois, l'incorporation des carraghénanes a réduit la résistance des gels aux grandes déformations, ce qui est favorable à la déglutition. Sur le plan rhéologique, les analyses LAOS ont montré que les bi-hydrogels présentaient une transition rhéologique non linéaire sous cisaillement élevé, avec une perte de rigidité progressive au-delà de 4 % de déformation. Le réseau LRS/ κ -C a montré la meilleure résilience structurelle, tandis que les formulations à base de ι -C et λ -C ont présenté une transition plus rapide vers un comportement visqueux.

Concernant la rétention d'eau, les mesures par RMN et IRM ont indiqué que les hydrogels avec carraghénane, en particulier LRS/ ι -C, étaient capables de piéger l'eau plus efficacement, réduisant la mobilité des molécules d'eau libres. Par ailleurs, l'analyse DSC a démontré une réduction de l'enthalpie de gélatinisation jusqu'à 88.4 %, traduisant une gélatinisation plus facile grâce aux interactions avec la carraghénane, surtout avec κ -C. Les analyses structurales (Raman, XRD, FTIR) ont confirmé une amélioration significative de l'ordre moléculaire dans les hydrogels binaires, avec des niveaux d'organisation plus élevés observés pour LRS/ ι -C.

En conclusion, l'étude a montré que les bi-hydrogels à base de LRS et carraghénane peuvent être optimisés selon le type de carraghénane pour répondre à des besoins spécifiques : κ -C pour la structure et la viscosité, ι -C pour la rétention d'eau, et λ -C pour une texture plus douce, offrant ainsi un fort potentiel pour les formulations alimentaires destinées aux personnes ayant des troubles de déglutition.

II.11.2 : Hydrogels auto-cicatrisants à base d'amidon greffé à l'acrylamide réticulé au borax

K. Lu et al. [15] ont mis au point un hydrogel innovant à base d'amidon greffé d'acrylamide et réticulé au borax, capable d'autoguérison et de réponse thermique, destiné à des applications dans l'agriculture, le traitement des eaux usées et les capteurs. Ce travail s'inscrit dans les efforts actuels pour améliorer la durabilité mécanique et la longévité fonctionnelle des hydrogels naturels, souvent limités par leur fragilité et leur incapacité à se

régénérer après déformation. L'étude repose sur deux mécanisme successive : le greffage radicalaire d'acrylamide sur les chaînes d'amidon, initiée par le nitrate d'ammonium cérique (CAN), suivie d'une réticulation dynamique au borax par des liaisons ester borate réversibles. Ces auteurs ont étudié de manière systématique l'effet du ratio amidon/monomère, de la concentration en borax et de celle du CAN sur la structure et les propriétés fonctionnelles des hydrogels. Les analyses structurales (FTIR, RMN, DRX) ont confirmé la réussite de la réaction chimique de greffage et la formation du réseau réticulé. Les tests SEM ont montré que l'organisation des pores dépendait fortement de la composition, influençant la capacité de gonflement, la résistance et la distribution des contraintes. Les meilleures performances mécaniques ont été obtenues pour l'hydrogel, avec un module élastique G' d'environ 5072 Pa, soit 1.8 fois supérieur à l'échantillon témoin. Les hydrogels enrichis au borax ont présenté une capacité remarquable d'autoguérison, démontrée par des tests rhéologiques après coupure. En outre, les hydrogels se sont révélés thermosensibles : leur élasticité diminuait avec l'élévation de la température (20–95 °C), puis se rétablissait lors du refroidissement, indiquant un comportement réversible des liaisons hydrogène et ester borate. Ces propriétés dynamiques sont cruciales pour des applications intelligentes et adaptatives. Cette étude propose une stratégie efficace et reproductible pour améliorer la performance des hydrogels d'origine naturelle par la combinaison de greffage chimique et de réticulation physique réversible, ouvrant la voie à des matériaux biofonctionnels, régénératifs et respectueux de l'environnement.

II.11.3 : Hydrogels biopolymériques magnétiques à base de polysaccharides pour la dépollution des antibiotiques en solution aqueuse

G. Sharma et al. [16] ont étudié le développement et l'efficacité des hydrogels magnétiques biopolymériques à base de polysaccharides pour la remédiation des antibiotiques dans les solutions aqueuses. L'objectif principal de leur étude est d'examiner les méthodes de synthèse, les mécanismes d'adsorption, ainsi que les performances de ces matériaux en tant qu'adsorbants écologiques et efficaces. La synthèse des hydrogels magnétiques repose principalement sur quatre approches : le mélange (blending), la précipitation in situ, le greffage (grafting) et la réticulation (crosslinking). La méthode de blending, la plus simple et la plus courante, consiste à synthétiser séparément les nanoparticules magnétiques (souvent Fe_3O_4) et le précurseur de l'hydrogel, puis à les mélanger pour former un hydrogel magnétique. La précipitation in situ implique la formation directe de nanoparticules magnétiques à l'intérieur du réseau hydrogel déjà formé en immergeant celui-ci dans une solution de Fe^{2+}/Fe^{3+} suivie d'un traitement alcalin. Le greffage utilise des groupements fonctionnels pour créer des liaisons covalentes entre les polymères et les nanoparticules, augmentant la stabilité et les performances

d'adsorption. Enfin, la réticulation, qu'elle soit physique (liaisons hydrogène, interactions ioniques) ou chimique (liaisons covalentes avec des agents réticulants), permet de former un réseau tridimensionnel fort, capable d'incorporer les nanoparticules. Concernant les mécanismes d'adsorption, plusieurs interactions physico-chimiques sont mises en jeu entre les hydrogels et les antibiotiques, telles que les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques, les interactions π - π , la diffusion dans les pores, ainsi que la chimisorption. Ces mécanismes varient selon la nature de l'antibiotique et les groupes fonctionnels présents à la surface du biopolymère. Les résultats rapportés dans l'étude montrent des capacités d'adsorption remarquables. Par exemple, un hydrogel à base de κ -carraghénane greffé avec du polyacrylamide et enrichi de Fe_3O_4 -GO a atteint une capacité d'adsorption de 1146,46 mg/g pour la ciprofloxacine. De même, un hydrogel à base de gomme arabique greffée avec du polyaniline et des nanoparticules de ZnFe_2O_4 a montré une capacité de 1428,57 mg/g pour la lévofloxacine. Ces hydrogels ont également démontré une bonne réutilisabilité, avec une efficacité d'adsorption maintenant au-dessus de 80 % après plusieurs cycles. L'ajout de composante magnétique permet une récupération facile des adsorbants par champ magnétique, réduisant ainsi les coûts et simplifiant les traitements post-adsorption. Donc on peut conclure, ces hydrogels magnétiques biopolymériques constituent une alternative durable et efficace pour la purification des eaux contaminées par des antibiotiques, tout en identifiant les défis à relever pour une application à grande échelle, notamment la stabilité, la régénération et la reproductibilité des matériaux.

II.12. En 2025 : Développement d'un engrais à libération lente d'acide humique utilisant un hydrogel à base d'amidon

L. Ma et al. (2025) [17] ont développé un engrais à libération lente à base d'acides humiques (SRF-HAs) encapsulé dans un hydrogel d'amidon greffé d'acrylamide, préparé par polymérisation induite par irradiation gamma in situ. Cette étude s'inscrit dans le cadre de recherches visant à concevoir des systèmes d'engrais intelligents, durables et biodégradables, capables de réduire les pertes en nutriments et l'impact environnemental des engrais chimiques conventionnels. L'innovation clé repose sur la protection des groupes phénoliques actifs des acides humiques, qui interfèrent normalement avec la réaction radicalaire d'initiation. Pour cela, les auteurs ont proposé un enrobage préalable des particules d'HA par de l'acide stéarique ou de la cire, afin d'assurer à la fois une protection hydrophobe et une compatibilité chimique avec le processus d'irradiation. La méthodologie comprend plusieurs étapes : granulation des HAs, revêtement de surface, gélatinisation de l'amidon, incorporation de l'AM (acrylamide), mélange avec les particules HA enrobées, dégazage sous azote, puis irradiation gamma à 12

kGy. L'efficacité de greffage, la conversion des monomères et la structure du réseau polymère ont été analysées par FTIR, RMN 13C, TGA et rhéométrie. Les résultats montrent que les hydrogels contenant des HAS enrobés (notamment ceux enrobés de cire) présentent de meilleures performances de polymérisation (efficacité de greffage jusqu'à 43,1 %, conversion monomérique de 88,1 %) comparées aux échantillons sans enrobage, où la polymérisation est inhibée. De plus, les images MEB ont révélé des structures poreuses homogènes dans les échantillons bien polymérisés, en opposition à des structures défectueuses pour les échantillons sans revêtement. L'étude a également mis en évidence une nette amélioration du comportement rhéologique (module $G' > G''$) et une réduction significative de la libération initiale explosive des HAS à environ 30 % dans l'heure qui suit, contre plus de 50 % pour les échantillons non protégés. Le temps nécessaire pour atteindre 90 % de libération a été prolongé jusqu'à 53 à 60 jours selon le type d'enrobage, respectant ainsi les normes ISO et ASTM. Ces résultats confirment que l'approche proposée — combinant l'enrobage hydrophobe et la polymérisation par irradiation gamma — constitue une stratégie prometteuse pour le développement d'engrais à libération lente écologiques, avec un contrôle précis de la cinétique de libération et une amélioration de la stabilité structurale de la matrice amidon-greffée.

Bibliographie :

- [1] F. Djerboua and Z. Djetoui, “Elaboration and properties of starch-based bio-material films using different solvent systems,” *Journal of Materials Science and Engineering B*, Vol. 3, (2013), pp. 498–503.
- [2] C. Vudjung, U. Chaisuwan, U. Pangan, et al., “Effect of natural rubber contents on biodegradation and water absorption of interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel from natural rubber and cassava starch,” *Energy Procedia*, Vol. 56, (2014), pp. 255–263.
- [3] F. Sadrykia and N. Arsalani, “Preparation and characterization of hydrogel nanocomposites based on oxidized starch and incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxanes,” *Procedia Materials Science*, Vol. 11, (2015), pp. 531–535.
- [4] H. Bava Bakrudeen, C. Sudarvizhi, B.S.R. Reddy et al., “Starch nanocrystals based hydrogel: Construction, characterizations and transdermal application,” *Materials Science and Engineering C*, Vol. 68, (2016), pp. 880–889.
- [5] H. Bakhshi, A. Darvishi, B.S.R. Reddy et al., “Preparation and evaluation of hydrogel composites based on starch-g-PNaMA/eggshell particles as dye biosorbent,” *Journal Name*, Vol. 57, (2016), pp. 18144–18156.
- [6] Q. Wang, Y. Liu, C.-J. Zhang, et al., “Alginate/gelatin blended hydrogel fibers cross-linked by Ca^{2+} and oxidized starch: Preparation and properties,” *Materials Science & Engineering C*, Vol. 99, (2019), pp. 1469–1476.
- [7] A. Drabczyk, S. Kudłacik-Kramarczyk, B. Tyliczszak et al., “Measurement methodology toward determination of structure-property relationships in acrylic hydrogels with starch and nanogold designed for biomedical applications,” *Measurement*, Vol. 156, (2020), pp. 107608.
- [8] X. Jiang, J. Wang, J. Guo, “Preparation of magnetic carboxymethyl starch/graphene oxide hydrogel for adsorption of methylene blue,” *Carbohydrate Polymers*, Vol. 231, (2021), pp. 398–406.
- [9] T. Cui, Y. Sun, Y. Wu, et al., “Mechanical, microstructural, and rheological characterization of gelatin-dialdehyde starch hydrogels constructed by dual dynamic crosslinking,” *LWT - Food Science and Technology*, Vol. 161, (2022), pp. 113374.
- [10] T.T. Koev, H.C. Harris, S. Kiamehr et al., “Starch hydrogels as targeted colonic drug delivery vehicles,” *Carbohydrate Polymers*, Vol. 289, (2022), pp. 119413.
- [11] Y. Li, L. Liu, W. Huang et al., “Preparation of peanut shell cellulose double-network hydrogel and its adsorption capacity for methylene blue,” *Journal of Renewable Materials*, Vol. 11, (2023), pp. 3001-3023.
- [12] M. Shang, H. Jiang, J. Li et al., “A dual physical crosslinking starch-based hydrogel exhibiting high strength, fatigue resistance, excellent biocompatibility, and biodegradability,” *Food Chemistry: X*, Vol. 18, (2023), pp. 100728.

- [13] J.S. dos Santos, B. Biduski, R. Colussi et al., “Hydrogel properties of non-conventional starches from guabiju, pinhao, and uvaia seeds,” *Food Research International*, Vol. 173, (2023), pp. 113243.
- [14] X.-Y. Jiang, L. Li, J.-N. Yan et al., “Binary hydrogels constructed from lotus rhizome starch and different types of carrageenan for dysphagia management: Nonlinear rheological behaviors and structural characteristics,” *Food Chemistry: X*, Vol. 22, (2024), pp. 101466.
- [15] K. Lu, X. Lan, R. Folkersma et al., “Borax cross-linked acrylamide-grafted starch self-healing hydrogels,” *Biomacromolecules*, Vol. 25, (2024), pp. 8026–8037.
- [16] G. Sharma, A. Verma, A. García-Peñas, et al., “Polysaccharide-based biopolymeric magnetic hydrogels for remediation of antibiotics from aqueous solution,” *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 283, (2024), pp. 137555.
- [17] L. Ma, Y. Song, Z. Li et al., “Development of slow-release humic acid fertilizer using starch-based hydrogel,” *Industrial Crops and Products*, Vol. 226, (2025), pp. 120648.

CHAPITRE III: L'ADSORPTION

III.1. Introduction

L'adsorption est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les polluants des systèmes aquatiques et atmosphériques. Elle se caractérise par un faible coût, une mise en œuvre simple, une faible production de résidus et un respect de l'environnement. Cette technologie a également suscité un vif intérêt dans les systèmes d'approvisionnement en eau décentralisés. Le principe de l'adsorption repose sur le transfert de substances de la phase liquide vers la surface solide, où les molécules se fixent à celle-ci par des interactions physiques et/ou chimiques. Le processus est influencé par de nombreux paramètres, tels que le pH de la solution, la concentration initiale, le temps de contact, la température et le dosage de l'adsorbant.

Parmi les différentes méthodes de traitement des eaux usées, telles que la précipitation, l'échange d'ions, les membranes ou la coagulation, l'adsorption se distingue par sa grande capacité de rétention des composés organiques et inorganiques. Afin de prédire le comportement des adsorbants, des isothermes (comme les isothermes de Langmuir ou de Freundlich) sont souvent utilisées pour simuler les relations d'équilibre. De plus, l'étude des paramètres thermodynamiques permet de déterminer la spontanéité du processus et de mieux comprendre les interactions impliquées.

De nos jours, les matériaux polymères, notamment ceux à base de polysaccharides, suscitent un vif intérêt pour leurs applications dans l'élimination des métaux lourds des systèmes aqueux. Ces composés, souvent issus des eaux usées industrielles, peuvent être traités efficacement par des matériaux composites capables d'adsorber et de réduire leur toxicité. L'adsorption devient ainsi progressivement une solution prometteuse, économique et durable pour la dépollution des eaux contaminées [1].

III.2. Types d'adsorption

III.2.1 Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique résulte des forces d'attraction naturelles, également appelées forces de Van der Waals, entre les atomes ou molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle se produit généralement sur des surfaces où les atomes sont liés à d'autres atomes similaires par ces forces faibles.

Ce type d'adsorption peut former plusieurs couches (multicouches) d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, à condition que la température soit suffisamment basse et la pression adéquate. L'énergie d'adsorption est relativement faible (généralement inférieure à 40 kJ/mol), ce qui

signifie que ce processus ne nécessite ni température élevée ni énergie d'activation importante. Il est réversible, tout comme la condensation des vapeurs sur les surfaces liquides [2].

III.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique se produit sur des surfaces ayant des sites électroniquement insaturés, capables de former des liaisons chimiques (covalentes ou ioniques) avec les molécules de l'adsorbat. Contrairement à la physisorption, elle nécessite une énergie d'activation élevée et a généralement lieu à températures élevées, avec une chaleur d'adsorption supérieure à 40 kJ/mol.

Ce type d'adsorption est spécifique, irréversible, et limité à une seule couche moléculaire (monocouche). Exemples : adsorption d'oxygène sur une surface de charbon ou adsorption de chlorure d'hydrogène sur une surface de fer [2].

La comparaison entre l'adsorption physique et chimique est exhibée sur les figures III. 1 et 2 et le tableau III.1, ci-dessous :

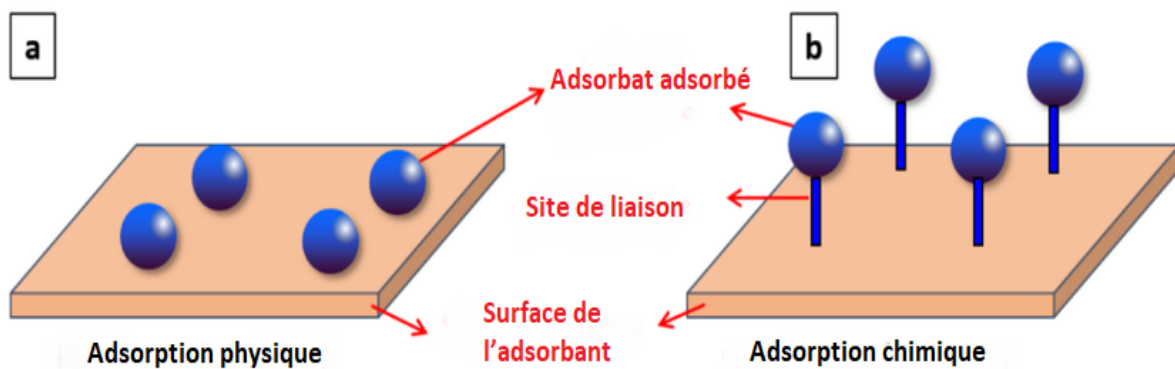


Figure III.2: Comparaison entre l'adsorption physique(a) et l'adsorption chimique(b) [3].

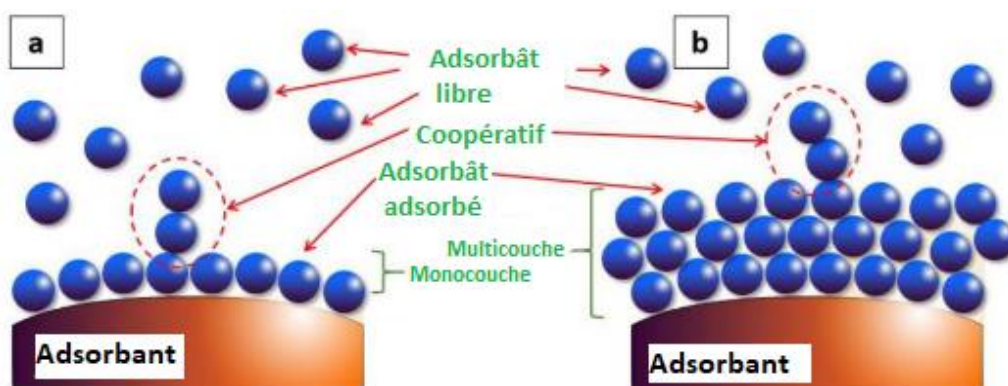


Figure III.2: Formation d'une monocouche (a) et d'une multicouche (b) [3].

Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [3].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Une force d'attraction de type Van der Waals est impliquée	Une liaison chimique est impliquée
L'adsorption est considérée comme un processus réversible	L'adsorption est considérée comme un processus irréversible
Elle ne nécessite pas d'énergie d'activation	Une énergie d'activation est nécessaire
Valeur plus faible de la chaleur d'adsorption	Valeur plus élevée de la chaleur d'adsorption
L'adsorption se produit à basse température	L'adsorption se produit à haute température
Elle produit une multicouche	Elle produit une monocouche

III.3. Facteurs influençant l'adsorption

Les facteurs influençant l'adsorption sont multiples et essentiels à l'optimisation de l'efficacité du processus d'adsorption dans de nombreuses applications. La compréhension de ces facteurs permet aux chercheurs et aux ingénieurs de concevoir des systèmes plus performants, répondant à des besoins spécifiques dans divers domaines, de la catalyse industrielle à la dépollution environnementale [4].

III.3.1. Nature de l'adsorbat

Des caractéristiques telles que la taille moléculaire, la polarité et les groupes fonctionnels jouent un rôle important dans la façon dont les adsorbats interagissent avec les surfaces. Par exemple, les molécules plus grosses peuvent rencontrer des difficultés pour accéder aux sites d'adsorption, tandis que les molécules très polaires présentent une attraction plus forte pour les surfaces polaires [4].

III.3.2. Nature de l'adsorbant

La surface spécifique, la porosité et les caractéristiques morphologiques de l'adsorbant déterminent la disponibilité et l'accessibilité des sites actifs d'interaction. Les matériaux à grande surface spécifique, comme le charbon actif, présentent des capacités d'adsorption améliorées, ce qui les rend favorables aux applications en purification et en catalyse [4].

III.3.3. Effets de la température

La température affecte directement la mobilité moléculaire et, par conséquent, les équilibres adsorption/désorption. Des températures modérées peuvent augmenter l'énergie des molécules, améliorant ainsi leur mobilité vers les sites actifs, tandis que des températures très élevées peuvent accroître la désorption et réduire la rétention de matière. Ce facteur est particulièrement important dans les processus exothermiques, comme l'adsorption physique [4,5].

III.3.4. Concentration de l'adsorbat

La relation entre la concentration de l'adsorbat et la capacité d'adsorption est caractérisée par le potentiel de saturation. Cette relation illustre comment une concentration croissante conduit à une meilleure adhérence aux surfaces jusqu'à ce que les sites de liaison soient entièrement occupés [4].

III.3.5. Effets de la pression (en phase gazeuse)

Dans l'adsorption en phase gazeuse, une pression accrue augmente la concentration de molécules de gaz à proximité de l'adsorbant, favorisant ainsi une augmentation des taux d'adsorption. Cependant, il est crucial de prendre en compte le point de saturation, où une pression supplémentaire peut entraîner des augmentations négligeables de l'adsorption [4].

III.3.6. pH et son impact

Le pH affecte la charge de surface de l'adsorbant en l'ionisant. Ainsi, l'ajustement du pH permet à l'attraction électrostatique de pénétrer le sol dans des systèmes spécifiques aux spécifications différentes. Par exemple, un pH qui ionise certaines surfaces augmente l'efficacité des anions. [4,5].

III.3.7. Présence d'impuretés

La dynamique d'adsorption compétitive peut compliquer le processus, car les impuretés ont un effet sur les sites d'adsorption et peuvent diminuer la capacité globale de l'adsorbat primaire. La compréhension et le contrôle de cette dynamique compétitive est essentiel à une conception efficace du système [4].

III.3.8. Forces électrostatiques

Les interactions de charge entre l'adsorbat et l'adsorbant jouent un rôle essentiel dans l'efficacité de l'adsorption, notamment lorsqu'il s'agit d'espèces ioniques. L'optimisation de ces forces peut conduire à des améliorations substantielles des performances des matériaux [4].

III.3.9. Interactions de surface

La nature des interactions, notamment les liaisons hydrogène, les forces de van der Waals et les liaisons covalentes, détermine l'efficacité d'adhésion des adsorbats aux surfaces, affectant ainsi la stabilité et la sélectivité de l'adsorption [4].

III.3.10. Facteurs cinétiques

Les taux d'adsorption et de désorption sont influencés par plusieurs facteurs, notamment les limites de diffusion et la couverture de surface. La compréhension de cette cinétique est essentielle pour optimiser les procédés dans les applications pratiques [4].

III.4. Les isothermes d'adsorption

L'adsorption est un processus important dans la séparation, la purification et la désinfection. Elle se produit par l'adhésion de molécules (adsorbants) à la surface d'un solide poreux (sorbant). Afin de mieux comprendre et prédire ce phénomène, plusieurs modèles isothermes ont été développés pour décrire la relation entre la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre à température constante.

III.4.1. Modèle d'isotherme de Henry (modèle à un paramètre)

Le modèle de Henry est considéré comme l'un des plus simples, car il repose sur l'hypothèse que l'adsorption est directement proportionnelle à la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à faible concentration. Il convient aux premiers stades de l'adsorption, avant la saturation de la surface [6,7]. Il est décrit par l'équation III.1 :

$$q_e = K_{HE} \times C_e \quad \text{III. 1}$$

Où,

- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)
- K_{HE} : constante d'adsorption de Henry (L/g)

Ce modèle est valable uniquement à faibles concentrations, ne prévoyant ni saturation ni les interactions entre les molécules adsorbées [7].

III.4.2. Modèles d'isothermes à deux paramètres

III.4.2.1. Modèles de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse d'une surface homogène constituée de sites actifs identiques. Il suppose également une monocouche d'adsorption et l'absence d'interactions latérales entre les molécules adsorbées. Ce modèle est adapté aux processus d'adsorption chimique [6]. Ce modèle est décrit par l'équation III.2 :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{III. 2}$$

Où,

- q_m : capacité maximale de la monocouche (mg/g)
- K_L : constante de Langmuir liée à l'affinité (L/mg)

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant est indiquée par le coefficient de séparation (équation III.3):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{III. 3}$$

Lorsque R_L prend une valeur comprise entre 0 et 1 ceci indique une bonne absorption [6,7].

III.4.2.2. Modèles de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich s'applique aux surfaces hétérogènes et permet l'adsorption multicouche. Il s'agit d'un modèle empirique qui ne prédit pas la saturation de surface [7,8]. L'équation III.4 présente la forme logarithmique de ce modèle:

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad \text{III. 4}$$

Où,

- K_F : constante de Freundlich.
- $1/n$: intensité d'adsorption (favorable si $0 < 1/n < 1$).

III.4.3. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est adapté à l'adsorption physique sur des surfaces microporeuses, telles que le charbon actif ou la zéolite. Il prend en compte la distribution gaussienne de l'énergie d'adsorption (équation III.5) [8] :

$$\ln q_e = \ln q_s - K \cdot \varepsilon^2 \quad \text{III. 5}$$

Où :

- q_s : capacité d'adsorption théorique (mg/g),
- K : constante liée à l'énergie d'adsorption,
- ε : potentiel d'adsorption, défini par l'équation III.6 :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad \text{III. 6}$$

L'énergie libre moyenne d'adsorption est donnée par l'équation III.7 :

$$E_D = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad \text{III. 7}$$

III.4.4. Autres modèles à deux paramètres

III.4.4.1. Modèles de Temkin

Le modèle de Temkin indique que la chaleur d'absorption diminue linéairement avec la couverture de surface, en raison des interactions adsorbant-adsorbant [8]. Il est décrit par l'équation III.8 :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(A_T C_e) \quad \text{III. 8}$$

Où :

- A_T : constante d'équilibre de Temkin,
- b_T : constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),
- R : constante des gaz parfaits,
- T : température absolue (K).

III.4.4.2. Sips (ou Langmuir–Freundlich)

Ce modèle hybride combine les avantages des méthodes de Langmuir (monocouche) et de Freundlich (anisotropie de surface). Il convient aux systèmes complexes avec absorbeurs monocouches et multicouches (équation III.9) [7].

$$q_e = \frac{K_S \cdot C_e^\beta}{1 + a_S \cdot C_e^\beta} \quad \text{III. 9}$$

Où :

- β : facteur d'hétérogénéité de la surface.

III.4.5. Modèle BET (Brunauer–Emmett–Teller)

Ce modèle est principalement utilisé pour évaluer les surfaces spécifiques pour l'adsorption de gaz, en particulier l'azote à 77 K. Il étend le modèle de Langmuir à l'adsorption multicouche [7]. La forme linéaire de ce modèle est décrite par l'équation III.10 :

$$\frac{C_e}{q_e(C_S - C_e)} = \frac{1}{q_m C_{BET}} + \frac{C_e}{q_m C_S} \quad \text{III. 10}$$

Où :

- C_S : concentration de saturation,
- q_e : capacité d'adsorption en monocouche (mg/g),
- C_{BET} : constante liée à l'énergie de liaison.

III.4.6. Modèles à paramètres multiples

III.4.6.1. Modèle de Redlich–Peterson (à 3 paramètres)

Ce modèle combine les propriétés de Freundlich et de Langmuir et convient aux surfaces homogènes et hétérogènes (équation III.11) [7].

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad \text{III. 11}$$

Où :

- g est un paramètre compris entre 0 et 1 ;

- Lorsque $g = 1$, le modèle se réduit à Langmuir ;
- Lorsque $g \rightarrow 0$, il se rapproche de Freundlich.

III.4.6.2. Modèles Fritz–Schlunder (jusqu'à 5 paramètres)

Il s'agit d'un modèle flexible utilisé pour représenter des données complexes. Il offre une excellente précision d'ajustement, mais nécessite davantage de paramètres de calcul et d'expérimentation (figures III. 3) [7].

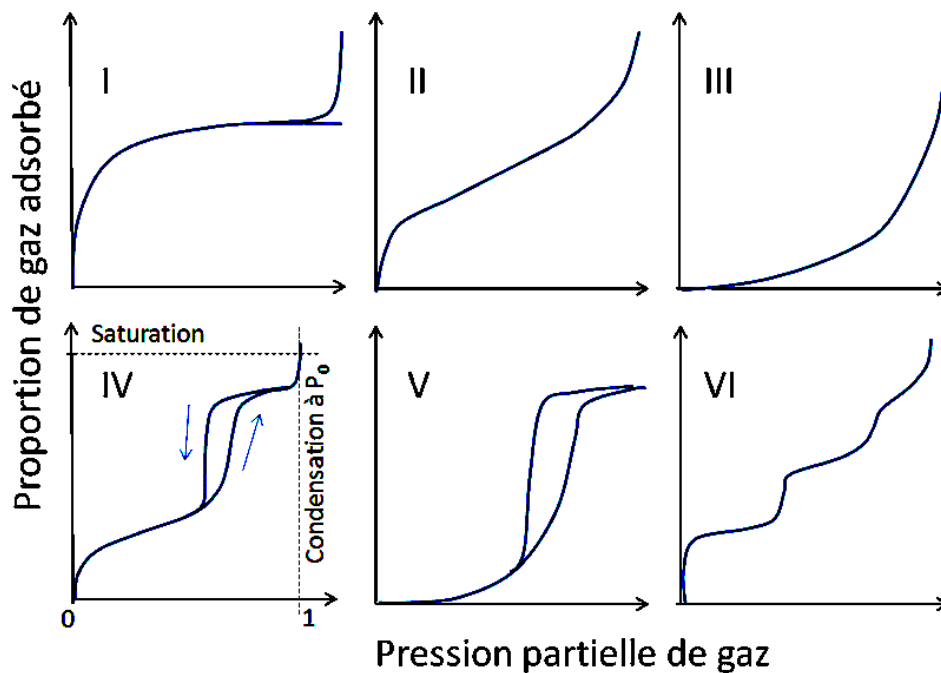


Figure III.3. : Isothermes d'adsorption-désorption classiques observés dans la littérature [9].

Le tableau III.2 présente les différents types des isothermes d'adsorption :

Tableau III.2: Classification des isothermes d'adsorption [7].

Type d'isotherme	Description	Exemple
Type I isothermes (convexe vers le haut)	Caractérisé par un plateau horizontal qui se maintient à des pressions de gaz très élevées, et il peut être décrit par l'équation de Langmuir.	Adsorption de la vapeur d'eau sur la zéolite, adsorption de l'hydrogène sur le charbon. Adsorption de l'iode à partir d'une solution d'iodure de potassium sur du charbon de zinc chloré.

Type II isothermes	Décrit l'adsorption sur des matériaux mésoporeux en monocouche à basse pression et en multicouche mésoporeuse à haute pression proche de la saturation, sans hystérésis. Il a un point d'inflexion. De plus, il est observé uniquement sur des solides microporeux, non poreux ou dispersés avec un diamètre de pores > 50 nm.	Adsorption de l'azote sur gel de silice ou catalyseur de fer, adsorption de la vapeur d'eau sur un adsorbant à base de polymère.
Type III isothermes (concave vers le haut)	Ce type se produit lorsque l'interaction adsorbat–adsorbat est plus grande que l'interaction adsorbat–adsorbant.	Adsorption de l'eau sur des zéolites hydrophobes et du charbon actif, adsorption du brome et de l'iode sur gel de silice, adsorption de tétrachlorure de carbone sur gel mésoporeux.
Type IV isothermes	Ce type décrit le comportement d'adsorption spécifique des matériaux mésoporeux montrant la condensation capillaire et l'hystérésis qui se produit entre la désorption et la branche d'adsorption. Il a deux points d'inflexion.	Adsorption de l'air humide, vapeurs d'eau sur certains types de charbon actif, adsorption du benzène sur oxyde de fer et sur gel de silice.
Type V isothermes	Ce type indique la présence de mésopores dans un changement de phase tel que la condensation capillaire pourrait se produire. Il a un point d'inflexion.	Adsorption de l'eau sur tamis moléculaires de carbone et sur fibre de charbon actif.
Type VI isothermes	À basse température, les couches deviennent plus prononcées et les isothermes présentent une adsorption en couches multiples par paliers. Il a plusieurs points d'inflexion.	Adsorption de gaz nobles sur les surfaces de graphite plan, adsorption du butanol sur silicate d'aluminium, adsorption de CH ₄ sur MgO.

III.5. Les applications d'adsorption

III.5.1. Applications Environnementales

III.5.1.1. Purification de l'eau

L'eau est un élément fondamental et vital de l'univers et joue un rôle crucial dans le bon fonctionnement des écosystèmes terrestres. Cependant, l'eau potable reste indisponible dans certaines régions du monde, et sa qualité se dégrade considérablement en raison de la pollution. Des sources ponctuelles et diffuses contribuent à cette pollution en raison de la croissance

démographique massive, de l'industrialisation moderne, de l'urbanisation, des activités domestiques et agricoles, et d'autres changements géologiques, environnementaux et globaux. La pollution de l'eau est aujourd'hui un problème grave en raison de son impact sur la vie humaine et les écosystèmes, et devrait s'aggraver dans les décennies à venir.

Plus de 700 contaminants organiques, inorganiques et microbiens ont été identifiés dans l'eau, dont certains peuvent être considérés comme dangereux en raison de leur nature hautement toxique et cancérigène. De plus, certains matériaux organiques et ions métalliques ne sont ni biodégradables ni biotransformables et persistent donc longtemps dans l'environnement. Les polluants organiques les plus toxiques comprennent les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les polybromodiphényléthers (PBDE), les plastifiants, les phénols et les résidus pharmaceutiques. Les ions métalliques toxiques comprennent l'arsenic, le cadmium, le platine, le mercure, l'antimoine, entre autres. Par conséquent, le traitement et le recyclage de l'eau comptent parmi les moyens les plus efficaces d'obtenir une eau propre pour les activités quotidiennes. Diverses méthodes ont été développées et utilisées pour la purification et le recyclage de l'eau, telles que l'osmose inverse, l'échange d'ions, l'électrodialyse et l'adsorption. Parmi ces méthodes, l'osmose inverse, l'échange d'ions, l'électrodialyse et l'électrodialyse sont coûteuses, avec des coûts de traitement allant de 10 à 450 dollars par million de litres. En comparaison, le traitement de l'eau par adsorption coûte entre 10 et 200 dollars par million de litres.

L'adsorption est une technologie rapide, peu coûteuse et largement utilisée. Son caractère universel lui permet d'éliminer les contaminants solubles et insolubles, ainsi que les contaminants biologiques, avec des taux d'élimination allant de 90 % à 99 %. Au niveau industriel, les contaminants sont éliminés à l'aide de colonnes ou de tubes remplis d'adsorbants appropriés. L'adsorption peut également être utilisée pour réduire la consommation d'eau à la source et la réutiliser pour la consommation humaine, l'industrie et d'autres usages. Par conséquent, des efforts importants ont été déployés pour développer le traitement de l'eau par adsorption [10].

Les sorbants les plus importants et les plus rentables se sont avérés être l'argile rouge, le sable et les cendres volantes, en raison de leur disponibilité, de leur bonne capacité d'adsorption et de leurs faibles besoins de traitement. De plus, la gestion de ces sorbants usagés ne pose aucun problème, car ils peuvent être utilisés dans la construction. Compte tenu de la présence de nombreux polluants dans nos ressources en eau, il est impératif de développer des sorbants largement applicables, capables d'adsorber les polluants organiques et inorganiques. Comme

mentionné précédemment, la plupart des chercheurs se concentrent uniquement sur les procédés par lots ; il est donc nécessaire de développer des colonnes pour la purification et le recyclage de l'eau à grande échelle [10].

III.5.1.2. Traitement de l'air

La pollution de l'air intérieur par les composés organiques volatils (COV) toxiques et les particules fines (PM_{2,5}) constitue une menace pour la santé humaine, provoquant cancers, leucémies, malformations congénitales et fausses couches. Par conséquent, le développement de technologies visant à réduire la pollution de l'air intérieur est essentiel pour éviter ces effets nocifs. L'adsorption est l'une des méthodes actuelles permettant d'éliminer les COV et les (PM_{2,5}) avec une grande efficacité [12].

Les adsorbants sont des matériaux solides caractérisés par leur grande capacité à absorber et à éliminer efficacement les gaz ou les liquides, grâce à leur grande surface, leur structure poreuse favorable et leur grande efficacité d'adsorption. Parmi ces matériaux, le charbon actif est le plus répandu, offrant d'excellentes performances malgré son coût relativement élevé. Un autre adsorbant est le tamis moléculaire zéolithique, un composé cristallin inorganique caractérisé par une structure poreuse régulière, une acidité élevée et une grande stabilité thermique et hydrostatique, ce qui en fait un composant important des procédés de traitement [12]

III.5.2. Applications industrielles

Les zéolites sont couramment utilisées pour séparer l'azote de l'air dans les concentrateurs d'oxygène. Ce procédé consiste à introduire de l'air comprimé dans une colonne remplie de zéolites. Les zéolites absorbent l'azote grâce à leur capacité de tamisage moléculaire et à leur affinité pour l'azote, tandis que l'oxygène est moins facilement absorbé et reste sous vide. Après saturation, la zéolite adsorbée en azote est régénérée par dépressurisation, libérant ainsi les atomes d'azote. Ce procédé assure un apport continu d'oxygène pour les applications médicales et industrielles [12].

III.5.3. Catalyse et synthèse chimique

Les zéolithes sont utilisées comme catalyseurs dans la production d'essence par craquage catalytique fluide (FCC), procédé qui consiste à introduire une charge d'hydrocarbures dans un réacteur contenant des catalyseurs zéolithiques. L'adsorption des hydrocarbures se produit à la surface de la zéolithe, où des sites actifs acides catalysent le craquage de longues chaînes d'hydrocarbures en molécules plus petites et plus précieuses, comme le benzène. Les

produits sont absorbés et collectés, tandis que le catalyseur usé est régénéré par un dépôt carboné dense [12].

III.5.4. Applications biomédicales

Les MOFs sont souvent utilisés pour l'administration ciblée de médicaments dans le traitement du cancer, par exemple avec la doxorubicine. Le médicament est d'abord chargé dans la structure poreuse du MOF par adsorption, puis administré au patient. L'environnement acide des tissus cancéreux déclenche la libération du médicament. L'adsorption et la libération contrôlée permettent une administration ciblée, minimisent les effets secondaires et maximisent l'efficacité thérapeutique [12].

Bibliographie:

- [1] I. O. Saheed, S. O. Azeez and F. B. M. Suah, "Imidazolium based ionic liquids modified polysaccharides for adsorption and solid-phase extraction applications: A review," *Carbohydrate Polymers*, Vol. 298, (2022), pp. 120138.
- [2] N. M. Aljamali, R. A. B. Aldujaili and I. O. Alfatlawi, "Physical and chemical adsorption and its applications," *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, Vol. 7, (2021), pp. 1-8.
- [3] S. Ho, "Low-cost adsorbents for the removal of phenol/phenolics, pesticides, and dyes from wastewater systems: A review," *Water*, Vol. 14, (2022), pp. 3203.
- [4] "Factors affecting adsorption," *Solubility of Things* (2025). [En ligne]. Disponible sur: <https://www.solubilityofthings.com/factors-affecting-adsorption>, Consulté le 20 mai 2025.
- [5] S. Iftekhar, D. L. Ramasamy, V. Srivastava et al., "Understanding the factors affecting the adsorption of lanthanum using different adsorbents: A critical review," *Chemosphere*, Vol. 204, (2018), pp. 413-430.
- [6] V. Gajendiran, P. Deivasigamani, S. Sivamani et al., "A review on cassava residues as adsorbents for removal of organic and inorganic contaminants in water and wastewater," *Journal of Chemistry*, Vol. 8, (2023), pp. 1-27.
- [7] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 393, (2020), pp. 122383.
- [8] A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya et al., "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk," *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 3, (2012), pp. 38–45.
- [9] M. Lépinay, "Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité," Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, (2014).
- [10] I. Ali and V. K. Gupta, "Advances in water treatment by adsorption technology," *Nature Protocols*, Vol. 1, (2007), pp. 2661-2667.
- [11] X. Yue, N. L. Ma, C. Sonne et al., "Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 405, (2020), pp. 124138.
- [12] M. A. Alsharif, "Understanding adsorption: Theories, techniques, and applications," *University of Tabuk, Saudi Arabia* (2014). [En ligne]. Disponible sur: <https://www.intechopen.com/online-first/1209166>. Consulté le 4 juin 2025.

CHAPITRE IV :

MATERIAUX ET METHODES

IV.1. Introduction

Ce chapitre présente la procédure expérimentale dans laquelle sont précisés les outils conceptuels utilisés dans cette étude (méthode de préparation des échantillons, ainsi que les principales caractérisations nécessaires).

Nos échantillons en polyuréthane ont été préparés dans une étude déjà faite [1] dans le cadre de préparation de mémoire fin d'étude master 2 en pétrochimie et procédés polymères.

Aussi, des hydrogels ont été élaborés à partir d'un polysaccharidiques, l'amidon, connu pour sa capacité à former des réseaux tridimensionnels hautement absorbants.

Dans ce travail on a étudié la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par les différents échantillons élaborés (adsorbants).

IV.2. Matériels et matériaux

IV.2.1. Matériels

Les échantillons en polyuréthanes et les hydrogels ont été élaborés en utilisant, un ballon de 250 ml, une plaque chauffante avec agitation, un réfrigérant, un thermomètre et un bain d'huile de silicone. La figure IV.1 montre le montage de préparation des différents échantillons.



Figure IV.1 : Photo montrant le montage de préparation des différents échantillons.

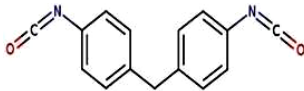
IV.2.2. Matériaux

IV.2.2.1. Diisocyanate diphényle méthane

Les isocyanates réagissent spontanément avec les composés contenant des atomes d'hydrogène actifs, qui migrent sur l'azote. Les composés contenant des groupements hydroxyle forment spontanément des esters carbamiques ou uréthanes [2]. Le di isocyanate diphényle méthane est utilisé majoritairement pour la synthèse de différents types de mousse

rigide de polyuréthanes. Les principales caractéristiques de ce dernier sont présentées dans le tableau IV.1.

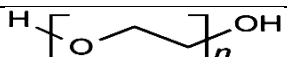
Tableau IV.1: Les caractéristiques du di isocyanate diphenyle méthane.

Di isocyanate Diphenyle Méthane (MDI)	
Propriétés	
Formule chimique	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
Masse molaire	250,25 g/mol
Aspect	Liquide visqueux ou solide à température ambiante, selon le degré de Polymérisation
Point de fusion	39-45 °C
Point d'ébullition	200-400 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau, Soluble dans les solvants organiques
Structure	

IV.2.2.2. Polyéthylène glycol

Le polyéthylène glycol (PEG) est un composé polyéther constitué d'unités répétitives d'oxyde d'éthylène. Le PEG est couramment utilisé comme additif dans les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, les produits de soins personnels et les produits alimentaires. Il agit comme épaississant, émulsifiant, solubilisant et agent de rétention d'humidité. Il est également utilisé dans les systèmes d'administration de médicaments, car il peut améliorer la solubilité et la biodisponibilité des médicaments peu solubles. Le PEG a une faible toxicité et il est utilisé dans des processus industriels tels que les lubrifiants, les textiles et les plastiques. Les propriétés spécifiques du PEG, telles que son poids moléculaire et son degré de polymérisation, peuvent être adaptées pour répondre à des exigences spécifiques dans différentes applications. Dans cette étude le grade de PEG utilisé est le PEG 4000 et leurs principales caractéristiques sont présentées dans le tableau IV.2. Il convient de noter que les propriétés spécifiques du PEG 4000 peuvent varier en fonction de leur concentration et des conditions environnementales dans lesquelles ils sont utilisés [3].

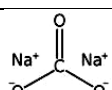
Tableau IV.2: Les caractéristiques du PEG.

Polyéthylène glycol (PEG)	
Propriétés	
Formule chimique	$H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$
Point d'ébullition	$>200\text{ °C}$ (1013 hPa)
Densité	1.2 g/cm ³ (20 °C)
Point de rupture	138,6 °C
Température d'allumage	$>320\text{ °C}$
Point de fusion	53 – 58 °C
PH	5 – 7 (100 g/l, H ₂ O, 20 °C)
La pression de vapeur	$<0,1\text{ hPa}$ (20 °C)
Densité apparente	400 – 500 kg/m ³
Solubilité	500g/l
Structure	

IV.2.2.3. Le carbonate sodium

Les principales caractéristiques du carbonate de sodium, utilisé comme un catalyseur dans cette étude, sont présentés dans le tableau IV.3:


Tableau IV.3: Les caractéristiques du carbonate de sodium.

Carbonate de sodium	
Propriétés	
Formule	Na_2CO_3
Masse molaire	$105.988\ 4 \pm 0.001\ 7\text{ g/mol}$
Solubilité	Dans l'eau à 20 °C : 300 g·l ⁻¹
Masse volumique	$2.532\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Structure	

IV.2.2.4. Le chlorobenzène

Les principales caractéristiques du chlorobenzène, utilisé comme solvant dans cette étude, sont présentés dans le tableau IV.4:

Tableau IV.4: Les caractéristiques du chlorobenzène.

Chlorobenzène	
Propriétés	
Formule	C ₆ H ₅ Cl
Masse molaire	112.557 ± 0.00 g/mol
Solubilité	Dans l'eau à 20 °C : 0.5 g·l ⁻¹
T° fusion	-45 °C
T° ébullition	132 °C
Structure	

IV.2.2.5. L'amidon

L'amidon utilisé dans cette étude est l'amidon de maïs (commercial, la maïzena) voir (la figure IV.2).



Figure IV.2 : Photo représentative de l'amidon de maïs.

IV.2.2.6. Gel d'Aloe Vera

Le gel d'Aloe Vera se présente sous un aspect visqueux et transparent, évoquant une texture gélatineuse. Ce gel frais, que l'on trouve à l'intérieur de la feuille d'Aloe vera, possède des propriétés remarquables en tant qu'agent antibactérien et antifongique. La figure IV. 3. présente une photo du gel et de l'Aloe Vera.

En termes de composition, le gel d'Aloe Vera est majoritairement constitué d'eau, représentant entre 65 % et 80 % du poids total de la plante. Cette forte teneur en eau contribue à son aspect hydratant et à sa texture. Cependant, au-delà de l'eau, le gel est une véritable mine de nutriments et de composés actifs, renfermant plus de 200 éléments différents. Parmi ces éléments, on trouve des vitamines (A, C, E, B₁₂, acide folique), des minéraux (calcium, magnésium, zinc, chrome, sélénium), des enzymes, des acides aminés, des polysaccharides (comme

l'acemannane), des acides gras, des stéroïdes végétaux et divers autres composés phytochimiques aux propriétés bénéfiques [4].

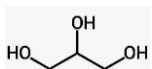


Figure IV.3 : Photo représentative de : a- Aloe vera et b- gel d'Aloe vera.

IV.2.2.7. Le glycérol

Le glycérol est un liquide incolore et inodore. Il est utilisé, comme lubrifiant, dans la préparation des hydrogels. Les principales caractéristiques du glycérol, utilisé comme solvant dans cette étude, sont présentés dans le tableau IV.5:

Tableau IV.5: Les caractéristiques du glycérol.

Glycérol	
Propriétés	
Formule	$C_3H_8O_3$
Masse molaire	$92,09 \pm 0.00$ g/mol
Solubilité	Dans l'eau à 20 °C : $0.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
T° fusion	20 °C
T° ébullition	290 °C
PH	6.5 – 8.5 (en solution aqueuse : 500 g /L, 20 °C)
Structure	

IV.2.2.8. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un sel vert foncé qui donne une solution bleue dans l'eau (figure IV.4).

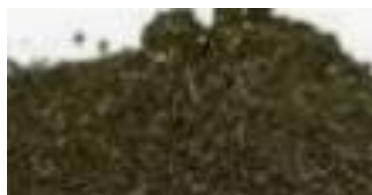


Figure IV.4 : Photo représentative de bleu de méthylène.

Les caractéristiques du bleu de méthylène sont présentées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Caractéristiques du bleu de méthylène.

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Nomenclature	3,7-bis(diméthylamino)-phénazathionium chlorure.
Masse molaire (g/mol)	319.85
Longueur d'onde maximale λ max (nm)	644

IV.3. Préparation des solutions aqueuses

IV.3.1. Préparation de la solution mère

Pour la préparation de la solution mère, aqueuse, une quantité de 1g de bleu de méthylène a été dissoute dans une fiole de 1000ml d'eau distillée à l'abri de la lumière sous agitation et à une température ambiante de 22 °C pendant 24. Cette solution a été diluée à différentes concentrations selon l'essai réalisé lorsque cela était nécessaire.

IV.3.2. Préparation des solutions filles

Un ensemble de solutions filles est préparé par dilution de la solution mère de bleu de méthylène, à des concentrations différentes de : 5, 7, 10, 15, 20 et 25 ppm, en évitant le contact de la solution mère et de ces solutions avec la lumière du jour.

IV.3.3. La courbe d'étalonnage

L'étalonnage a été réalisé par une méthode simple qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien définies. Ils sont ensuite analysés par spectrophotométrie. Nous avons par la suite établi une courbe d'étalonnage qui représente

la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale C (ppm).

La courbe obtenue (figure IV.5) est une droite qui passe par l'origine donc, elle vérifiée la loi de Beer- Lambert. Elle permet de réaliser des études à des concentrations ($C < 10^{-2}$ M).

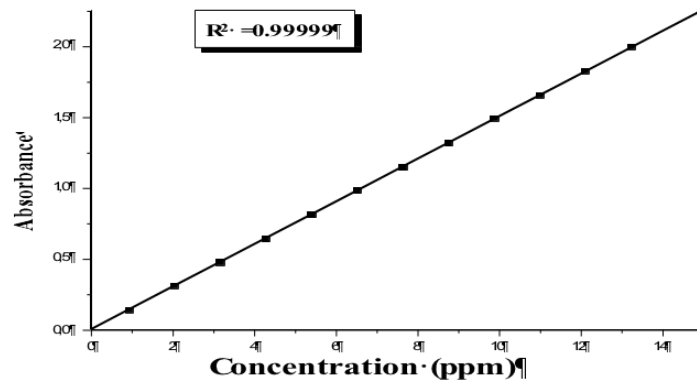


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

IV.4. Protocole de préparation des matériaux

IV.4.1. Préparation de polyuréthane

Pour la préparation de polyuréthane (UR), on procède à une réaction de polycondensation en solution. La préparation des matériaux a eu lieu dans un ballon de 250 ml muni d'un agitateur. L'ouverture du ballon est liée à un réfrigérant à condensation à reflux. Le milieu est placé dans un bain d'huile à 90 °C pendant 3 heures. On introduit 0.04 moles de polyéthylène glycol 4000 et on lui ajoute 0.04 moles de di-isocyanate diphényle méthane, de 0.01 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3) comme catalyseur et 25 ml de chlorobenzène comme solvant. De même, on obtient un polymère en PU₂ sous forme d'un précipité qu'on sèche dans l'étuve à 80 °C, pendant 24 heures pour l'évaporation du solvant résiduel.

IV.4.2. Préparation des hydrogels

Dans cette étude trois types d'hydrogels ont été préparés et chacune contient une quantité de 5g d'amidon et 75 ml d'eau. La composition massique des différentes formulations est représentée dans le tableau IV.7, ci – dessous :

Tableau IV.7 : La composition de différents hydrogels.

Hydrogel	Glycérol	Aloe vera
----------	----------	-----------

	(g)	(g)
H1	2	/
H2	/	2
H3	1	1

La préparation des différents hydrogels (H1, H2 et H3) a eu lieu dans un ballon de 250 ml liée à un réfrigérant à condensation à reflux sous agitation. Le milieu est placé dans un bain à 90 °C pendant 30 min jusqu' à l'obtention d'un mélange homogène et l'agitation peut être maintenue pendant le refroidissement pour éviter la formation d'une peau de la matière à la surface du ballon. A la fin, on fait étaler une quantité de mélange à une même épaisseur dans des boîtes pétries et on laisse les échantillons à l'air libre pendant deux à trois heures jours (figure IV. 6)



Figure IV.6 : Photo de films étalés dans les boîtes pétries.

IV.5. Description des essais d'adsorption

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un agitateur magnétique en mettant en contact la solution (100 mL) avec une quantité de 0.1 g de l'adsorbant et on fait couvrir l'erenmeyer au papier d'aluminium afin d'assurer que le mélange est à l'abri de la lumière. A des temps donnés, on fait des prélèvements d'une quantité de 10 mL de la solution testée et on mesure le pH et l'adsorption de l'échantillon filtré après sa filtration sur papier filtre. Tous les tests d'adsorption dans des solutions prélevée ont été réalisés à pH = 6.5. Les solutions HCl (0.1 M) ou NaOH (0.1 M) ont été utilisés pour ajuster le pH initial des solutions.

Les quantités de colorant adsorbées sur les films en hydrogels préparés à tout moment (q_t (mg/g)) et le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène (R (%)), ont été calculés à partir des équations IV.1 et IV.2 :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad \text{IV.1}$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad \text{IV.2}$$

Où, C_0 (mg/L) et C_t (mg/L) sont la concentration initiale et la concentration au temps t , V (L) est le volume de la solution de colorant et m (g) est la masse de l'adsorbant utilisé.

De même, des tests ont été réalisés pour l'étude de la cinétique d'absorption du grignon d'olive modifié et non modifié dans un bécher de 250 mL, à une température ambiante 22°C sous une agitation magnétique modérée et en absence de la lumière, pour assurer une bonne dispersion des particules solides des différents adsorbants, nous avons adopté la valeur de 1g/L (ou 0.1g/100mL).

IV.6. Détermination du point de charge zéro (pHPZC)

Le point de charge zéro (pHPZC) a été mesuré selon la méthode décrite par Noh et Schwarz [5] et Zbair et al. [6]. Le pH initial (pHi) des différentes solutions préparées de 25 ml de l'eau distillée a été ajusté à une plage de pH de 2 à 11 en ajoutant des gouttes de HCl 0.1 M ou NaOH 0.1 M. Ensuite, 25 mg des différents adsorbants ont été ajoutés à chaque solution. Les suspensions ont été agitées pendant 24 h à température ambiante et le pH final des solutions (pHf) a été mesuré. Le pHPzc est obtenu par le tracé du pHf-pHi de la solution en fonction du pHi. Le pHPzc de l'adsorbant est le point où le pH initial et le pH final ont la même valeur.

IV.7. Techniques de caractérisation physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques de la solution mère et des adsorbants testés ont été caractérisés en utilisant différentes techniques :

IV.7.1. PH mètre

Un pH-mètre est un appareil potentiométrique conçu pour mesurer l'activité des ions hydrogène (H^+) dans les solutions aqueuses (illustré dans la figure IV.7), exprimée en pH, une échelle allant de 0 à 14, indiquant l'acidité ou l'alcalinité. L'appareil est composé de deux électrodes : une électrode en verre sensible au pH (capteur) et une électrode de référence, souvent en argent/chlorure d'argent. Son principe de fonctionnement repose sur la mesure de la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes, convertie en pH par l'équation de Nernst [7].

Cet appareil nécessite un étalonnage périodique à l'aide de solutions tampons à pH connu pour garantir des mesures précises. Il est couramment utilisé en laboratoire pour le contrôle de

l'acidité, le traitement de l'eau, l'industrie agroalimentaire, etc. Dans notre étude le pH des solutions a été mesuré par utilisation d'un pH mètre de laboratoire instrument - PH 7110.



Figure IV.7 : Photo représentative d'un pH-mètre.

IV.7.2. Analyse infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) repose sur le principe selon lequel les molécules absorbent des fréquences spécifiques de rayonnement infrarouge correspondant aux vibrations caractéristiques de leurs liaisons chimiques. Ces fréquences d'absorption sont distinctives à chaque liaison et dépendent de plusieurs facteurs, notamment la masse des atomes impliqués, la forme de la surface d'énergie potentielle de la molécule et les interactions électroniques internes telles que le couplage vibrationnel. Par conséquent, lorsqu'une molécule est exposée à la lumière infrarouge, certaines de ses liaisons vibrent de manière sélective, produisant un spectre caractéristique. Cette technique est largement utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule. Dans le contexte des hydrogels, la spectroscopie infrarouge permet de détecter de manière significative les groupes -OH, C=O et C-O-C, fournissant ainsi des informations précieuses sur la structure chimique du réseau polymère permet, à partir de la détection des modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les fonctions chimiques présentes au sein du polymère. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des polymères. Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) et en réflexion totale atténuée (ATR) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon). La plupart des spectromètres actuels opérant dans l'IR détectent et analysent le signal de l'échantillon à l'aide

de la transformée de Fourier. A la sortie de l'échantillon, un interféromètre de Michelson transforme le rayonnement en une série de signaux dont les longueurs d'ondes et les intensités sont différentes. Le signal total est détecté et traité mathématiquement (transformée de Fourier) par un ordinateur relié au spectromètre. Les spectres fournis dans notre étude proviennent d'un FTIR modèle Cary 650 (figure IV.8) où la technique en ATR a été appliquée pour les films préparés des différentes formulations et ceux qui ont subi le test d'adsorption.



Figure IV.8: Photo du spectrophotomètre infrarouge Cary 650.

IV.7.3. Analyse UV

Un spectromètre UV-Vis est un outil essentiel pour analyser la quantité de lumière ultraviolette (UV) ou visible absorbée par un échantillon à différentes longueurs d'onde (illustré en figure IV.9). Cette technique repose sur le principe selon lequel les molécules absorbent une énergie lumineuse spécifique, ce qui entraîne un transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées.



Figure IV.9: Photo d'un spectromètre UV-Vis UV_1900i.

L'absorbance, est une valeur positive, définie par l'équation IV. 3 :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad \text{IV.3}$$

Où,

- **I₀**: intensité initiale de la lumière traversée.
- **I** : intensité de la lumière transmise.
- **A** : absorbance.

La relation quantitative entre l'absorption de la lumière et la concentration d'une substance est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

IV.4

Où,

- **A** : l'absorbance de la solution à une longueur d'onde λ ,
- **C** : la concentration de l'espèce absorbante en mol. L⁻¹,
- **$\epsilon\lambda$** : est le coefficient d'extinction molaire en L/mol⁻¹ cm⁻¹,
- **l** : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée en cm.

Bibliographie :

[1]: S. Sahraoui and I. Ben Ameer, "Préparation et caractérisation de mousses polyuréthane," Mémoire de master de l'université 20 Août 1955 Skikda, (2022).

[2]: M. Lionescu, "Chemistry and technology of polyols for polyurethanes," Smithers Rapra Technology, (2005).

[3]: M. F. Sonnensche, "Polyurethanes science, technology, markets, and trends," John Wiley and Sons, Hoboken, (2015).

[4]: E. Morin, "Aloe vera (L.) Burm.f . : Aspects pharmacologiques et cliniques," Thèse de doctorat, Université de Nantes, (1979).

[5]: J. S. Noh and J. A. Schwarz, "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 130, (1989), pp. 157-164.

[6]: M. Zbair, H. A. Ahsaine et Z. Anfar, "Porous carbon by microwave assisted pyrolysis: an effective and low-cost adsorbent for sulfamethoxazole adsorption and optimization using response surface methodology," *Journal of cleaner production*, Vol. 202, (2018), pp. 571-581.

[7]: M. Alkinani, F. A. Abbas, D. Abbas et al., "PH meter," ResearchGate, (2023). [En ligne] Disponible sur : https://www.researchgate.net/publication/370603214_PH_Meter. Consulté le 18 juin 2025.

CHAPITRE V :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les résultats relatifs au processus de l'élimination de bleu de méthylène et de la caractérisation de nos matériaux, le polyuréthane (UR) et les hydrogels (H1, H2, H3) par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectroscopie Ultra-violet Visible

V.2. Adsorption de bleu de méthylène

Les études de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les hydrogels H1-H3 préparés ont été effectuées à l'obscurité, à une température ambiante et à un pH neutre de 6.5ve sous agitation magnétique modérée. Durant la réalisation des expériences d'adsorption, on met en contact un volume de 100mL d'une solution à concentration initiale de bleu de méthylène de 10 mg/L avec une dose de 0.1 g/L de l'adsorbant dans un bécher. Le temps d'agitation a été varié à une heure.

V.2.1. Etude de la cinétique d'adsorption sur le film H1

Les figures V.1 (a et b) représentent les variations de la capacité (q_t) et le taux d'adsorption (R) du en film H1 fonction du temps. On observe qu'au bout de 10 min, le taux d'élimination du colorant est de l'ordre de 17 % puis il y a établissement d'un équilibre avec une légère augmentation de R jusqu'à 20 %. Pendant un temps de contact de l'adsorbant avec le bleu de méthylène de 1 heure, la quantité adsorbée et le taux d'élimination sont égales respectivement à 4.4 mg /g et à 44.6 %.

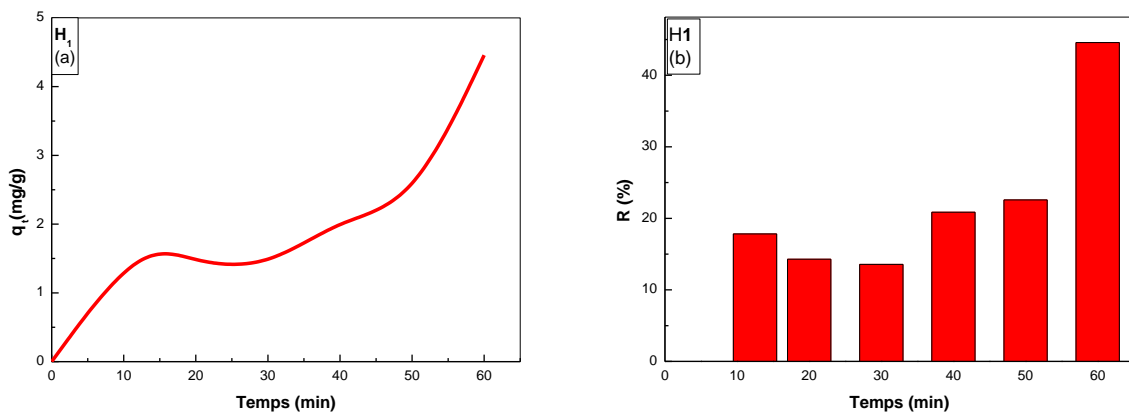


Figure V.1 : Evolution de : (a) q_t et (b) R de l'élimination de colorant Adsorbée sur H1 en fonction du temps de contact.

V.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption sur le film H2

Les figures V.2 (a et b) représentent les variations de la capacité (q_t) et le taux d'adsorption (R) du film H2 en fonction du temps. On observe une augmentation dans q_t et R qui peuvent atteindre respectivement des valeurs de 6.5 mg/g et de 65 % pendant une heure.

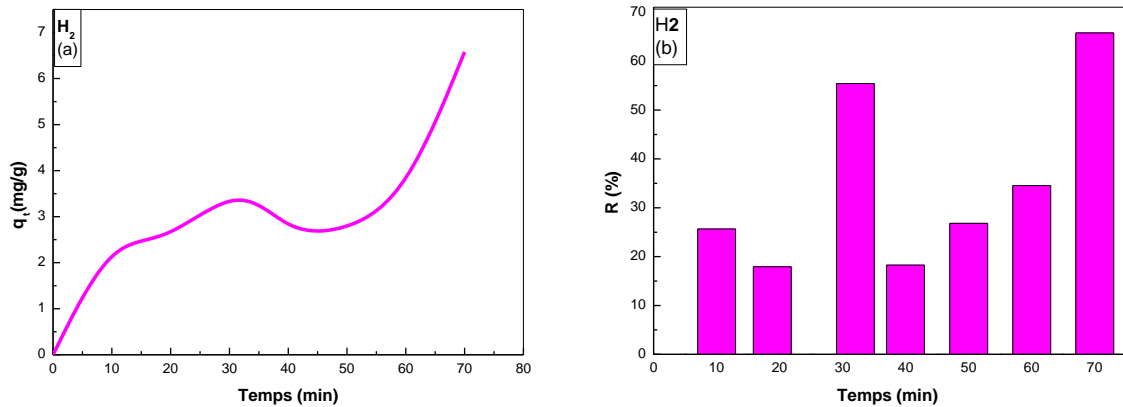


Figure V.2 : Evolution de : (a) q_t et (b) R de l'élimination de colorant Adsorbée sur H2 en fonction du temps de contact.

V.2.3. Etude de la cinétique d'adsorption sur le film H3

Les figures V.3 (a et b) représentent les variations de la capacité (q_t) et le taux d'adsorption (R) du film H3 en fonction du temps. On observe l'apparition de deux étapes : la première caractérisé par une augmentation de q_t et R puis l'établissement presque d'un palier. Durant la deuxième étape, on observe une augmentation dans q_t et R qui dépasse respectivement des valeurs de 5mg/g et de 50 % pendant une heure.

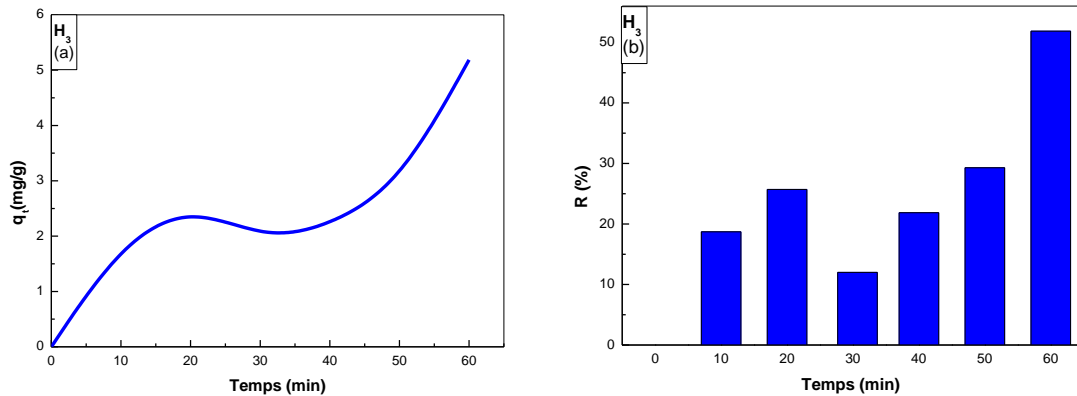
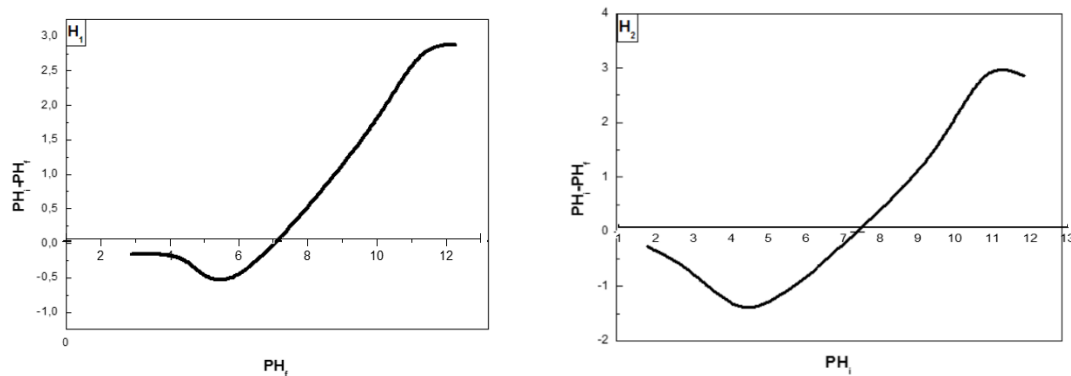


Figure V.3 : Evolution de : (a) q_t et (b) R de l'élimination de colorant Adsorbée sur H3 en fonction du temps de contact.

V.3. PH de charge nulle de l'adsorbant

Le pH du point de charge nulle (pH_{PCN}) est lié à la capacité de l'adsorbant à libérer des protons [1]. Comme le montre les figures V.4 (a-c), on peut constater que le pH_{PCN} est de 6.5, 7.4 et 6.5 respectivement pour les hydrogels (H1-H3). Le point de charge nulle (pH_{PCN}) de l'adsorbant désigne le pH de la solution auquel la charge nette de sa surface est nulle. Lorsque le pH de la solution est supérieure au pH_{PCN} , l'adsorbant est anionique (se comporte comme une surface négative) et il est cationique (comme une surface positive) lorsque le pH de la solution est inférieure au pH_{PCN} [2]. Le bleu de méthylène est un composé chimique classé comme colorant cationique, ce qui signifie qu'il possède une charge positive.



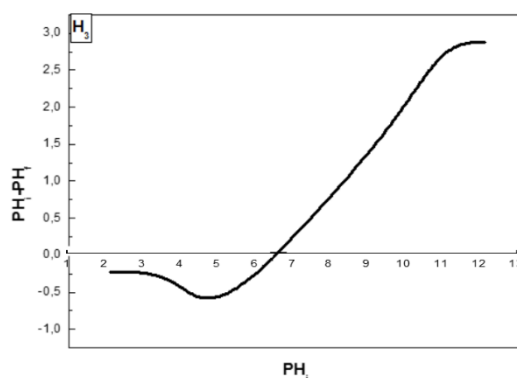


Figure VI.4 : pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) des adsorbants testés (H1 - H3).

V.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les échantillons en : polyuréthane (UR) et hydrogels (H1-H3) ont été caractérisés par IRTF.

V.4.1. Analyse infrarouge de l'UR

D'après la figure V.5, on observe l'apparition du pic à 1113 cm^{-1} du polyuréthane, attribue au pont éther du PEG4000 confirmant qu'il s'agit d'un polyuréthane de type éther. Le pic d'absorption du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ (uréthane) apparait dans l'intervalle de longueur d'onde entre 1620 et 1656 cm^{-1} . Le spectre révèle l'apparition de la vibration d'étirement N-H du groupe uréthane entre 3300 - 3350 cm^{-1} . Les bandes à 1535 - 1505 cm^{-1} et 1475 - 1454 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de flexion de N-H et l'étirement de C-N des liaisons -C-N-H de l'uréthane. Ces résultats confirment que la liaison uréthane est formée avec succès par la réaction des groupes isocyanates et les groupes hydroxyles

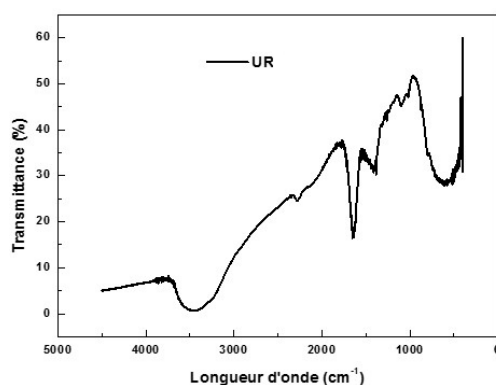


Figure V.5: Spectre IRTF de UR.

V.4.2. Analyse infrarouge des hydrogels

La figure V.6 présente le spectre infrarouges à transformée de Fourier de l'amidon.

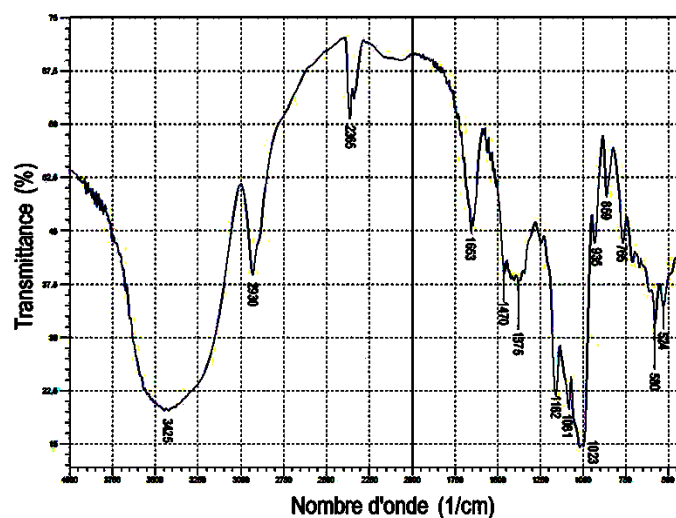


Figure V.6 : Spectre IRTF d'amidon.

On observe une bande d'absorption large et forte centrée à 3425 cm^{-1} correspondant aux étirements des groupes OH et une bande à 2930 cm^{-1} due aux vibrations d'étirement C–H. L'absorbance à 1653 cm^{-1} est due à la vibration de flexion de la liaison O–H de l'eau absorbée dans les régions amorphes de l'amidon. A 1470 et 1375 cm^{-1} se trouvent les vibrations de flexion C–H, la bande successive à 1162 cm^{-1} est caractéristique de la liaison glucose (C–O–C α -1,4), les pics à 1023 et 1081 cm^{-1} sont respectivement attribués aux vibrations de la flexion C–H et C–O–H, les vibrations du squelette (C–O–H) apparaissent à 935 - 524 cm^{-1} .

Le spectre FTIR de l'Aloe Vera, présenté sur la figure V.7 montre plusieurs groupes fonctionnels qui peuvent agir comme agents réducteurs et stabilisants dans la formation des hydrogels. On observe l'apparition d'un pic large é à des nombres d'onde de 2900 – 3600 cm^{-1} est lié aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles (O–H). De plus, un pic centré mineur à 1402.15 cm^{-1} pourrait être lié à l'existence de composants carboxyliques. Le pic centré à 1635.52 cm^{-1} a été attribué au groupe amide, lié aux protéines contenues dans l'Aloe Vera. La valeur moyenne du pH de l'Aloe Vera est d'environ 5, indiquant une solution acide.

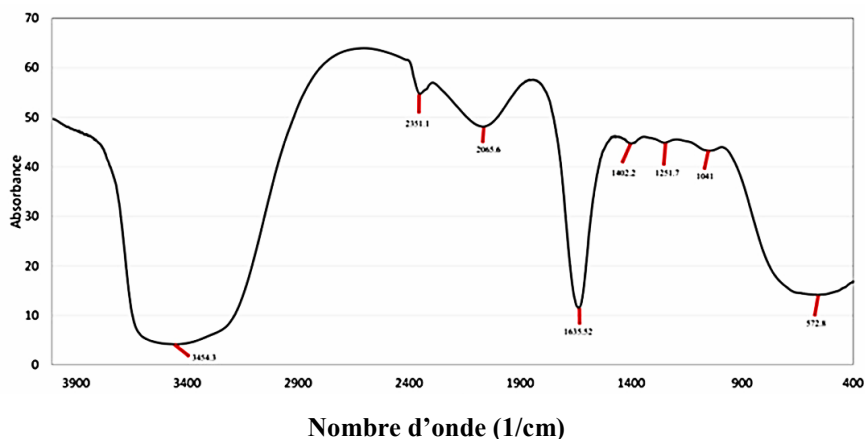


Figure V.7 : Spectre IRTF de l'Aloe Vera.

Le spectre IRTF de glycérol est présenté sur la figure V.8. La vibration d'étirement O-H est observée à 3321.78 cm^{-1} , tandis qu'un pic important à 1740 cm^{-1} est dû à l'étirement C=O des esters présents dans le glycérol. Un pic est observé à 910 cm^{-1} attribué au groupement alcool O-H. Un pic à 3009 cm^{-1} pourrait être attribué au C=C présent dans la partie alkyle de la chaîne d'acide gras.

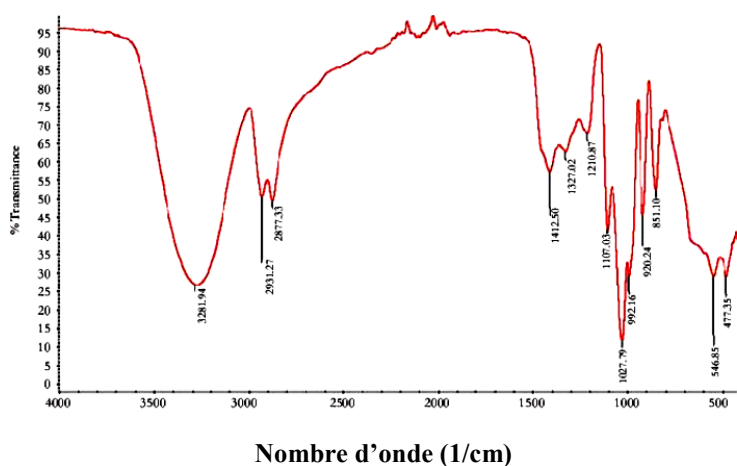


Figure V.8 : Spectre IRTF de glycérol.

La figure V.9 montre que l'allure des spectres présentant les hydrogels élaborés ressemble beaucoup plus au spectre de l'amidon. D'après l'analyse IRTF des composants entrant dans l'élaboration des hydrogels tels que l'amidon, l'Aloe Vera et le glycérol, on a confirmé la structure des hydrogels préparés comme suivant :

Le pic à 1653 cm^{-1} lié aux traces de l'eau absorbée dans les régions amorphes de l'amidon existe dans les hydrogels dont l'intensité est inférieure à celle de l'amidon,

Les pics entre $800 - 1000\text{ cm}^{-1}$ dans H3 correspondent à la déformation des liaisons C-O,

Les pics entre $1150 - 1500\text{ cm}^{-1}$ dans H3 correspondent à la déformation des liaisons CH₂ et C-O-C,

La bande de O-H dans les hydrogels est large ce qui explique l'insertion de glycérol et de l'Aloe Vera dans la composition des matériaux.

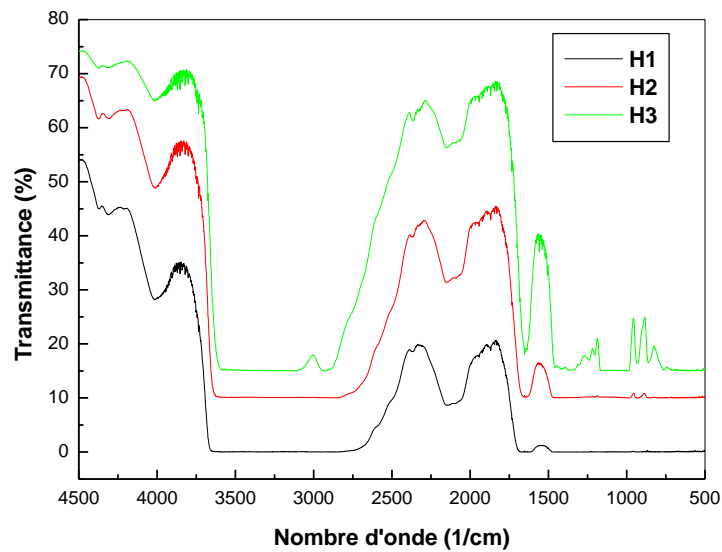


Figure V.9: Spectres IRTF des hydrogels.

V.5. Analyse par spectroscopie Ultra-violet Visible des adsorbants testés

Les spectres UV des hydrogels préparés, présentés sur la figure V.10, sont similaires. Il est nettement clair que ces biopolymères n'absorbent pas dans le spectre visible de la lumière. Cependant, on observe qu'ils absorbent dans l'ultraviolet (UV), principalement dans la gamme de 190-210 nm. Cette absorption peut être due aux liaisons chimiques présentes dans la structure de l'amidon, telle que la liaison glycosidique.

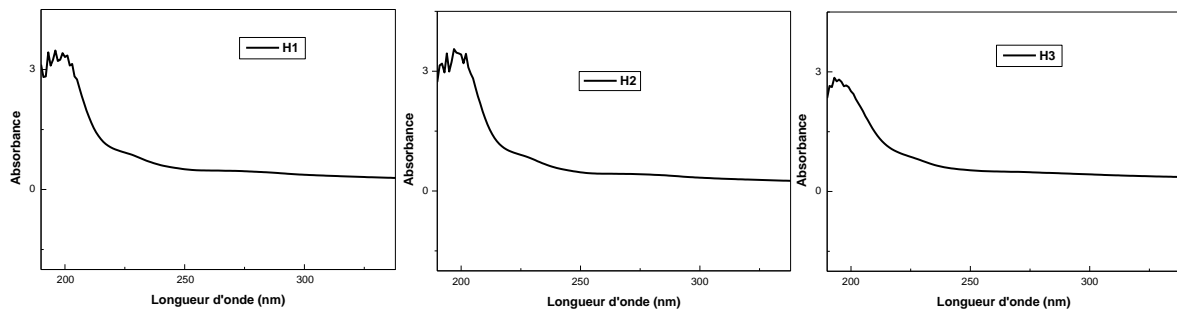


Figure IV.10 : Spectres UV des différents hydrogels testés.

Bibliographie:

[1] : B. Huang, , Liu, Y. and Li, B. et al., "Effect of Cu (II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by Fe₃O₄@ SiO₂-Chitosan/grapheme oxide nanocomposite", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 157, 2017, pp. 576-585.

[2] : S. N. A. N. Wong, Yac'cob, N. Ngadi et al., "From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, 2018, pp. 870-878.

Le travail réalisé dans ce mémoire a été axé sur le développement de protocoles, simple et reproductible, pour la préparation de biohydrogels. Cette étude a pour but d'évaluer l'efficacité de ces bio hydrogels pour l'adsorption d'un polluant organique en solution aqueuse, à savoir le bleu de méthylène, et de comparer leurs efficacités à celle d'un hydrogel en polyuréthane qui a été préparé dans une étude antérieure.

Les résultats obtenus ont mis en évidence que :

- Les hydrogels préparés (H1-H3) présentent des taux d'adsorptions respectivement égales à 44,6, 65 et 50 %. L'amélioration apportée dans le taux d'adsorption du colorant dans H2 peut être attribuée à une structure poreuse du matériau et à une bonne interaction entre les deux plastifiants (glycérine et aloe vera) incorporé dans l'amidon thermoplastique,
 - L'hydrogel élaboré en polyuréthane exhibe une structure semi cristalline et ne présente aucune élimination du colorant.
- Les méthodes d'analyses structurales de nos matériaux par spectroscopie FTIR et UV-Vis n'ont pas mis en évidence ni de modifications chimiques significatives ni l'apparition de nouvelles fonctions sur les spectres de matériaux étudiés,
- Les phénomènes d'adsorption sont régis par de multiples facteurs, parmi lesquels les forces électrostatiques. La charge électrique de la surface des particules du biosorbant dépend du pH initial de la solution. La valeur du $P_{H_{PCN}}$ obtenue des hydrogels (H1-H3) est dans le milieu neutre. Donc pour améliorer l'efficacité des adsorbants c'est mieux de travailler dans le milieu acide.

Ces résultats ouvrent la voie à des applications variées, de ces biohydrogels qui sont plus respectueux de l'environnement et plus facile à produire à partir de ressources renouvelables, notamment :

- Le traitement des eaux usées,
- La libération contrôlée de substances actives (engrais, médicaments),
- Et la fabrication d'emballages biodégradables pour les secteurs agroalimentaire et pharmaceutique.

Perspectives :

Pour approfondir cette étude et valoriser davantage ce type de matériaux, nous proposons les pistes suivantes :

- Etudier l'influence de différents paramètres de déroulement de l'adsorption tels que la variation dans le PH, la concentration initiale de la solution et la température sur la capacité et le rendement de l'élimination du colorant.

- Etudier l'effet de la variation des proportions des constituants sur les propriétés mécaniques et adsorbantes,
- Tester l'hydrogel sur d'autres polluants (métaux lourds, autres colorants, résidus pharmaceutiques...),
- Evaluer sa réutilisabilité après saturation,
- Et renforcer sa stabilité en l'associant à des biopolymères ou nanomatériaux tels que le chitosane ou les nanocristaux d'amidon.

Résumé

Cette étude explore des hydrogels d'amidon biodégradables, enrichis en glycérol et/ou en gel d'Aloe Vera, pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les hydrogels élaborés présentent des capacités efficaces d'adsorption de colorant allant jusqu'à 65 % durant 60 min pour H2. Les analyses infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) confirment l'intégrité des composants (groupes hydroxyles, liaisons C-O-C), tandis que les spectres UV-visible indiquent leur stabilité optique. Ainsi, ces biomatériaux offrent une alternative prometteuse pour le traitement de l'eau.

Mots clés : Adsorption, Amidon, Bleu de méthylène, Hydrogels, Poly uréthane.

Abstract

This study explores biodegradable starch-based hydrogels, enriched with glycerol and/or Aloe Vera gel, for the adsorption of methylene blue. The formulated hydrogels exhibit effective dye adsorption capacities of up to 65% within 60 minutes for H2. Fourier-transform infrared (FTIR) analyses confirm the integrity of the components (hydroxyl groups, C-O-C bonds), while UV-Visible spectra indicate their optical stability. Thus, these biomaterials offer a promising alternative for water treatment.

Key words: Adsorption, Starch, Methylene Blue, Hydrogels, Polyurethane.

ملخص

تستكشف هذه الدراسة الهلاميات المائية القابلة للتحلل الحيوي، والمُدعمة بالجلسرين و/أو جل الصبار، لامتصاص أزرق الميثيلين. تُظهر الهلاميات المائية المُصنَّعة قدرات امتصاص صبغية فعالة تصل إلى 65% خلال 60 دقيقة لـ H2. تؤكد تحليلات الأشعة تحت الحمراء بتقنية تحويل فورييه (FTIR) سلامة المكونات (مجموعات الهيدروكسيل، روابط C-O-C)، بينما تُشير أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية إلى ثباتها البصري. وبالتالي، تُقدم هذه المواد الحيوية بديلاً واعدًا لمعالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، النشا، أزرق الميثيلين، الهلاميات المائية، البولي يوريثان.